

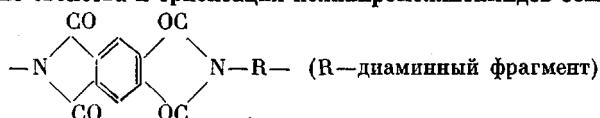
**ОРИЕНТАЦИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМОДОВ**

**Горяйнов Г. И., Кольцов А. И., Коржавин Л. Н.,
Прокопчук Н. Р., Баклагина Ю. Г.**

Сравнение молекулярной упорядоченности в полиимидах различного химического строения, сформованных и ориентированных в одинаковых условиях, в связи с механическими свойствами материалов представляется интересным с теоретической и практической точки зрения. В таблице приведены полученные нами данные для волокон из 13 полипирамеллитимидов — ароматических полиимидов с неизмененным диангидридным фрагментом, из которых пять были изучены ранее.

Получение волокон описано в работе [1]. Средний фактор ориентации полимерных цепей f_{cp} оценен методом ПМР [2, 3]: сопоставлением наблюдаемых зависимостей второго момента линии ПМР от угла между осью вытяжки волокна и магнитным полем спектрометра с зависимостями, рассчитанными для наиболее вероятных вытянутых конформаций

Механические свойства и ориентация полипирамеллитимидов общей формулы



Поли- мер, №	R	f_{cp}	f_{kp}	χ , %	σ , $\kappa\Gamma/\text{м}^2$	E, $\kappa\Gamma/\text{м}^2$	ε , %
1		[3] 0,76	0,88	38	50	8000	0,8
2		[3] 0,93	0,97	45	90	10 000	0,6
3		[3] 0,73	0,86	69	45	7000	0,7
4		0,90	0,97	66	165	13 000	1,6
5		[2] 0,60	0,94	23	65	1290	40,0
6		[2] 0,40	0,92	33	84	2300	6,0
7		0,40	0,94	18	39	1370	2,4
8		0,60	0,95	29	71	1400	8,0
9		0,30	0,95	46	90	1900	10,0
10		<0,2	—	—	22	420	57,0
11		<0,2	—	—	31	410	36,0
12		<0,2	—	—	23	440	40,0
13		<0,2	—	—	23	390	38,0

П р и м е ч а н и е. f_{cp} — средний фактор ориентации с погрешностью $\pm 0,1$ ($\pm 0,05$ для полимеров 1—3); f_{kp} — фактор ориентации кристаллитов ($\pm 0,05$); χ — степень кристалличности ($\pm 10\%$) (см. текст); σ — прочность, E — модуль упругости, ε — удлинение при разрыве (погрешность близка к $\pm 5\%$).

макромолекул. Межмолекулярный вклад во второй момент ($\sim 3 \text{ гс}^2$) предполагается изотропным [2, 3]. Рис. 1 дает представление о соответствии экспериментальных и расчетных угловых зависимостей второго момента некоторых волокон, а рис. 2 — об анизотропии спектра ПМР наиболее ориентированного волокна. В полимерах 10–13 (таблица) значительная анизотропия второго момента линий ПМР, предсказываемая расчетами, экспериментально не зафиксирована, что указывает на отсутствие существенной молекулярной ориентации. Фактор ориентации кристаллитов f_{kp} определен из рентгенограмм по азимутальной полуширине меридиальных рефлексов $00l$ с помощью уравнения Поляни по методике, описанной в [4]. Степень кристалличности χ рассчитана по формуле $\chi = (\rho - \rho_a) / (\rho_{kp} - \rho_a)$, где ρ — плотность образца, а ρ_{kp} и ρ_a — плотности кристаллической и аморфной фаз полимера [5]. Механические характеристики измерены по стандартной методике.

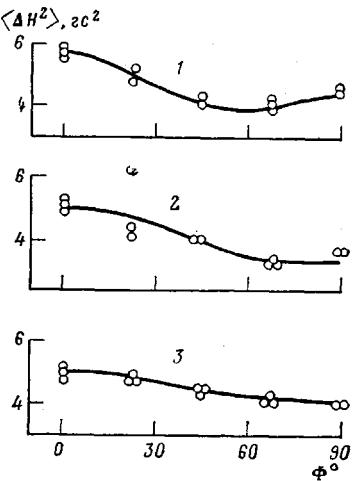


Рис. 1

Рис. 1. Экспериментальные зависимости второго момента сигнала ПМР полимеров: 7 (1), 8 (2), 9 (3) (см. таблицу) от угла между осью волокна и магнитным полем при -196° . Сплошные линии — зависимости, рассчитанные для $f_{cp}=0,4$ (1); 0,6 (2); 0,3 (3)

Рис. 2. Спектры ПМР полимера 4 (таблица) при -196° и углах между осью волокна и магнитным полем 0° (1) и 45° (2)

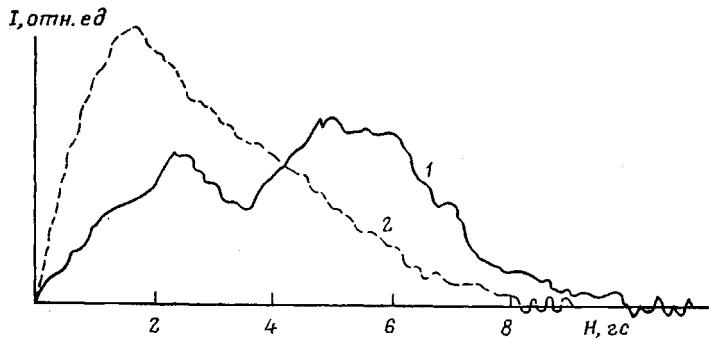


Рис. 2

ской и аморфной фаз полимера [5]. Механические характеристики измерены по стандартной методике.

Анализ данных таблицы позволяет сделать следующие заключения. 1. Во всех случаях $f_{cp} < f_{kp}$, а степень кристалличности χ далека от 100%, что указывает на наличие в исследуемых волокнах областей с разной степенью упорядоченности. 2. В отличие от полимеров 1–4 с жесткими стержневидными цепями, где $f_{cp} \approx f_{kp}$, полимерам 5–9 с гибкими диаминными фрагментами свойственны относительно низкие величины f_{cp} (0,3–0,6), свидетельствующие о конформационном полиморфизме и незначительной ориентации цепей в менее ориентированных областях. Эти полимеры характеризуются также более низкими значениями χ . 3. В полимерах 10–13, имеющих по рентгеновским данным неупорядоченную структуру, сред-

ная ориентация цепей незначительна. Видимо, кристаллизация в процессе термической имидизации является необходимым условием сохранения высокой ориентации макромолекул, задаваемой в процессе формования волокон из форполимера — полиамидокислоты. 4. Волокна с упорядоченной структурой сильно различаются по механическим свойствам. Модуль упругости волокон из полимеров 1—4* со стержневидными цепями в 5—10 раз выше, чем волокон на основе полимеров 5—9 с сильными изгибами цепей, и в 20 раз выше, чем волокон из полимеров 10—13 с неупорядоченной структурой.

Полученные результаты устанавливают связь ориентации и механических свойств полипиromеллитимидов с химическим строением диаминного фрагмента.

Институт высокомолекулярных
составов АН СССР

Поступила в редакцию
6 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Р. Прокопчук, Кандидатская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1976.
2. А. И. Кольцов, Ю. Г. Баклагина, Б. М. Гинзбург, Л. Н. Коржавин, М. М. Котон, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, J. Polymer Sci., C 42, 867, 1973.
3. Ю. Г. Баклагина, Г. И. Горяйнов, Н. В. Ефанова, А. И. Кольцов, Л. Н. Коржавин, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, Н. Р. Прокопчук, Высокомолек. соед., A18, 1298, 1976.
4. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972.
5. М. И. Бессонов, В. Е. Смирнова, Высокомолек. соед., B13, 352, 1971.

УДК 541.64:532.77

ПРОТОНИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Грибанов А. В., Кольцов А. И.

Среди ароматических полииамидов, способных к образованию жидкокристаллических растворов, наиболее исследованными являются поли-*p*-бензамид (ПБА) и поли-*p*-фенилентерефталамид (ПФТА) [1]. Волокна, получаемые из жидкокристаллических растворов этих полимеров, в отличие от полученных из изотропных растворов, обладают лучшими механическими характеристиками, что связано с высокой ориентацией молекул полимера в процессе получения волокон. Для жидкокристаллических растворов данных полимеров справедливы многие из общих для лиотропных полимерных систем закономерности. Особенностью этих полимеров является то, что они в достаточной степени растворимы и образуют жидкий кристалл в ограниченном ряду растворителей. (Для ПФТА только H_2SO_4 .) При исследовании различными методами растворов ПБА и ПФТА в H_2SO_4 большое внимание уделяется определению жесткости полимерной цепи: персистентная длина для ПФТА оценивается в $175 \pm 25 \text{ \AA}$ и для ПБА в $500 \pm 100 \text{ \AA}$ [2—4]. Несомненно, что данные о структуре полимера в растворе, его жесткости и взаимодействии с растворителем важны для понимания природы жидкокристаллического состояния полимеров. В работе [5] по аномальной концентрационной зависимости вязкости системы полииамид — кислота, по действию на вязкость добавления LiCl делается вывод о полизелектролитном эффекте в области низкой концентрации и

* В нашей статье [3] приведены заниженные значения модуля упругости для полимеров 1—3.