

УДК 541.64:539.3

**ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ**

*Галь А.Э., Лексовская Н.П., Богдан С.Д., Гугель И.С.,
Стрелец Б.Х., Лексовский А.М., Перепелкин К.Е.*

Изучено влияние межмолекулярного взаимодействия на параметры уравнения долговечности σ , U_0 и γ жесткоцепных полигетероариленов. Показано, что энергия активации разрушения существенно зависит от изменения силы межмолекулярного взаимодействия, т. е. является интегральной характеристикой многоступенчатости процесса разрушения. U_0 — функция энергии химических связей и энергии межмолекулярных взаимодействий.

В последнее время в промышленности все более широкое применение получают волокна, полученные на основе гетероцепных ароматических полимеров, таких как ароматические *n*-полиамиды, полиамидогидразиды и другие [1—3]. Эти полимеры отличаются от широко используемых традиционных полимеров повышенной жесткостью молекулярных цепей [4]. Различие в химической структуре гетероцепных и жесткоцепных полимеров влечет за собой и различие их физико-химических свойств. Так, например, жесткоцепные полимеры обладают повышенными значениями температур плавления, энергий термодеструкции, а также повышенными прочностными характеристиками в ориентированном состоянии.

В настоящей работе речь идет о некоторых особенностях поведения жесткоцепных полимеров под нагрузкой. Как известно, механическое разрушение полимеров можно считать кинетическим процессом [5], который в интегральном виде описывается формулой Журкова

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT}, \quad (1)$$

где прочностные характеристики определяются в основном двумя параметрами: энергией активации процесса разрушения U_0 , величина которой определяется энергией химической связи, и структурно-чувствительным коэффициентом γ , величина которого определяется конфигурацией цепей и надмолекулярной организацией, зависящей от межмолекулярных взаимодействий.

Как видно из таблицы, средние разрывные прочности ориентированных структур из жесткоцепных полимеров намного превышают прочности гетероцепных, в то время как энергии активации U_0 различаются не очень сильно. Так, например, поликарбонат (ПКА) имеет энергию активации $U_0 = 45$ ккал/моль, сравнимую по величине с U_0 для жесткоцепных полимеров, а прочность ПКА сравнительно невысока. Уже из одного такого сопоставления видно, что не только энергией активации определяется прочность полимеров, а, очевидно, важную роль играют особенности их структуры, в том числе межмолекулярные взаимодействия. Поэтому вызывает определенный интерес исследование изменения прочностных характеристи-

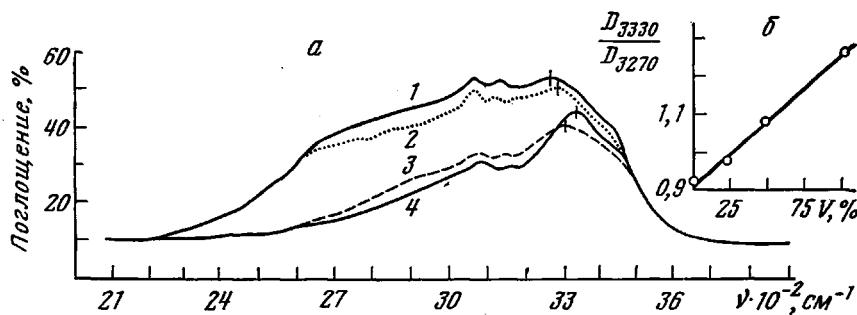


Рис. 1. а – ИК-спектры полигетероариленов с разной степенью замещения: 1 – ПГА-0, 2 – ПГА-25, 3 – ПГА-50, 4 – ПГА-100; $d=5$ (1, 2) и 4 мкм (3, 4); б – соотношение оптических плотностей полос при 3330 и 3270 см^{-1} от процента замещения NH-группы на кислород в имидазольном кольце V

стик полимеров с изменением межмолекулярных взаимодействий. Подобные исследования были проведены на гибкоцепных полимерах Журковым и Абасовым [6]. Они изменили межмолекулярные взаимодействия путем пластификации полимеров и установили, что с их изменением меняется структурно-чувствительный коэффициент γ , а энергия активации U_0 остается практически постоянной. На основании этого был сделан вывод, что энергия активации процесса разрушения является прежде всего функцией энергии химических связей. В более поздней работе Мальчевского, Регеля и др. [7] показано, что большие степени пластификации все же приводят к ощутимым изменениям величины U_0 . Работы [6, 7] были проведены на гибкоцепных полимерах, что же касается влияния пластификации на параметры U_0 и γ жесткоцепных полимеров, то в литературе отсутствуют какие-либо данные по этому вопросу.

Между тем для изучения изменения прочностных характеристик с изменением межмолекулярных взаимодействий жесткоцепные полимеры являются очень интересными объектами и обладают более широким спектром межмолекулярных взаимодействий, чем гибкоцепные. Так, если для гибкоцепных полимеров можно назвать только два основных вида межмолекулярных взаимодействий – вандерваальсовые взаимодействия с энер-

Значения параметров σ , U_0 и γ , определяющих долговечность различных полимеров

Полимер	σ , кг/мм ²	U_0 , ккал/моль	γ , ккал·мм ² /моль·кг	Литература
Полиэтилен	60	26	0,19	[5]
Полипропилен	80	29	0,42	[5]
Поливинилхлорид	50	35	0,75	[5]
Гидратцеллюлоза	50	34	0,85	[5]
Полиэтилентерефталат	90	35	0,35	[5]
ПКА	100	45	0,29	[5]
Полиимид-ПМ	100	46	0,38	[14]
Поли- <i>n</i> -бензамид	200	45	0,38	[10]
Поли- <i>n</i> -фенилентерефталамид	250	45	0,30	[10]
ПГА-0	370	61 ± 3	$0,11\pm 0,01$	
ПГА-25	350	59 ± 4	$0,12\pm 0,01$	
ПГА-50	300	61 ± 4	$0,14\pm 0,02$	
ПГА-60	280	60 ± 3	$0,15\pm 0,02$	
ПГА-75	180	51 ± 3	$0,19\pm 0,02$	
ПГА-100	140	50 ± 3	$0,23\pm 0,03$	
ПГА-0 _{пл}	100	40 ± 3	$0,22\pm 0,03$	
ПГА-ПМ	70	43 ± 3	$0,34\pm 0,03$	

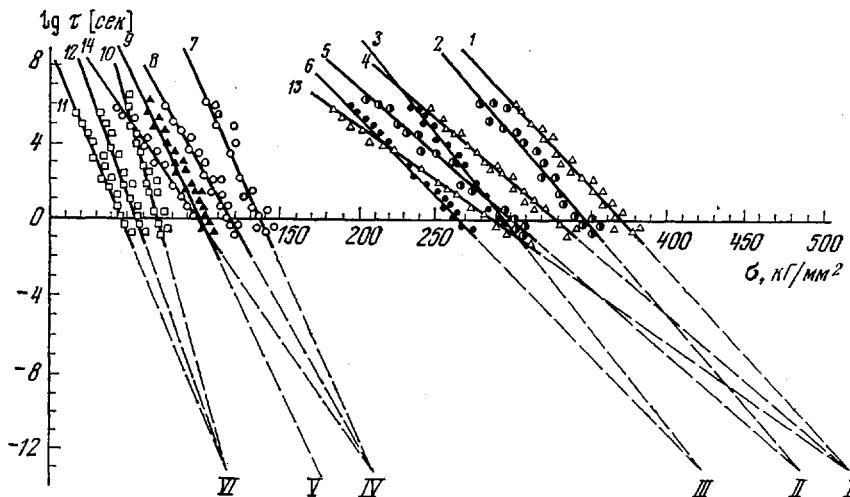
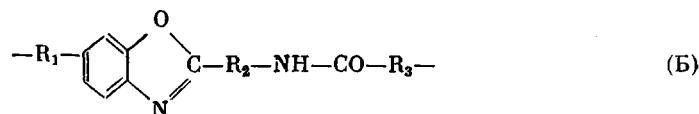
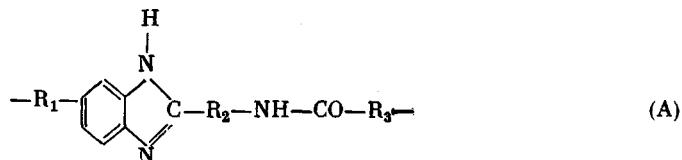


Рис. 2. Температурно-силовые зависимости долговечности полигетероариленов с разной степенью замещения:

1 — ПГА-0, 2 — ПГА-25, 3 — ПГА-50, 4 — ПГА-100, 5 — ПГА-0_{пл}; 6 — ПГА-пм; Т, °С: 1—3, 7, 9, 10 — 20; 4—6, 8, 12 — 100; 11 — 150, 13 — 180, 14 — 185

гий ~1 ккал/моль и водородные связи с энергией 3—10 ккал/моль, то в жесткоцепных наряду с этими взаимодействиями присутствуют еще и донорно-акцепторные взаимодействия с энергией 15—20 ккал/моль [8]. В последнее время в литературе обсуждается вопрос о наличии в жесткоцепных полимерах более сильных взаимодействий за счет интермолекулярного перекрывания π-электронных орбит гетероциклических и бензольных колец; в этом случае энергия взаимодействия может достигать значений, близких к энергии химических связей [9, 10].

В настоящей работе объектом изучения влияния межмолекулярных взаимодействий на прочностные характеристики явился ряд жесткоцепных полигетероариленов (ПГА), содержащих бензимидазольные и бензоксазольные звенья вида



Межмолекулярные взаимодействия изменились путем замены активной в донорно-акцепторном взаимодействии NH-группы атомов на неактивный в этом взаимодействии кислород, а также путем пластификации и термообработки. В результате перехода от структуры (А) к (Б) исчезает наиболее сильное донорно-акцепторное взаимодействие между гетероциклами, и сегменты макромолекул получают некоторую свободу колебаний, что подтверждается данными из ИК-спектров — появлением новой полосы поглощения (1060 см^{-1}) в области скелетных колебаний. Результатом таких сегментных колебаний является увеличение межмолекулярных расстояний, что подтверждается уменьшением энергии водородных связей, за которым следили методом ИК-спектроскопии по сдвигу максимума полосы поглощения NH-валентных колебаний в сторону больших волновых чисел (рис. 1).

Были синтезированы полимеры, где содержание звеньев каждого из двух вышеуказанных типов (А) и (Б) варьировалось от 0 до 100% (соответственно ПГА-0, ПГА-25 и т. д.), а также сополимер ПГА-пм, где *n*-фениленовый радикал R_3 был заменен на *m*-фениленовый. Была также приготовлена серия образцов ПГА-0_{пл} – незамещенный полигетероариле, пластифицированный диметилацетамидом.

ИК-спектры пленок и волокон регистрировали на спектрофотометре UR-20. Исследования температурно-силовой зависимости долговечности полимеров производили на рычажных установках, описанных в работе [5]. Полимеры испытывали в виде нитей, содержащих 40 моноволокон, каждое диаметром 15 мкм. Площадь сечения нити и диаметр моноволокон в них определяли путем измерений под микроскопом или путем взвешивания участка нити определенной длины (плотность волокон определяли в термоградиентной трубке).

Обработку опытных данных температурно-силовой зависимости долговечности полимеров производили в соответствии с рекомендациями, изложенными в работе [5].

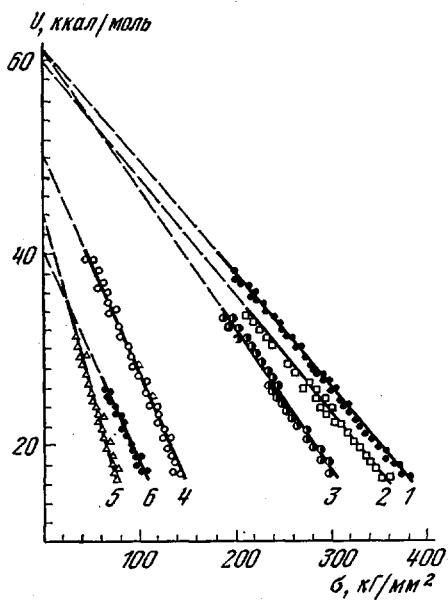


Рис. 3. Силовые зависимости энергии активации разрушения полигетероариленов с разной степенью замещения:

1 – ПГА-0, 2 – ПГА-25, 3 – ПГА-50, 4 – ПГА-100, 5 – ПГА-пм, 6 – ПГА-0_{пл}.

ходящихся в имидазольном кольце, водород которой вступает в донорно-акцепторное взаимодействие между имидазольными кольцами с энергией 15–20 ккал/моль, сдвигается в еще более низкочастотную область $\sim 3100 \text{ см}^{-1}$. К сожалению, в этой области спектра лежат полосы поглощения CH -валентных колебаний бензольных колец, которые накладываются на полосу валентных колебаний связанных имидазольных колец, что затрудняет интерпретацию спектра. Наличие донорно-акцепторных взаимодействий способствует уплотнению молекул, т. е. сокращению межмолекулярных расстояний, которое влечет за собой некоторое увеличение энергии водородной связи [12].

Как видно из рис. 1, по мере выключения донорно-акцепторных взаимодействий при замещении NH -групп имидазольного кольца на кислород происходит падение интенсивности полосы поглощения в области 3100 см^{-1} и сдвигается максимум полосы поглощения в область 3300 см^{-1} , что подтверждает уменьшение энергии водородной связи и увеличение межмолекулярных расстояний. Последнее подтверждается линейной зависимостью отношения оптических плотностей $3270/3330 \text{ см}^{-1}$ от процента замещения (рис. 1, б).

Итак, факт сдвига полосы поглощения валентных колебаний групп имидазольного кольца в область 3100 см^{-1} свидетельствует о наличии донорно-акцепторных взаимодействий, а незначительный сдвиг максимума полосы

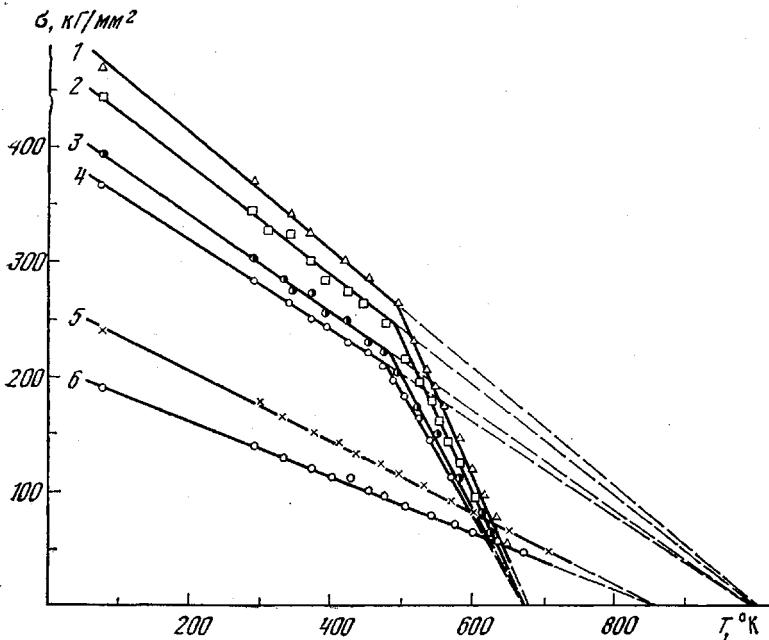


Рис. 4. Температурные зависимости прочности полигетероариленов с разной степенью замещения:

1 — ПГА-0, 2 — ПГА-25, 3 — ПГА-50, 4 — ПГА-60, 5 — ПГА-75, 6 — ПГА-100

поглощения валентных колебаний NH-групп атомов амидной группировки — об увеличении межмолекулярных расстояний. Из этого следует, что с увеличением процента замещения NH-групп атомов имидазольного кольца на кислород происходит уменьшение силы межмолекулярных взаимодействий.

Температурно-силовая зависимость прочности. После установления факта влияния замещения в имидазольном цикле на межмолекулярное взаимодействие были проведены опыты с целью выяснения влияния этого замещения на способность полимеров выдерживать механические нагрузки. По известной методике [5, 13] определяли температурную зависимость прочности и температурно-силовую зависимость долговечности полимеров. Как видно из рис. 2, графики $\lg \tau(\sigma, T)$ линейны, сходятся в области $\lg \tau = -13$, а в координатах $\lg \tau - 1/T$ имеют несмещенные полюса. Это значит, что закономерности разрушения этих полимеров удовлетворительно описываются формулой Журкова (1) для долговечности. По данным температурно-силовых зависимостей были построены графики зависимости энергии активации процесса разрушения U от напряжения σ (рис. 3), по которым экстраполяцией $U(\sigma)$ к значению $\sigma \rightarrow 0$ были определены величины U_0 и γ . Погрешность определения энергии активации U_0 при коэффициенте доверительной вероятности 0,8 не превышала ± 4 ккал/моль для всей серии полимеров (таблица), погрешность для γ не превышала $\pm 0,03$ ккал·мм²/моль·кг. Формулу (1) можно представить в виде

$$\sigma = \frac{1}{\gamma} \left(U_0 - 2,3 RT \lg \frac{\tau}{\tau_0} \right),$$

откуда видно, что прочность есть линейная функция температуры; изменив зависимость прочности от температуры, можно определить параметры уравнения U_0 и γ .

На рис. 4 приведены температурные зависимости прочности для ПГА-0, ПГА-25, ПГА-50, ПГА-60, ПГА-75 и ПГА-100, каждая точка на графике есть среднее из десяти измерений. Наличие излома на температурной зависимости прочности ПГА свидетельствует о том, что при температурах выше 200° в полимере происходят структурные изменения, вероятно, из-за разрыва сильных межмолекулярных связей. Интересно отметить, что при увеличении процента замещения NH-атомов имидазольного цикла на кислород излом на линейной зависимости прочности от температуры сохраняется у ПГА-25, ПГА-50, ПГА-60, на прямых ПГА-75 и ПГА-100 излома нет.

Как видно из таблицы и рис. 5, величина энергии активации разрушения U_0 в первом приближении скачкообразно меняется от 61 ккал/моль для ПГА-0 до 50 ккал/моль для ПГА-100, а в случае ПГА-pm и ПГА-_{0,11} до 40 ккал/моль. Эксперимент показывает, что небольшое уменьшение межмолекулярного взаимодействия приводит лишь к незначительному изменению σ и коэффициента γ . Более существенное уменьшение межмолекулярного взаимодействия приводит как к изменению коэффициента γ , так и величины U_0 .



Рис. 5. Зависимость энергии активации разрушения от степени замещения полигетероариленов

менение структуры макромолекул, происходит либо изменение места разрыва (химической связи), либо упаковка молекул столь плотна, что становится возможным интермолекулярное перекрывание π -электронных орбит, которое дает несколько завышенное по сравнению с другими полимерами значение U_0 . При нарушении такого сопряжения получаются значения U_0 , соответствующие энергиям активации простых связей. Это свидетельствует о том, что для жесткоцепных полимеров величина U_0 является интегральной величиной, характеризующей многоступенчатость процесса разрушения, т. е. энергия активации является не только функцией энергии химических связей, но и функцией энергии межмолекулярных взаимодействий.

Ленинградский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна

Поступила в редакцию
2 VIII 1978

ЛИТЕРАТУРА

- Г. И. Кудрявцев, Т. И. Штейн, Химич. волокна, 1978, № 2, 5.
- А. Т. Серков, В. М. Соколовский, В. Б. Глазунов, В. Г. Бова, А. П. Шевляков, Г. А. Рудова, Препринт 2-го Международного симпозиума по химическим волокнам, т. 4, Калинин, 1977, стр. 26.
- Заявка Франции 2277869.
- В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A19, 2171, 1977.
- В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974, стр. 560.
- С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 450, 1961.
- В. А. Мальцевский, В. Р. Регель, В. Н. Железнов, М. Г. Фальковский, Механика полимеров, 1973, 355.
- Сб. Спектрохимия внутри- и межмолекулярных взаимодействий, под ред. Н. Г. Бахшиева, ЛГУ, 1975, вып. 1, стр. 61.
- А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A13, 2429, 1971.
- А. В. Савицкий, Л. П. Зосин, Л. Е. Утевский, В. Д. Калмыкова, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., B16, 247, 1974.
- К. Наканиси, ИК-спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965, стр. 216.
- Дж. Пиментал, О. Мак-Келлан, Водородная связь, «Мир», 1964, стр. 462.

13. A. B. Савицкий, Л. П. Зосин, В. А. Мальчевский, Т. Н. Санфирова, Высокомолек. соед., А16, 2130, 1974.
14. В. Р. Регель, В. П. Тамуж, Механика полимеров, 1977, 458.
15. А. В. Савицкий, Б. Я. Левин, И. А. Горшкова, Л. Е. Утесский, Л. П. Зосин, Высокомолек. соед., Б16, 810, 1974.

EFFECT OF INTERMOLECULAR INTERACTION
ON STRENGTH CHARACTERISTICS OF POLYHETEROARYLENES

*Gal' A. E., Leksovskaya N. P.; Vogman S. D., Gugel I. S.,
Strelets B. Kh., Lexovskii A. M., Perepelkin K. E.*

Summary

For rigid-chain polyheteroarylenes the effect of intermolecular interaction on the parameters σ , U_0 and γ containing in the durability equation was studied. It was shown that the activation energy of fracture sufficiently depends on the variation of intermolecular interaction, i. e. it is the integral characteristic of the multistage process of fracturing. U_0 is a function depending upon the energy of chemical bonds and on the energy of intermolecular interactions.
