

ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ, СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА

Доненов Б. К., Коржавин Л. Н., Жубанов Б. А.,
Бойко Г. И., Умерзакова М. Б.

Прочностные и упругие свойства полиимидов связаны с особенностями их химического и конформационного строения. На примере ароматических ПИ было показано, что при переходе от полимеров с вытянутыми конформациями к полимерам с сильными изгибами цепи прочностные и упругие свойства ПИ понижаются с увеличением степени изогнутости конформации [1].

Представляло интерес выяснить, в какой мере замена ароматического ангидридного фрагмента на алициклический в регулярно повторяющемся фрагменте цепи скажется на конформационном строении макромолекулы и способности алициклического полииимида (АПИ) к образованию упорядоченных структур в процессе ориентационных вытяжек.

Объектами исследования служили пленки и волокна, полученные на основе АПИ, для синтеза которого использовали диангидрид трициклогексентетракарбоновой кислоты и диаминодифенилоксид [2].

Пленки и волокна получали из раствора АПИ в *м*-крезоле. После вакуумной сушки при комнатной температуре волокна подвергали ориентационной вытяжке в ~2 раза на воздухе на термоградиентном «утюге» при температуре, превышающей температуру стеклования T_c АПИ на 10–20° [3]. T_c определяли в соответствии с рекомендациями работы [4] по пересечению касательных к двум ветвям термомеханических кривых. Механические характеристики волокон и пленок определяли на установке УМИВ-3 при 293 К, базовой длине образца 0,15 м и скорости растяжения 0,3 м/с. Модуль Юнга оценивали по начальному участку кривой нагрузка – деформация при растяжении образца на 1% (в области упругих гуковских деформаций). Приводимые ниже значения предела прочности σ , относительного удлинения при разрыве ε и модуля Юнга E – являются средними арифметическими из 10 измерений.

Дифрактограммы и рентгенограммы образцов получали на СиK α -излучении, фильтрованном на никеле, на аппаратах ДРОН-2 и при использовании камеры РКБ-86А.

Конформационное строение молекул АПИ было оценено, исходя из средних размеров фрагментов регулярно повторяющегося элемента цепи. При расчетах использовали значения величин длин связей и валентных углов, заимствованные из работ [5–7].

Для количественной оценки степени изогнутости конформации АПИ использовали параметр K_{ii} , предложенный в работе [8]

$$K_{ii} = \frac{L_k - C}{C} \cdot 100,$$

где L_k – контурная длина предельно вытянутого фрагмента цепи в пределах периода идентичности; C – период идентичности.

В таблице представлены значения механических свойств пленок и волокон, а также некоторые их структурные параметры. Как видно, для волокон и пленок сравниваемых АПИ существенных различий механических свойств не наблюдается. Следует, однако, отметить, что упруго-прочностные свойства ориентированных волокон в 3–4 раза выше, чем характеристики аналогичных изотропных пленок.

Ранее было показано [9], что упорядоченная структура ароматических ПИ возникает либо в процессе твердофазной термической циклодегидратации полiamидокислоты, либо при комплексном воздействии температурно-силового поля в процессе термовытяжки ПИ пленок и волокон. Можно было ожидать, что при термовытяжке АПИ в волокнах и пленках также будет возникать упорядоченная структура. Однако несмотря на значительное улучшение механических свойств в волокнах на основе АПИ при

**Структура и механические свойства пленок и волокон АПИ
и ароматического (ПМ) полимидов**

Полимид	Строение химического звена	$\sigma_{\text{МПа}}$	$E_{\text{МПа}}$	$\frac{\omega}{\omega_0}$	$C, \text{ \AA}$	$K_{\text{II'}}$	Структура
АПИ		140 750	— 13,5	25 10	30,2— 35	11,48— 33,04	Мезоморфная
ПИ ПМ		200 650	3,5 12,9	40 10	32	19,6	Кристаллическая

Примечание. В числителе для пленки, в знаменателе — для волокна.

термовытяжке высокоориентированной упорядоченной структуры не возникает.

На рентгенограмме изотропной пленки АПИ (рис. 2) наблюдается слабое диффузное кольцо в области $2\theta=5-6^\circ$ и более интенсивное диффузное кольцо в области больших углов ($2\theta=14-18^\circ$). На дифракционной

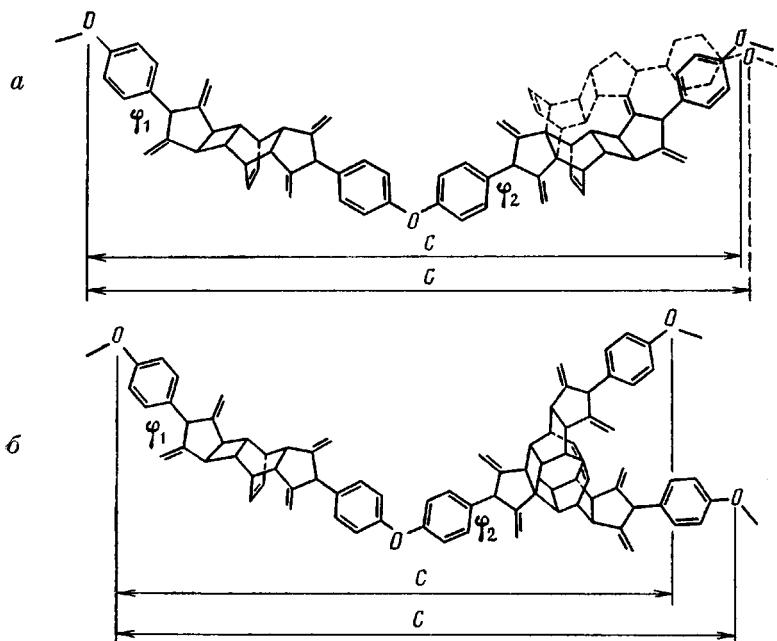


Рис. 1. Предполагаемые *цис*- и *транс*-конформации полимерной цепи АПИ: *a* — присоединение «голова к хвосту», *b* — присоединение «голова к голове»

картине волокна перераспределяется интенсивность первого кольца в область меридиана, а второго ($2\theta=5-6^\circ$) — в область экватора. Такое изменение свидетельствует об организации некоторой части макромолекул в направлении оси вытяжки при сохранении азимутально-разупорядоченного расположения ее отдельных фрагментов относительно друг друга.

Исходя из дифракционных картин пленок и волокон АПИ, можно связать малоугловой меридиональный рефлекс с длиной регулярно повторяю-

щегося фрагмента цепи и установить, что период идентичности равен $32,5 \pm 0,5$ Å. Так как период идентичности изотропной пленки и волокна остается неизменным, можно предположить, что и в изотропной пленке реализуется наиболее вытянутая конформация цепи. Попытка произвести ориентационную вытяжку пленки АПИ на термоградиентном «утюге» привело к незначительному увеличению ее размера в направлении оси вытяжки, однако зафиксировать рентгенографически эффект изменения структуры не удалось.

На основании анализа дифракционных картин и модельного конформационного построения молекул можно предположить, что особенностью строения АПИ является наличие большого количества различных вытянутых зигзагообразных конформаций ($30,2 < C_{\text{теор}} < 35$ Å) (рис. 1). Это обусловлено не только пространственным несимметричным ангидридным фрагментом цепи и конформационной неоднородностью из-за углов внутреннего вращения φ_1 и φ_2 , но и нерегулярным строением самой макроцепи вследствие ее разнозвездности.

Как известно, наличие ряда близких по энергиям вытянутых конформаций приводит к размытию рефлексов, связанных с периодом идентичности на рентгенограмме, и к бедности дифракционной картины, если периоды C довольно разнообразны (10–12). Однако взаимная упаковка таких цепей может быть стабильной. И в этом случае образующуюся структуру можно считать промежуточной на пути к кристаллической, представляющей собой непрерывную однофазную систему параллельно расположенных вытянутых макромолекул. Подобная же структура, возникающая от ориентированных ароматических ПИ, содержащих в ангидридном фрагменте регулярно повторяющегося фрагмента цепи мостиковые группы получила название мезоморфной структуры, и она остается устойчивой на протяжении многих лет [13].

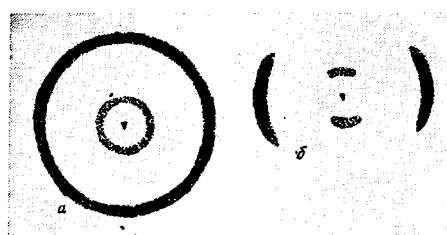


Рис. 2. Схема рентгенограммы АПИ:
а – изотропная пленка, б – термово-
тянутое волокно

структуру можно считать промежуточной на пути к кристаллической, представляющей собой непрерывную однофазную систему параллельно расположенных вытянутых макромолекул. Подобная же структура, возникающая от ориентированных ароматических ПИ, содержащих в ангидридном фрагменте регулярно повторяющегося фрагмента цепи мостиковые группы получила название мезоморфной структуры, и она остается устойчивой на протяжении многих лет [13].

В отличие от волокон на основе ароматического ПИ, где наблюдаются четкие меридиональные рефлексы, на рентгенограммах ориентированных волокон АПИ интенсивность меридиональных рефлексов очень низка по сравнению с интенсивностью большеуглового рефлекса в экваториальной области, отражающей межмолекулярную упаковку смежных цепей. Это можно объяснить тем, что наличие в регулярно повторяющемся звене алициклического ангидридного фермента, обладающего очень низкой симметрией, приводит к большой конформационной неупорядоченности цепей. Именно конформационной неупорядоченностью макромолекул можно объяснить неспособность АПИ образовывать трехмерные упорядоченные структуры. По всей видимости, реализацией энергетически стабильной структуры можно объяснить достаточно хороший комплекс механических свойств ориентированных волокон на основе АПИ.

В заключение авторы выражают благодарность Ю. Г. Баклагиной за полезную дискуссию по результатам работы.

ЛИТЕРАТУРА

- Бессонов М. Н., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимида – новый класс термостойких полимеров. Л., 1983. 328 с.
- Жубанов Б. А., Архипова И. А., Алмабеков О. А. Новые термостойкие гетероциклические полимеры. Алма-Ата, 1979. 250 с.
- Журков С. Н., Левин Б. Я., Савицкий А. В. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 186. № 1. С. 132.
- Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.

5. Магомедова Н. С., Нейгауз М. Г., Заводник В. Е., Бельский В. К. // Кристаллография. 1981. Т. 26. № 4. С. 841.
6. Магомедова Н. С., Гинзбург С. Л., Новаковская Л. А., Звонкова З. В. // Кристаллография. 1978. Т. 23. № 3. С. 511.
7. Filippini G., Induni G., Simonetta M. // Acta crystallogr. 1973. V. 29. № 11. P. 2471.
8. Коржавин Л. Н., Баклагина Ю. Г., Сидорович А. В., Бирштейн Т. М., Котон М. М. // Препринты II Междунар. симпос. по химическим волокнам. Калинин, 1977. С. 117.
9. Прокопчук Н. Р., Баклагина Ю. Г., Коржавин Л. Н., Сидорович А. В., Котон М. М. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1126.
10. Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. Блюмштейна А. М. М., 1981. С. 352.
11. Wunderlich B., Grebowicz I. // Polymer Preprints. 1983. V. 24. № 2. P. 290.
12. Bohn C. R., Schaeffgen Y. R., Statton W. O. // J. Polymer Sci. 1961. V. 55. № 162. P. 531.
13. Милевская И. С., Баклагина Ю. Г., Сидорович А. В., Коржавин Л. Н., Лукашева Н. В. // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 3. С. 42.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
15.VIII.1986

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ И ТОЛЩИНУ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ПЛЕНОК ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Сайдов Г. В.

Многие особенности деформации полимерных материалов все еще остаются недостаточно изученными. В частности, в литературе практически отсутствуют количественные данные, позволяющие судить о влиянии деформации на структуру внешних (поверхностных) слоев полимерных пленок. С учетом этого обстоятельства в нашей работе предпринята попытка оценить параметры упорядоченности S макромолекул в объеме и поверхностном слое одноосно ориентированных пленок ПТФЭ и определить на их основе характер зависимости $l^{nc}(L)$, где l^{nc} — эффективная толщина поверхностного слоя, L — степень вытяжки пленки.

Экспериментальная часть работы состояла в измерении спектров отражения $R(v)$ и пропускания $T(v)$ пленок ПТФЭ с плотностью 2,22 г/см³. Толщина исходных (неориентированных) образцов составляла 50 мкм. Растижение пленок проводили при комнатной температуре. Начальные и конечные (после вытяжки и релаксации в течение 24 ч) размеры пленок контролировали.

Измерение спектров отражения $R(v)$ проводили методом жидкостной ИК-спектроскопии НПВО [1, 2]. Образцы размещали таким образом, чтобы ось вытяжки была параллельна или перпендикулярна электрическому вектору E падающей световой волны. В соответствии с положением пленки регистрировали либо спектры $R_{\perp}(v)$, либо спектры $R_{\parallel}(v)$. На основе этих спектров по уравнениям Френеля с использованием дисперсионных соотношений Крамерса — Кронига рассчитывали спектры бугеровских коэффициентов поглощения $a_{\perp}(v)$ и $a_{\parallel}(v)$. Расчет проводили на микро-ЭВМ по программам, представленным в работе [3].

Измерение ИК-спектров пропускания $T(v)$ пленок ПТФЭ проводили в области 1400–1500 см⁻¹. Коэффициенты поглощения $a_{\perp}(v)$ и $a_{\parallel}(v)$ вычислялись по формуле Бугера на основе экспериментальных данных, полученных для «пакета» пленок одипаковой толщины [4]. Регистрация спектров $R(v)$ и $T(v)$ осуществлялась на приборе UR-20 в естественном и s -поляризованном свете. В качестве поляризаторов применялись пленки-реплики, которые размещали в обоих каналах спектрофотометра непосредственно перед образцами.

Параметры упорядоченности S рассчитывали по известной формуле [5], описывающей случай частичной осевой ориентации вращательно-симметричного типа

$$S = \frac{A - 1}{A + 2} (1 - 1,5 \sin^2 \beta)^{-1}, \quad (1)$$