

УДК 541.64:542.954:539.2

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЛАВКИХ ПОЛИЭФИРИМИДОВ В ОРИЕНТИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

© 1995 г. В. М. Светличный, В. В. Кудрявцев, Г. М. Михайлов, Н. В. Боброва,
С. В. Бронников, Ю. Н. Панов, И. В. Калинин, А. В. Сидорович, О. В. Кудашева, В. Е. Юдин

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 26.06.94 г.

Осуществлен синтез плавких и растворимых полиэфиримидов: поли[4,4'-бис-(4''-N-фенилтио)дифенилоксид]имид 3,3',4,4'-тетракарбосидифенилоксида; поли[4,4'-бис-(3-N-феноксидифенилсульфон)имид- и поли[4,4'-бис-(4''-N-феноксидифенилпропан)имид 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифеноксид)бензола, а также сополимера, содержащего фрагменты 4,4'-бис-(4''-феноксидифенилпропана и 2,5-бис-(фенил)пиримидина. Из этих полимеров методом мокрого формирования получены волокна и исследована их надмолекулярная структура. Полиэфиримидные волокна характеризуются высокой пористостью, приводящей к образованию губчатой структуры. Введение в макромолекулу полимера до 5 мол. % жестких фрагментов 2,5-бис-(фенил)пиримидина способствует формированию фибриллярной структуры волокна. При этом повышаются прочностные свойства и теплостойкость при сохранении плавкости нитей.

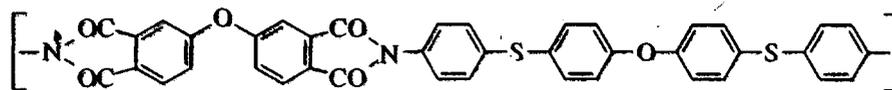
За последние годы в нашей стране и за рубежом получен широкий ряд термостойких волокон на основе полиимидов [1 - 5] и достигнуты значительные успехи в синтезе растворимых и плавких полиэфиримидов (ПЭИ) [6 - 10]. Однако исследования волокнообразующей способности ПЭИ представлены в литературе ограниченным числом работ и касаются в основном формирования через расплав некоторых отдельных представителей этой группы полимеров [11 - 13]. Так, в работе [1] волокна получают экструзией расплавов ПЭИ при 300 - 400°C под давлением 120 - 180 атм. Свежеформованная нить имеет прочность 12,9 сН/текс, после вытяжки в 2,2 раза прочность повышается до 22,9 сН/текс. Следует отметить, что выше 350°C ПЭИ способны структурироваться, что приводит к ухудшению их вязкотекучих свойств и потере плавкости [9]. В связи с этим актуальным остается формирование волокон из растворов ПЭИ. В последние годы интерес исследователей привлекает возможность использования плавких ПИ-волокон для создания композиционных материалов прямой монолитизацией гибридных волоконных структур [14].

В настоящей работе проведено сравнительное исследование волокнообразующей способности при формировании по мокрому способу ПЭИ различного химического строения с целью получения плавких волокон.

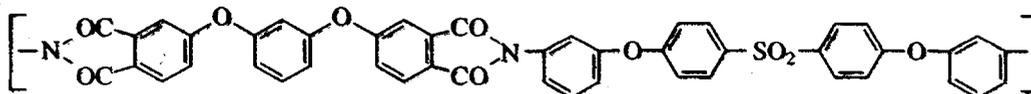
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ПЭИ осуществляли по двустадийной схеме. Путем низкотемпературной поликонденсации ароматических диаминов и диангидридов тетракарбоновых кислот в растворе в N-метилпирролидоне (МП) получали на первой стадии полиамидокислоты (ПАК). На второй стадии в растворе в МП при 120 - 180°C ПАК претерпевала дегидроциклизацию в ПЭИ, а выделяющуюся в процессе имидизации воду отгоняли из реакционной массы в виде азеотропа с толуолом.

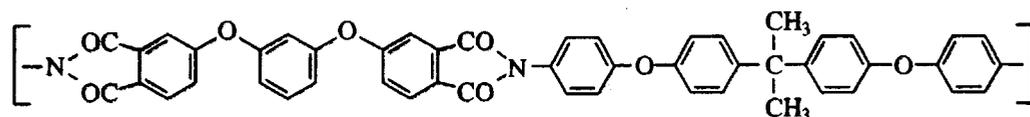
Химические формулы повторяющегося звена макромолекул синтезированных ПЭИ и обозначения полимеров представлены ниже.



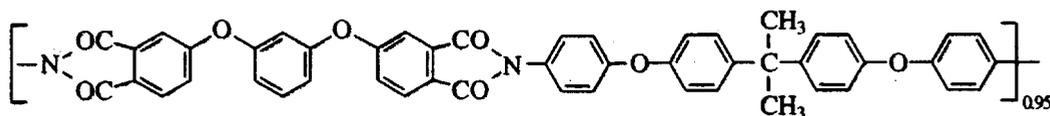
ПЭИ-1



ПЭИ-2



ПЭИ-3



ПЭИ-4

При синтезе ПЭИ строго соблюдали эквимолярное соотношение реагентов. Полиэфиримид ПЭИ-4 получали при использовании смеси диаминов 4,4'-бис-(4"-аминофенокси)дифенилпропана и 2,5-бис-(аминофенил)пиримидина, взятых в молярном соотношении 0,95 : 0,05. В целях сравнения был также получен образец ПЭИ-3 при молярном соотношении реагентов диангидрид : диамин = 1,03 : 1. Характеристические вязкости синтезированных ПЭИ в МП при 25°C варьировались в пределах 1,0 - 1,3 дл/г.

Из растворов ПЭИ формовали волокна по мокрому способу на установке ПИФВ-01, используя коагуляционную ванну этиленгликоль : этанол при объемном соотношении 1 : 1. В качестве пластификаторов для ПЭИ волокон использовали глицерин и толуол.

Термопластичные свойства полученных ПЭИ волокон оценивали термомеханическим методом по температуре перехода полимера в вязкотекучее состояние T_g , которая соответствует достижению вязкости расплава 10^4 Па с (данные реометрии). Деформационно-прочностные характеристики ПЭИ нитей определяли на установке УМИВ-3. База испытуемого образца 15 мм, скорость нагружения 10 мм/мин.

При проведении морфологического анализа волокон использовали электронный микроскоп VSM-35с (Япония) и установку "Бальцерс" (Швейцария) для вакуумного напыления золота, толщина слоя 20 - 25 нм. Часть волокон предварительно подвергали лущению.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные полимеры ПЭИ-1 - ПЭИ-4 различаются строением как диангидридного, так и диаминного фрагментов. Это различие обусловлено количеством шарнирных группировок (ПЭИ-1 и ПЭИ-3) и наличием *meta*-замещенных бензольных колец (ПЭИ-2) в повторяющихся

звеньях, а также введением в макромолекулу ПЭИ небольшого количества жесткого фрагмента 2,5-бис-(аминофенил)пиримидина (ПЭИ-4).

Данные о влиянии химического строения ПЭИ на прочностные свойства волокон в зависимости от степени вытяжки в процессе формирования приведены на рис. 1. Наибольшей исходной прочностью $\sigma_p = 37$ МПа характеризуется волокно из ПЭИ-1 (рис. 1, кривая 1). Увеличение числа шарнирных групп и наличие *meta*-замещенных бензольных колец в ПЭИ-2, по-видимому, приводит к большому числу изгибов макромолекулы и большой ее свернутости и, как следствие, к более низким значениям прочности $\sigma_p = 7$ МПа (рис. 1, кривая 4). Исходные значения прочности волокон ПЭИ-3 и ПЭИ-4 имеют промежуточное значение (рис. 1, кривые 2, 3). В то же время изменение конфигурации цепи путем введения в макромолекулу ПЭИ-3 жестких фрагментов пиримидина обуславливает более высокие прочностные

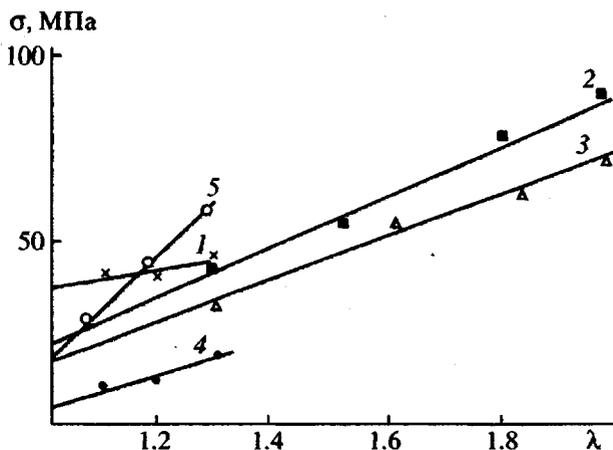


Рис. 1. Зависимость прочности ПЭИ-1 (1), ПЭИ-4 (2), ПЭИ-3 (3), и ПЭИ-1, имидизованного на 70% (5) ПЭИ-2 (4) от степени вытяжки в процессе формирования.

Свойства ПЭИ-волокон

Полимер	Степень вытяжки λ	Предел прочности σ_p , МПа	Модуль Юнга E , ГПа	Удлинение при разрыве, %	T_g , °C
ПЭИ-1	1.0	37	0.76	12.7	—
ПЭИ-1*	1.0	10.6	0.30	11.0	—
ПЭИ-1*	3.0	235.0	4.14	7.0	—
ПЭИ-1**	1.0	16.0	0.38	6.0	—
ПЭИ-2	1.3	18.3	0.50	3.2	220 - 230
ПЭИ-3 (1 : 1.03)	2.0	30.6	0.88	4.0	240 - 250
ПЭИ-3 (1 : 1)	2.0	70.0	3.40	16.0	240 - 250
ПЭИ-4	2.0	83.0	3.40	13.0	260 - 270

* Пластификация в толуоле и ** в глицерине.

свойства волокон из ПЭИ-4 (рис. 1, кривая 2) по сравнению с волокном из ПЭИ-3 (рис. 1, кривая 3). Обращает на себя внимание, что волокно из ПЭИ-3 обладает большей податливостью (рис. 1, кривая 3) по сравнению с ПЭИ-1 и ПЭИ-2 (рис. 1, кривые 1 и 4), и кратность вытяжки λ при формировании удается для него повысить до двух. Это приводит к более высоким прочностным характеристикам волокна из ПЭИ-3 ($\sigma_{\lambda=2} = 70$ МПа) по сравнению с волокнами из ПЭИ-2 ($\sigma_{\lambda=1.3} = 18$) и ПЭИ-1 ($\sigma_{\lambda=1.3} = 50$ МПа). Некоторое "распрямление" макромолекулы ПЭИ-4 вследствие введения в молекулярную структуру ПЭИ-3 жестких фрагментов пиримидина повышает податливость волокна к ориентации и соответственно ведет к воз-

растанию прочности волокна в ориентированном состоянии (рис. 1, кривая 2). Следует отметить, что такая химическая модификация способствует повышению теплостойкости волокна из ПЭИ-4 на 35°C по сравнению с волокном из ПЭИ-3.

Специально приготовленный образец ПЭИ-1 со степенью имидизации 70% позволил оценить влияние полноты имидизации на прочностные свойства волокна и степень его вытяжки в процессе формирования. Из рис. 1 (кривая 5) видно, что податливость ПЭИ-1 можно увеличить, уменьшая степень имидизации, и тем самым достигнуть более высоких значений прочности волокна при вытяжке в процессе формирования. Однако следует учитывать, что такое волокно при хранении резко теряет прочностные свойства и становится хрупким.

В работе [15] отмечается, что изменением соотношения исходных реагентов можно регулировать величину молекулярной массы ПЭИ и таким образом заметно влиять на вязкость расплава, понижая ее на 1 - 2 порядка. В таблице приведены прочностные и термопластичные характеристики ПЭИ-волокон. Видно, что у волокна, полученного из ПЭИ-3 при соотношении реагентов 1.03 : 1, прочностные характеристики в ~2 раза ниже, чем у волокна, полученного при эквимолярном соотношении реагентов. Заметного выигрыша в термопластичных свойствах получить при этом не удалось. Таким образом, целесообразно добиваться строгого соблюдения эквимолярности исходных реагентов при синтезе ПЭИ, используемых для формирования волокон.

Выбор в качестве пластификаторов для волокон глицерина и толуола связан с различным механизмом их взаимодействия с пластифицируемым объектом. Глицерин образует водородные связи с макромолекулами ПЭИ, в толуол, внедряясь в межплоскостные структуры аридных макромолекул и обуславливая повышение межмолекулярной ориентации, способствует образованию

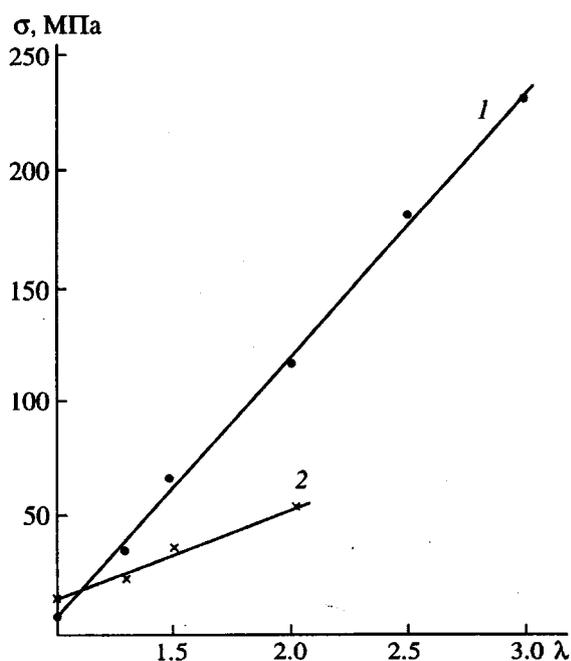


Рис. 2. Влияние пластификаторов толуола (1) и глицерина (2) на податливость и прочность при разрыве волокна ПЭИ-1.

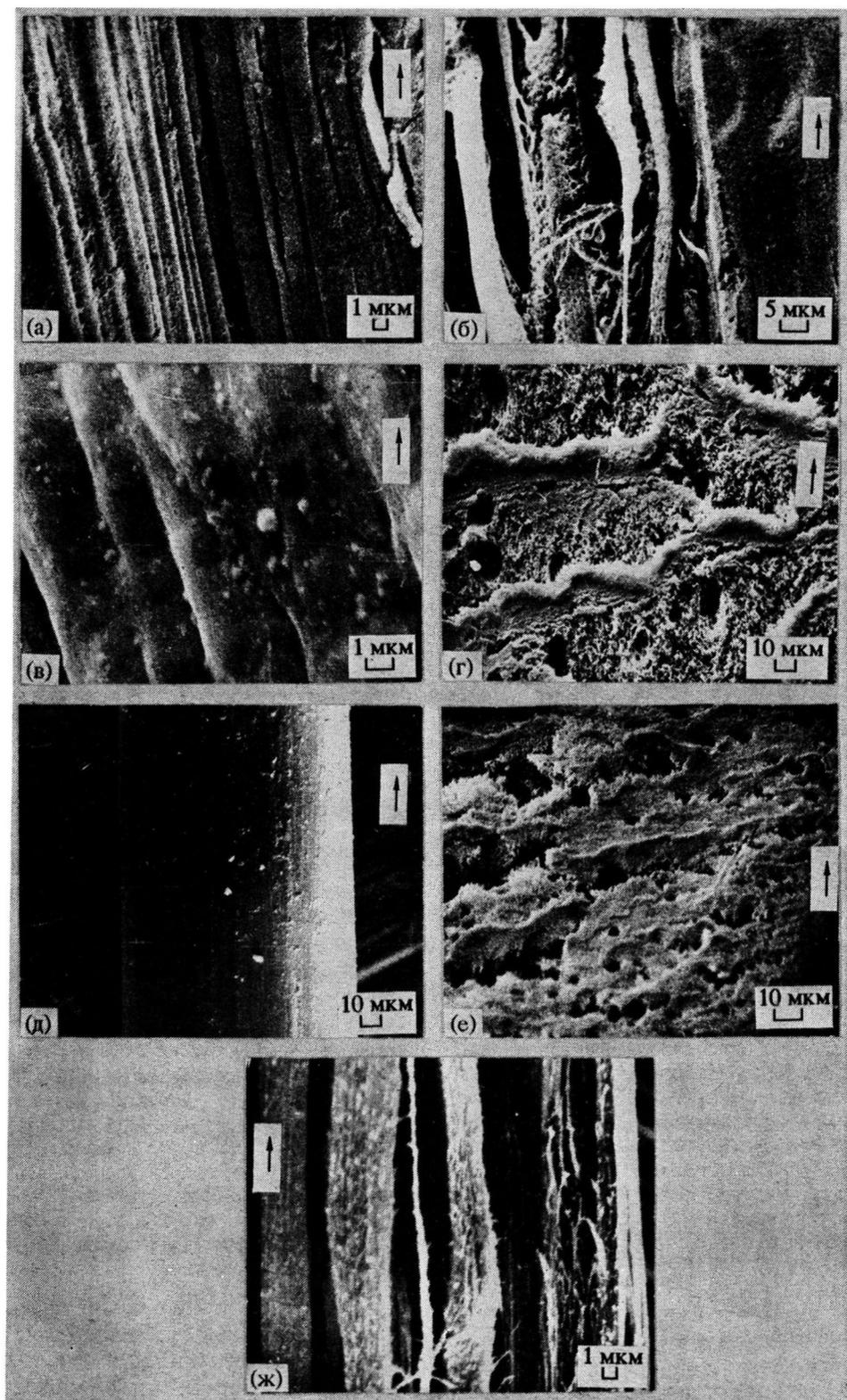


Рис. 3. Электронные микрофотографии ПЭИ-волокон: а – поверхность волокна ПЭИ-1, б – внутренняя надмолекулярная структура волокна ПЭИ-1 после лущения, в – поверхность волокна ПЭИ-2, г – внутренняя надмолекулярная структура волокна ПЭИ-2 после лущения, д – поверхность волокна ПЭИ-3, е – внутренняя надмолекулярная структура волокна ПЭИ-3 после лущения; ж – внутренняя надмолекулярная структура волокна ПЭИ-4 после лущения.

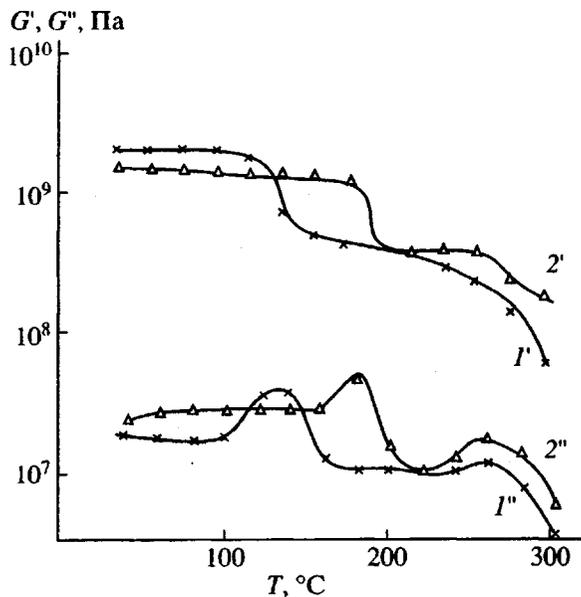


Рис. 4. Температурные зависимости сдвигового модуля упругости (G' , G'') и модуля потерь (I' , I'') органопластиков на основе волокна ИВСАН-90 и термопластичных связующих: $1'$, $1''$ – ПЭИ-3; $2'$, $2''$ – ПЭИ-4.

более распрямленных стержнеобразных конфигураций с увеличенным межмолекулярным взаимодействием. Влияние пластификатора на прочностные свойства волокна из ПЭИ-1 представлено на рис. 2. Волокно из ПЭИ-1, пластифицированное в глицерине, удается вытянуть на 200%, а в толуоле – на 300%. Это приводит к повышению предела прочности в первом случае в 3 - 4 раза, а во втором – более чем в 20 раз (с 10 до 235 МПа). Аналогичная зависимость наблюдается и для модуля упругости.

Надмолекулярную структуру волокон исследовали методом сканирующей растровой электронной микроскопии.

Для ПЭИ-1 характерна пористая сотовая структура. Стенки пор имеют губчатую пористую структуру. Размер макропор увеличивается от поверхности к оси волокна. Волокно имеет гладкую поверхность.

Пластификация волокна ПЭИ-1 толуолом или глицерином (таблица) не влечет за собой качественного изменения надмолекулярной организации. Обращает на себя внимание, что в случае пластификации в толуоле макропоры более вытянуты вдоль оси волокна, чем при пластификации в глицерине. Этим, по-видимому, уже закладывается тенденция к лучшей ориентации макропор в процессе вытяжки волокна. Размеры самих макропор в обоих случаях мало различаются.

На рис. 3а приведена микрофотография поверхности волокна ПЭИ-1, пластифицированного

го в толуоле, степень вытяжки $\lambda = 3$. На поверхности волокна видны продольные полосы, параллельные оси вытяжки волокна, практически бесконечной длины, а также большое количество микротрещин вдоль оси волокна и продольных фибриллярных образований шириной 1 - 7 мкм. Лушение (рис. 3б) показало, что внутри волокна имеет большое количество макропор размерами 5 - 7 мкм в направлении, перпендикулярном оси волокна, и 40 - 70 мкм вдоль оси волокна. Стенки пор имеют сетчатую структуру, а поперечное сечение волокна отличается от круглого.

Морфология волокна ПЭИ-2 отличается от предыдущего. Его поперечное сечение близко к круглому, а поверхность складчатая (рис. 3в). Срез вдоль оси волокна (рис. 3г) показал, что внутри оно имеет большое количество микро- и макропор. Стенки пор имеют губчатую структуру.

Характер поверхности волокон ПЭИ-3 и ПЭИ-4 одинаков: наблюдается довольно гладкая поверхность (рис. 3д), на которой видны мелкие зернистые образования. Анализ же внутренней надмолекулярной структуры свидетельствует о существенном различии этих материалов. На срезе волокна ПЭИ-3 (рис. 3е) видно, что волокно внутри пористое, имеются макро- и большое количество микропор, создающих губчатую структуру. Лушение волокна ПЭИ-4 показало, что внутри волокно состоит из лентоподобных агрегатов, вытянутых вдоль оси ориентации волокна. Эти агрегаты разделены макропорами, вытянутыми вдоль оси волокна, которые имеют макрофибриллярную пористую структуру (рис. 3ж).

Результаты изучения надмолекулярной структуры волокон коррелируют с различиями в их физико-механических свойствах (таблица). Для повышения деформационно-прочностных характеристик волокна важно формирование фибриллярной структуры, что имеет место у волокон ПЭИ-1 и ПЭИ-4. Увеличение пористости волокна, приводящее к образованию губчатой структуры, способствует повышению эластичности. Это характерно для волокна ПЭИ-3. Следует отметить, что лучшими свойствами обладает волокно на основе ПЭИ-1. Однако это волокно неплавкое. Остальные волокна уступают в механических свойствах первому, но могут плавиться. При этом волокна из ПЭИ-3 и ПЭИ-4 имеют хорошую эластичность и относительно высокую упругость, а уровень прочностных свойств достаточен для получения нити, расплавляющейся в интервале 240 - 270°C.

На основе сформованных ПЭИ-волокон были получены препреги методом совместного плетения этих волокон с высокомолекулярными волокнами ИВСАН-90. Препреги прессовали при 260 - 270°C и давлении 1 - 1.5 атм. Полученные пластики выглядели монолитными, что

свидетельствовало о полном плавлении ПЭИ-волокон при таких условиях прессования.

Образцы органопластиков были испытаны на крутильном маятнике МК-300 (разработка ИВС РАН) в диапазоне 20 - 350°C; частота свободнотухающих крутильных колебаний 0.4 - 0.5 Гц. На рис. 4 приведены температурные зависимости сдвигового модуля упругости G' и модуля потерь G'' для образцов органопластиков на основе плавких волокон ПЭИ-3 и ПЭИ-4. На кривой G'' можно выделить два перехода – низкотемпературный в области 150 - 200°C, отвечающий размягчению матрицы связующего, и высокотемпературный в области 260 - 280°C, свидетельствующий о размягчении органического волокна ИВСАН-90. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что теплостойкость органопластиков на основе волокон ПЭИ-4 примерно на 40 - 50°C выше теплостойкости органопластиков на основе волокна ПЭИ-3. Однако сдвиговый модуль упругости органопластиков с волокном ПЭИ-3 в 2 - 3 раза выше при комнатной температуре, чем у аналогичных органопластиков с волокном ПЭИ-4. Это может служить косвенным подтверждением лучшей пропитки при прессовании термопластичными волокнами ПЭИ-3, которые, по данным таблицы, имеют более низкую температуру текучести.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры / Под ред. Выгодского Я.С. М.: Химия, 1984. С. 1056.

2. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. // Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. С. 328.
3. Оприц З.Г., Кудрявцев Г.И. // Хим. волокна. 1970. № 3. С. 61.
4. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна / Под ред. Конкина А.А. М.: Химия, 1978. С. 424.
5. Михайлов Г.М., Коржавин Л.Н. // Синтез, структура и свойства полимеров. Л.: Наука, 1989. С. 48.
6. Kawakami J.H., Kwiatkowski G.T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1974. V. 12. № 13. P. 565.
7. Williams I.I., Donahue P.E. Pat. 3 983 093 USA // РЖХим. 1977. 17С370.
8. Светличный В.М., Архипова Е.В., Денисов В.М., Кольцова А.И., Копылов В.М., Рейхсфельд В.О., Светличная В.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2075.
9. Koton M.M., Panov Yu.N., Svetlichny V.M., Bolotnikova L.S., Kulichikhin S.G., Shibaev L.A. // Acta Polymerica. 1989. V. 40. № 9. S. 598.
10. Русанов А.Л., Матвелашивили Г.С., Казакова Г.В. // Пласт. массы. 1991. № 11. С. 3.
11. Schilo D., Birkenfeld W. Заявка 3815527 ФРГ, 1988 // РЖХим. 1989. 15Ф55П.
12. Йосимото Масато, Курода Тосимаса // Кокай токкё кохо. 1989. Т. 43. Сер. 3(5). С. 73.
13. Сато Тэцуо, Иманиси Таити // Кокай токкё кохо. 1989. Т. 18. Сер. 3(5). С. 79.
14. Varin R.R. // Proc. Am. Soc. Compos. 4th Techn. Conf. Lancaster, Basel, 1989. P. 33.
15. Котон М.М., Болотникова Л.С., Светличный В.М., Давыдова И.Ф., Киселев Б.А., Кудрявцев В.В., Мнацаканов С.С., Панов Ю.Н., Перов Б.В., Френкель С.Я. // Пласт. массы. 1986. № 4. С. 11.

Structure and Properties of Fusible Poly(esterimides) in the Oriented State

V. M. Svetlichnyi, V. V. Kudryavtsev, G. M. Mikhailov, N. V. Bobrova, S. V. Bronnikov, Yu. N. Panov, I. V. Kalinina, A. V. Sidorovich, O. V. Kudasheva, and V. E. Yudin

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract – Fusible and soluble poly(ester imides) such as poly[4,4'-bis(4''-N-phenylthio)diphenyloxide]imide of 3,3',4,4'-tetracarboxydiphenyloxide, poly[4,4'-bis(3-N-phenoxy)diphenylpropane]imide of 1,3-bis-(3,4-dicarboxyphenoxy)benzene, and a copolymer containing fragments of 4,4'-bis(4''-phenoxy)diphenylpropane and 2,5-bis(phenyl)pyrimidine were synthesized. Fibers were obtained by wet spinning of the synthesized polymers, and their supermolecular structure was studied. Poly(ester imide) fibers were characterized by high porosity and a sponge structure. Introduction of about 5 mol % of rigid fragments of 2,5-bis-(phenyl)pyrimidine to the polymer chain was shown to enhance the development of a fibrillar structure. In this case, the mechanical properties and heat resistance were improved, and the fusibility of fibers was preserved.