

ДЯ 304481

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

На правах рукописи

ПРОКОПЧУК
Николай Романович

**КОРРЕЛЯЦИЯ КОНФИГУРАЦИИ ЦЕПЕЙ,
МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИАРИЛЕНИМИДОВ**

(специальность 02.00.07 — Физика и механика полимеров)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

ЛЕНИНГРАД
1977

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность проблемы. В последние годы наряду с синтезом новых термостойких полимеров важное значение приобрели также экспериментальные и теоретические исследования в области физики и механики термостойких систем, имеющие конечной целью установление основных корреляций: химическое строение — структурная организация — термохимические и термомеханические свойства. Исследование такой цепи корреляции способствует решению одной из важнейших задач науки о полимерах — разработке путей направленного синтеза и получения полимерных материалов с заданным комплексом свойств. Одним из самых перспективных классов термостойких полимеров являются ароматические полиимиды (полиариленимиды; ПИ). Многочисленные исследования, проведенные к настоящему времени, посвящены, главным образом, изучению связи между химическим строением ПИ и термо- и теплоустойкостью изделий на их основе. Безусловно, устойчивость к тепловым воздействиям является важнейшим свойством полиариленимидов. Однако определяющее значение, все-таки, имеет сочетание высокой термостойкости с другими свойствами полимеров и, в первую очередь, с деформационно-прочностными.

Цель настоящей работы является исследование цепи корреляций: химическое строение — геометрия макромолекул в кристаллической решетке — теоретические прочность и модуль упругости — надмолекулярная организация — механические свойства ориентированных полиариленимидов в интервале температур $20 + 500^{\circ}\text{C}$. В задачу диссертации входит также определение места полиариленимидов по прочностным и упругим свойствам среди других классов волоконобразующих полимеров, выявление объективных физико-химических критериев для прогнозирования прочности и модуля упругости ПИ в ориентированном состоянии и представление рекомендаций по использованию наиболее перспективных из них в отечественной промышленности.

Научная новизна. Впервые проведено сопоставление теоретической прочности полиариленимидов различного химического строения и ряда жестко- и гибкоцепных полимеров. Установлено, что

ПИ, особенно с полностью ароматическими, "бесшарнирными" повторяющимися звеньями обладают огромным потенциальным резервом прочности и являются наиболее перспективными полимерами для получения материалов, сохраняющих высокую прочность в широком интервале температур. Подробно рассмотрено влияние химического строения полиариленимидов на геометрию их цепей в упорядоченных областях структуры. Впервые выявлена роль места расположения, природы и числа "шарнирных" гетероатомов, введенных в ПИ цепь, в формировании как идеальных, так и реально достижимых упруго-прочностных свойств ориентированных полиариленимидов и даны рекомендации по оптимальному "конструированию" повторяющегося звена ПИ цепи. Показано, что полиариленимиды, содержащие "шарнирные" группировки только в диангидридном фрагменте повторяющегося звена характеризуются значениями прочности: условной теоретической - 2500 ± 8000 кгс/мм², экспериментальной - $150-210$ кгс/мм²; модуля упругости: теоретического - 15000 ± 22000 кгс/мм², экспериментального - 9000 ± 11000 кгс/мм², а полипиромеллитимиды с "шарнирными" гетероатомами в дииминном фрагменте цепи - значениями прочности: условной теоретической - 1100 ± 1500 кгс/мм², экспериментальной - 60 ± 90 кгс/мм²; модуля упругости: теоретического - 1600 ± 7000 кгс/мм², экспериментального - 1000 ± 8000 кгс/мм². Проведена оценка соотношения между идеальными и реально достигнутыми упруго-прочностными свойствами и обсуждены основные причины дефицита прочности и модуля упругости ориентированных полиариленимидов. Оценены температуры стеклования и плавления ряда ПИ, а также области работоспособности волокон на их основе.

Практическая значимость работы заключается в том, что теоретически обоснован выбор конкретных ПИ для получения термостойких, высокопрочных и высокомодульных волокон. Предложен способ получения волокон с прочностью от 110 до 210 кгс/мм² и модулем упругости от 8000 до 13000 кгс/мм². Технологический регламент на способ получения термостойкого, высокопрочного, высокомодульного волокна, получившего условное название ВНИИВСАН, передан во ВНИИВпроект. Внедрение волокна

ВНИИВСАН в отечественной промышленности предполагается провести в 1976–1980 гг. Волокно ВНИИВСАН по термомеханическим свойствам, особенно при температурах выше 300°C, превосходит такие известные отечественные и зарубежные суперволокна, как Вниивлон, Терлон, Кевлар, X-500, что открывает отчетливые перспективы для его использования в качестве армирующего материала в термостойких органических пластиках и для изготовления иных изделий специального назначения.

Апробация работы. Основное содержание диссертационной работы с достаточной полнотой отражено публикациями в журналах и в выступлениях на Всесоюзном совещании и конференциях ИВС АН СССР.

Структура работы. Диссертация состоит из пяти глав общим объемом страниц машинописного текста; 150, включает 44 рисунка, 22 таблицы и библиографию из 198 наименований.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.

В основу выбора объектов исследования был положен принцип варивции одного параметра, когда при неизменном диангидридном фрагменте – диангидриде пиромеллитовой кислоты – варьировался диаминный фрагмент, или при неизменном жестком, "бесшернирном" диаминном фрагменте – N-фенилендиамине, бензидине или 2,7-диминофлуорене – изменялся диангидридный фрагмент. Все исследованные полимеры (таблица I) были синтезированы в лаборатории члена-корреспондента АН СССР, профессора М.М.Котона в ИВС АН СССР. В соответствии с поставленными задачами, были использованы следующие методы исследования:

1. Дифракция рентгеновских лучей в больших углах – для оценки размеров и формы макромолекул в кристаллитах, модулей упругости кристаллических решеток и ориентации кристаллитов в образцах ориентированных ПИ.
2. ИК спектроскопия – для механоспектроскопического определения эквивалента максимальных механических напряжений на макромолекулах полиариленимидов и ряде других волокнообразующих полимеров.
3. Акустическая и ПМР спектроскопия – для оценки молеку-

Основные объекты исследования

| № пп | Химическое строение повторяющегося звена | Условное обозначение |
|------|---|----------------------|
| 1 | $\left[\text{N} \begin{array}{c} \text{OC} \\ \text{OC} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$ | ПМ-ПФ |
| 2 | $\left[\text{N} \begin{array}{c} \text{OC} \\ \text{OC} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$ | ПМ-Б |
| 3 | $\left[\text{N} \begin{array}{c} \text{OC} \\ \text{OC} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$ | ПМ-ТФ |
| 4 | $\left[\text{N} \begin{array}{c} \text{OC} \\ \text{OC} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$ | ПМ-Ф _д |
| 5 | $\left[\text{N} \begin{array}{c} \text{OC} \\ \text{OC} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \text{O} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$ | ДФТ-Б |
| 6 | $\left[\text{N} \begin{array}{c} \text{OC} \\ \text{OC} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \text{O} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$ | ДФО-ПФ |
| 7 | $\left[\text{N} \begin{array}{c} \text{OC} \\ \text{OC} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \text{O} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$ | ДФО-Б |
| 8 | $\left[\text{N} \begin{array}{c} \text{OC} \\ \text{OC} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \text{O} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$ | ДФО-Ф _д |
| 9 | $\left[\text{N} \begin{array}{c} \text{OC} \\ \text{OC} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$ | БФТ-ПФ |
| 10 | $\left[\text{N} \begin{array}{c} \text{OC} \\ \text{OC} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$ | БФТ-Б |
| 11 | $\left[\text{N} \begin{array}{c} \text{OC} \\ \text{OC} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \text{O} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$ | ДФО-МФ |
| 12 | $\left[\text{N} \begin{array}{c} \text{OC} \\ \text{OC} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$ | ПМ-МФ |
| 13 | $\left[\text{N} \begin{array}{c} \text{OC} \\ \text{OC} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$ | ПМ-ДФМ |
| 14 | $\left[\text{N} \begin{array}{c} \text{OC} \\ \text{OC} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$ | ПМ-БФ |
| 15 | $\left[\text{N} \begin{array}{c} \text{OC} \\ \text{OC} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{S} - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$ | ПМ-С |
| 16 | $\left[\text{N} \begin{array}{c} \text{OC} \\ \text{OC} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$ | ПМ |
| 17 | $\left[\text{N} \begin{array}{c} \text{OC} \\ \text{OC} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$ | ПФГ |
| 18 | $\left[\text{N} \begin{array}{c} \text{OC} \\ \text{OC} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$ | ПМ-Р |
| 19 | $\left[\text{N} \begin{array}{c} \text{OC} \\ \text{OC} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \left(\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 \right)_{1/2} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$ | ПМ-4 |
| 20 | $\left[\text{N} \begin{array}{c} \text{OC} \\ \text{OC} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \left(\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 \right)_{1/5} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$ | ПМ-5 |

лярной ориентации.

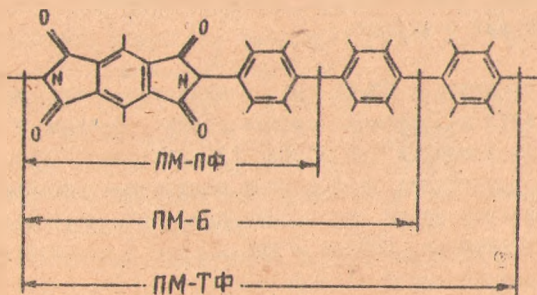
4. Термомеханические методы — для исследования температурных зависимостей упруго-прочностных свойств ПИ волокон в интервале температур $20 + 500^{\circ}\text{C}$, а также релаксационных и фазовых превращений в этом же интервале.

Личная доля автора в проведении и обработке результатов и их обобщении при работе над диссертацией, написании и оформлении статьи составляет около 80%.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ, МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И ИДЕАЛЬНЫХ И РЕАЛЬНО ДОСТИГНУТЫХ УПРУГО-ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИАРИЛЕНИМИДОВ.

Влияние химического строения ПИ на геометрию их цепей в кристаллах.

С целью выявления влияния места расположения, природы и числа "шарнирных" гетероатомов, вводимых в ПИ цепь, на ее размеры и форму в кристаллической решетке было проведено рентгенографическое исследование ориентированных полиариленимидов. Найденные периоды идентичности позволили, используя известные значения длин связей и валентных углов, определить конформации макромолекул ПИ. В упорядоченных областях всегда реализуется одна из наиболее вытянутых конформаций. Строение макромолекул ПМ-ПФ, ПМ-Б и ПМ-ТФ таково, что их конформации отличаются лишь взаимными поворотами плоских циклов друг относительно друга (рис.1).



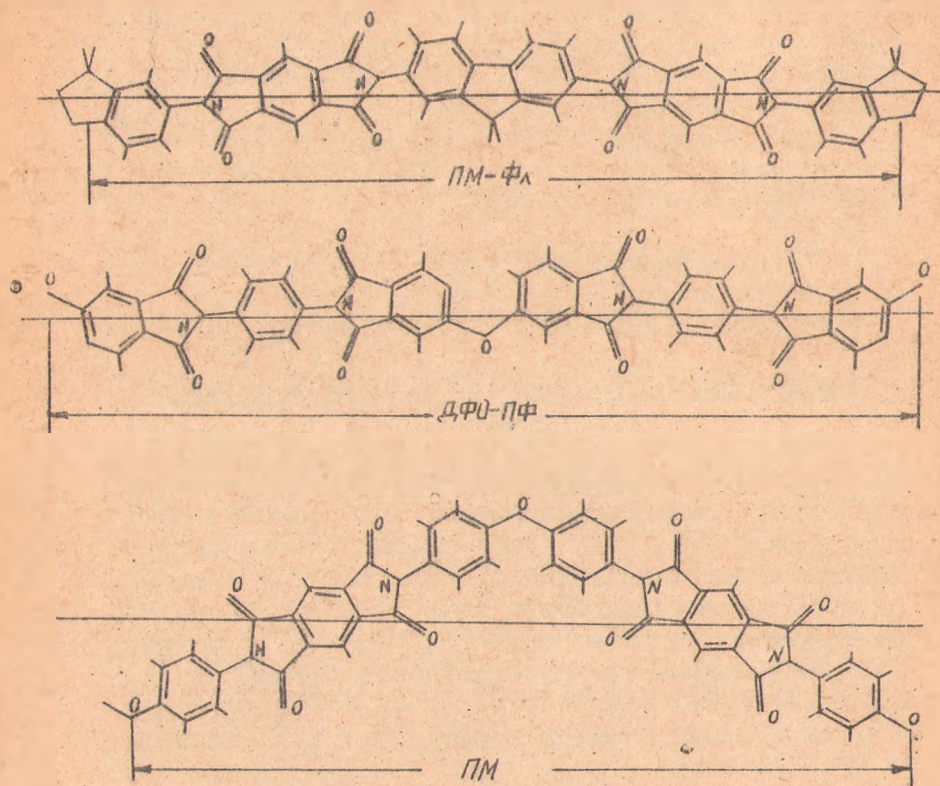


Рис. I. Конформации макромолекул полиариленимидов в кристаллических решетках.

Конформация макромолекул ПМ-Фл характеризуется едва заметной свернутостью в пределах периода идентичности, обусловленной несимметричностью флуоренового цикла (рис. I). Введение "шарнирных" гетероатомов в диангидридный фрагмент повторяющегося звена ПИ цепи, мало сказывается на ее форме (макромолекулы полимеров ДФТ-Б, ДФО-Пф, ДФО-Б, ДФО-Фл, БФТ-Пф и БФТ-Б, как и полностью ароматического, "бесшарнирного" полиариленимида ПМ-Фл, имеют не-

значительные изгибы и свернутость (см. например, ДФО-ПФ на рис. I). В то же время, при введении гетероатомов в диаминный фрагмент ПИ цепи, наблюдается резкие конформационные изменения полимерной молекулы в кристаллической решетке (макромолекулы ПМ-МФ, ПМ-ДФМ, ПМ-БФ, ПМ-С, ПМ, ПФГ, ПМ-Р, ПМ-4 и ПМ-5 приобретают сильные изгибы; см., например, ПМ на рис. I).

Зависимость теоретических прочности и модуля упругости полиариленимидов от их химического строения.

Для оценки теоретической прочности полимеров нами был использован микроскопический экспериментальный подход, основанный о методом ИК спектроскопии. Мерой максимальных напряжений на сегментах макромолекул Σ_f при фиксированных температуре и длительности нагружения (в наших опытах $T = 25^\circ\text{C}$ и $\tau_c = 30$ мин) является смещение характеристических частот под влиянием внешних механических сил. Кроме того, был использован независимый макроскопический тест, основанный на температурных зависимостях прочности ПИ волокон, из которых можно рассчитать энергию активации процесса разрушения U_0 и условную теоретическую прочность $\sigma_{\text{теор}}$ (она находилась по уравнению: $\sigma_{\text{теор}} = \sigma_0 \exp \left(\frac{U_0 - 0,055T}{RT} \right)^{1/2}$, где T — температура в $^\circ\text{K}$, при которой определяется условная теоретическая прочность)

Как следует из таблицы 2, имеет место четкая линейная

x/ Условная теоретическая прочность находится из экспоненциального соотношения типа формулы С.Н.Журкова при следующих допущениях:

1) Минимальный флуктуационный объем, соответствующий абсолютной однородной структуре полимера, равен $1,4 \cdot 10^{-28} \text{ см}^3$

($f_{\text{мин}} = 0,02 \text{ ккал.мм}^2/\text{моль.нго}$)

2) Разложение для $U(\sigma)$ в формуле С.Н.Журкова:

$$U(\sigma) = U_0 - \frac{(\sigma/\sigma_0)^2}{2} \frac{U_0}{\sigma_0} + \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma/\sigma_0}{\sigma_0} \right)^2 \sigma_0^2 + \dots$$

может быть оборвано на первой производной.

3) Преположено сведение всех измерений долговечности к некоторому стандартному времени $\tau^* = 0,1 \text{ сек.}$

4) τ_0 в формуле С.Н.Журкова всегда равно 10^{-18} сек.

Таблица 2.

Идеальные прочностные и упругие свойства полиариленимидов.

| №№ п/п | Полимер | C_0 ккал/ моль | $\sigma_{\text{теор}}$ кгс/мм ² | Σf кгс/мм ² | E_0 кгс/мм ² | $E_{\text{кр}}$ кгс/мм ² |
|-----------|---------|-------------------------------|---|-----------------------------------|------------------------------|--|
| 1. | ПМ-ПФ | - | - | - | 20000 | 24000 |
| 2. | ПМ-Б | - | - | - | 21000 | 24000 |
| 3. | ПМ-ТФ | - | - | - | - | - |
| 4. | ПМ-Фл | 77 | 8030 | - | 22000 | 26000 |
| 5. | ДФТ-Б | 76 | 2970 | - | 16000 | 18000 |
| 6. | ДФО-ПФ | 67 | 2500 | 9500 | 20000 | 21000 |
| 7. | ДФО-Б | 65 | 2470 | 3300 | 19000 | 19000 |
| 8. | ДФО-Фл | 57 | 2020 | - | 15000 | 17000 |
| 9. | БФТ-ПФ | 68 | 2580 | - | 15000 | 15000 |
| 10. | БФТ-Б | 66 | 2480 | - | 19000 | 22000 |
| 11. | ДФО-МФ | 36 | 980 | - | 600 | - |
| 12. | ПМ-МФ | 40 | 1270 | - | 800 | - |
| 13. | ПМ-ДФМ | 47 | 1470 | - | 1000 | - |
| 14. | ПМ-БФ | 44 | 1380 | - | 900 | - |
| 15. | ПМ-С | 40 | 1270 | 1600 | 700 | - |
| 16. | ПМ | 45 | 1450 | 2000 | 2400 | 1600 |
| 17. | ПФГ | 44 | 1380 | 2000 | 5200 | 8000 |
| 18. | ПМ-Р | 43 | 1320 | - | 2600 | - |
| 19. | ПМ-4 | 40 | 1270 | 2000 | 2900 | 1600-7000 |
| 20. | ПМ-5 | 98 | 1080 | - | 4700 | - |

корреляция между Σf и $\sigma_{\text{теор}}$, что свидетельствует о физической обоснованности обеих групп тестов. Для оценки теоретических модулей упругости ПМ были проведены рентгенодифракционные оценки модулей упругости кристаллических решеток $E_{\text{кр}}^{\text{х/}}$, а так-

х/ Измерения $E_{\text{кр}}$ проведены в ИВС АН СССР канд. физ.-матем. наук Б.М. Гинзбургом с сотрудниками на образцах, полученных автором.

же определены микроскопические модули упругости ориентированных ПИ, соответствующие абсолютному нулю, E_0 ; величина E_0 также может служить мерой идеальных упругих свойств полимеров. Значения величин E_0 и $E_{кр}$ (табл.2) тоже хорошо коррелирует друг о другом.

Наибольшей теоретической прочностью, превышающей теоретическую прочность гибкоцепных полимеров в 2-3 раза и жесткоцепных полимеров в 1,5 + 2 раза, характеризуются полностью ароматические ПИ ($\sigma_{теор}$ ПМ-Фл, например, 3000 кгс/мм²). Эти же полимеры (I-4 в табл.2) имеют и максимальный теоретический модуль упругости. Значения $E_{кр}$ 24000 + 26000 кгс/мм², с точностью метода измерения, равны модулям упругости кристаллических решеток полиэтилена и поливинилового спирта и являются, по-видимому, пределом $E_{кр}$ линейных полимеров чисто органической природы. Введение "шарнирных" группировок в диангидридный фрагмент ПИ цепи (№№ 5-10 в табл.2) сопровождается незначительным снижением идеальных прочностных ($\sigma_{теор} = 2500 + 3000$ кгс/мм², $\Sigma_f = 3300 + 3500$ кгс/мм²) и упругих ($E_0 = 15000 + 20000$ кгс/мм², $E_{кр} = 15000 + 22000$ кгс/мм²) характеристик. В то же время, при переносе "шарнирных" гетероатомов из диангидридного фрагмента в дивалинный, наблюдается существенное снижение теоретической прочности ($\sigma_{теор} = 1100 + 1400$ кгс/мм², $\Sigma_f = 1600 + 2000$ кгс/мм²) и особенно теоретического модуля упругости ($E_0 = 700 - 5000$ кгс/мм², $E_{кр} = 1600 + 8000$ кгс/мм²).

Какова же причина изменения теоретической прочности полиариленимидов при изменении их химического строения? Есть основания отнести полиариленимиды к полисопряженным системам; поэтому вариации их теоретической прочности можно связать с изменением эффективности сопряжения.

Химическое строение и механические свойства ориентированных полиариленимидов.

Все исследования выполнены на предельно ориентированных ПИ моноволокнах, при получении которых соблюдались требования "прочих равных условий". Полиариленимиды по механическим свойствам при 20°C можно условно разделить на две группы: I (поли-

Таблица 3.

Механические свойства ориентированных полиариленимидов при 20°C.

| №№ п/п | Полимер | σ кгс/мм ² | E кгс/мм ² | $\epsilon_{p, \lambda}$ | Структура |
|-----------|---------|---------------------------------|----------------------------|-------------------------|-----------|
| 1. | ПМ-ПФ | 50 | 8000 | 0,8 | К |
| 2. | ПМ-Б | 90 | 10000 | 0,6 | К |
| 3. | ПМ-ТФ | 45 | 7000 | 0,7 | К |
| 4. | ПМ-Фл | 165 | 13000 | 1,6 | К |
| 5. | ДФТ-Б | 140 | 8000 | 1,7 | К |
| 6. | ДФО-ПФ | 210 | 10800 | 1,6 | К |
| 7. | ДФО-Б | 190 | 11200 | 1,4 | К |
| 8. | ДФО-Фл | 110 | 10200 | 1,7 | К |
| 9. | БФТ-ПФ | 125 | 9600 | 2,2 | К |
| 10. | БФТ-Б | 110 | 11000 | 1,3 | К |
| 11. | ДФО-МФ | 14 | 400 | 50 | А |
| 12. | ПМ-МФ | 22 / 48 | 420 / 700 | 57 / 17 | А / К |
| 13. | ПМ-ДФМ | 23 / 52 | 440 / 1100 | 40 / 5 | А / К |
| 14. | ПМ-БФ | 23 / 67 | 890 / 1100 | 38 / 10 | А / К |
| 15. | ПМС | 31 / 46 | 410 / 600 | 36 / 14 | А / К |
| 16. | ПМ | 65 | 1290 | 10 | К |
| 17. | ПФГ | 84 | 2300 | 6 | К |
| 18. | ПМ-Р | 39 | 1370 | 2,4 | К |
| 19. | ПМ-4 | 70 | 1400 | 8 | К |
| 20. | ПМ-5 | 90 | 1900 | 10 | К |

меры 1-10 в табл.3) и П (№№ 12-20 в табл.3). Проводя аналогию с ароматическими полиимидами полностью перв-структуры и учитывая геометрию макромолекул ПИ и их идеальные упруго-прочностные свойства, можно было ожидать для предельно ориентированных полиариленимидов первой группы исключительно высоких прочностей и модулей упругости. Хотя волокна из полимеров (№№ 1-3) оказа-

изъ трудными в обращении при стандартных тестах из-за большой хрупкости, все же удалось установить, что они обладали высокими значениями модуля упругости ($7000^{\text{в}} + 10000 \text{ кгс/мм}^2$) и удовлетворительными значениями прочности ($45-90 \text{ кгс/мм}^2$). Волокна из полимеров № 4-10 характеризуются высокими значениями прочности ($110-210 \text{ кгс/мм}^2$) и модуля упругости ($8000 + 13000 \text{ кгс/мм}^2$). Ориентированные ПИ второй группы (№ 12-20) имеют прочность $40 + 90 \text{ кгс/мм}^2$ и модуль упругости $700 + 2300 \text{ кгс/мм}^2$. В связи с этим отметим, что соотношения идеальных свойств соответствующих полимеров имеют практически те же значения. Это означает, что надмолекулярное строение ориентированных образцов ПИ разного химического строения отличается незначительно, а изменение упруго-прочностных свойств при переходе от одного полимера к другому связаны, в основном, с вариациями их химического строения. В качестве иллюстрации к сказанному приведем две схемы (рис. 2), из которых следует, что, несмотря на соблюдение "прочих равных условий", надмолекулярная организация образцов разного химического строения несколько различается, и это также влияет на механические свойства ПИ волокон.

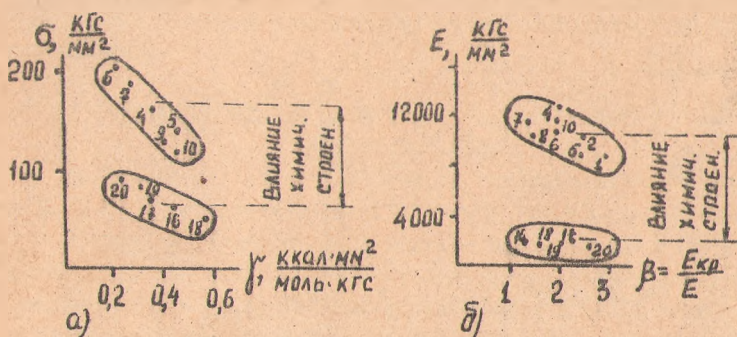


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая влияние химического строения и надмолекулярной организации на прочностные (а) и упругие (б) свойства ориентированных полиимидов.

14.

О цели корреляции: химическое строение - конформация цепи - идеальные упруго-прочностные свойства - механические свойства ориентированных полиариленимидов.

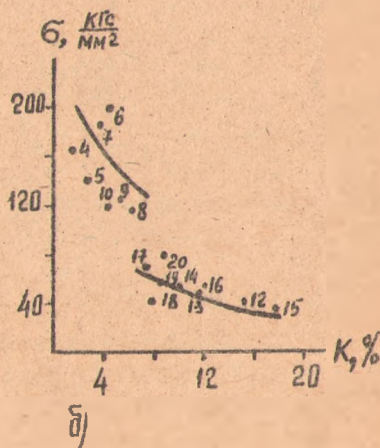
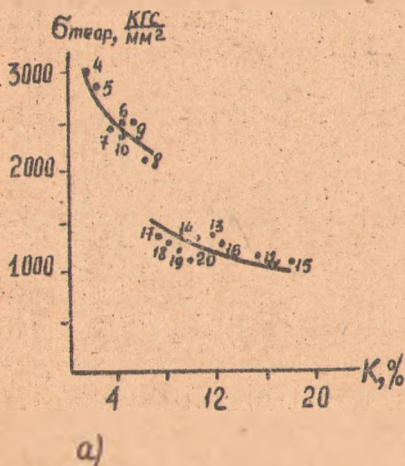
Приведенные ниже данные свидетельствуют о том, что химическое строение, приводящее к конформациям цепи с небольшими изгибами, обеспечивает существенно более высокие значения теоретических и реально достигнутых прочности и модуля упругости, чем конфигурации, приводящие к сильным изгибам и свернутости макромолекул в кристаллической решетке. Удобным критерием изгибов и свернутости может быть конформационный параметр

$$K = \frac{L_k - C}{C} \cdot 100\%, \quad \text{где}$$

L_k - контурная длина фрагмента цепи в пределах периода идентичности, \AA

C - величина периода идентичности вдоль полимерной цепи, \AA

На рис. 3 приведены зависимости теоретических и экспериментальных прочностей и модулей упругости ПИ волокон, от конформационного параметра K , выявляющие две области корреляций, соответствующие подразделению всех ПИ на две группы:



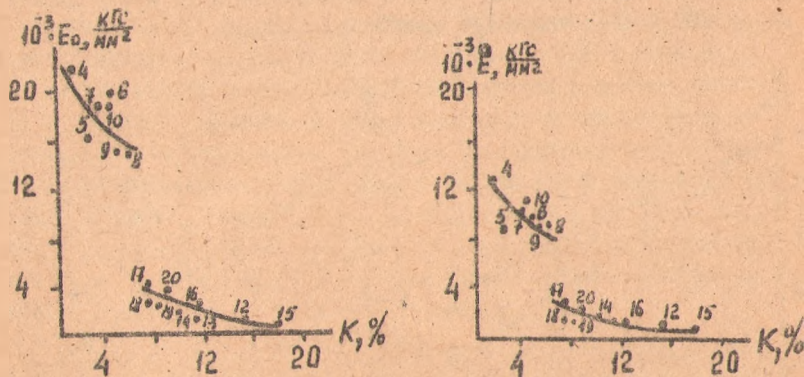


Рис. 8. Зависимость теоретических и экспериментальных прочностей и модулей упругости ПИ волокон от конформационного параметра K .

Конформационный параметр K , имеющий физический смысл степени свернутости полимерной цепи в пределах периода идентичности, удобен для прогнозирования теоретических и экспериментальных прочностей и модулей упругости ориентированных полириленамидов.

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИРИЛЕНИАМИДОВ.

Исследование ориентированных ПИ в температурном интервале $20 + 450^\circ\text{C}$ показало, что наблюдаемые при комнатной температуре корреляции химическое строение — механические свойства справедливы для всего указанного интервала. Для оценки теплоустойчивости ориентированных полириленамидов разного химического строения были определены также зависимости степени сохранения прочности $\frac{\sigma}{\sigma_0}$ и модуля упругости $\frac{E}{E_0}$ (σ_0 и E_0 — прочность и модуль упругости, соответствующие абсолютному нулю) от температуры. Температурное поведение всех двадцати изученных ПИ хорошо описывается эмпирическими уравнениями вида:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - bT \quad \text{и} \quad \frac{E}{E_0} = 1 - bT, \quad \text{где } b - \text{коэффициент,}$$

равный для полимеров (№ 1-10) - 0,00088 град⁻¹, а для полимеров (№ 12-20) - 0,00128 град⁻¹ (см.рис.4).

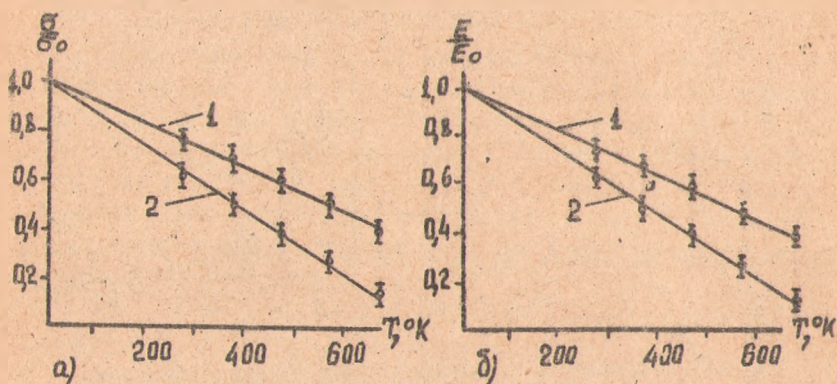


Рис.4. Зависимость степени сохранения прочности (а) и модуля упругости (б) ПИ волокон от температуры. (1 - полимеры 1-10; 2 - полимеры 12-20; нумерация в соответствии с таблицами).

Полученный результат с удобством может быть объяснен с помощью уравнений С.Н.Журкова и А.П.Александрова, приведенных к форме:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - \frac{R \ln \frac{T}{T_0}}{U_0} T \quad (1)$$

$$\frac{E}{E_0} = 1 - \frac{R \ln \frac{T}{T_0}}{W_0} T \quad (2)$$

Экспериментальные данные, приведенные на рис.4, соответствуют (1) и (2). Видно, что термостойкость определяется в основном химическим строением полимера. Это следует и из термомеханических оценок областей работоспособности полиариленимидов (1-20).

ТЕРМОСТОЙКОЕ ВЫСОКОПРОЧНОЕ ВЫСОКОМОДУЛЬНОЕ ВОЛОКНО ВНИИВСАН.

На основе полученных в диссертации корреляций и с учетом сырьевой базы исходных реагентов в СССР нами для разработки

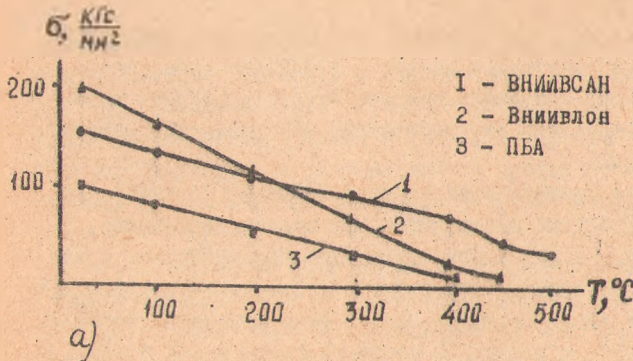
отечественного термостойкого высокопрочного и высокомодульного волокна был выбран полиариленимид на основе 3,3', 4,4'-тетракарбоксидифенилоксида и *n*-фенилендиамина (К6 в табл. I). (Заключительный этап проверки способа получения волокна ВНИИВСАН проводился совместно с ВНИИВпроект). Основные термомеханические свойства волокна ВНИИВСАН были сопоставлены со свойствами выпускаемых в опытно или промышленном масштабе суперволокон Вниивлон, Терлон, ПБА, X-500 (Волокно X-500 было получено из фирмы "Монсанто" (США); остальные - из ВНИИВпроект). Результаты этого сопоставления приведены в таблице 4 и на рисунках 5 и 6 и вряд ли нуждаются в комментариях.

Таблица 4.

Условные теоретические и экспериментальные прочности некоторых суперволокон

| Волокно | U_0 ккал моль | γ ккал, мм ² моль, кг | N, % | $\sigma_{теор}$, кгс мм | σ , кгс мм ² |
|----------|-----------------------|---|------|-----------------------------|-----------------------------------|
| ВНИИВСАН | 65 | 0,244 | 8,2 | 2430 | 200 |
| Вниивлон | 37 | 0,09 | 22 | 1040 | 230 |
| ПБА | 41 | 0,214 | 9,3 | 1230 | 115 |
| Терлон | 40 | 0,186 | 10,2 | 1180 | 120 |

ПРИМЕЧАНИЕ: γ - структурно-чувствительный параметр
N - число цепей, держащих нагрузку.



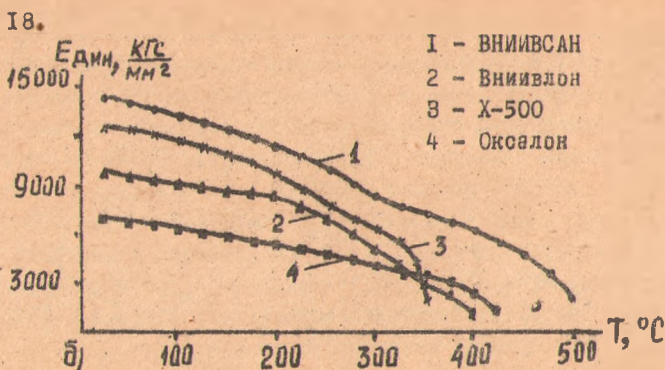


Рис.5. Температурная зависимость прочности (а) и динамического модуля упругости (б) термостойких волокон.

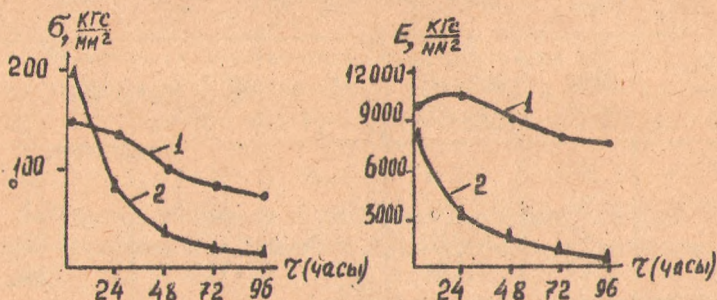


Рис.6. Термостабильность волокон на воздухе при 300°C (1 - ВНИИВСАН; 2 - ВНИИВЛОН).

Легко видеть, что химический резерв прочности, связанный со строением самих полимерных цепей, у ВНИИВСАНа выше, чем у других суперволокон, и поэтому волокно ВНИИВСАН олеует признать самым перспективным для достижения максимальных значений реальной прочности.

Наиболее ярко преимущества волокна ВНИИВСАН по сравнению с другими суперволокнами проявляются при сопоставлении их термостабильности. На рис.6 приведены значения прочности и модуля упругости в зависимости от времени старения на воздухе при 300°C. Видно, что после 24-часового старения прочность волокна ВНИИВСАН в 1,5 раза, а после 100 часов старения - в 4,5 раза

выше прочности волокна ВНИИВЛОН. После 100 часов старения волокно ВНИИВСАН имеет те же значения модуля упругости, что и исходное, не прогретое волокно ВНИИВЛОН и в 10 раз более высокое значение ($E \approx 8000 \text{ кгс/мм}^2$), чем волокно ВНИИВЛОН после того же времени старения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

В целом, в работе на основе полученных структурно-механических корреляций сформулированы принципы "оптимальной химической конструкции" повторяющегося звена полиариленимидной цепи с целью получения термостойких высокопрочных и высокомодульных ориентированных систем.

Основные результаты диссертации сводятся к следующему:

1. Оценена теоретическая прочность полиариленимидов различного химического строения и ряда гибко- и жесткоцепных полимеров. Показано, что по эффективной прочности макромолекул полимеры располагаются в следующий ряд:

ПИ полностью ароматического строения >
 ПИ, содержащие "шарнирные" группировки > полиафимида >
 только в диангидридном фрагменте цепи
 полипиромеллитимида > ароматические полиимида, >
 полиимидоимида и капрон >

гибкоцепные полимеры

(полипропилен, лавсан, полиарилонитрил).

2. Полиариленимиды, особенно полностью ароматическим "бесшарнирные" диаминным фрагментом, обладают огромным потенциальным резервом прочности, что позволяет считать эти полимеры наиболее перспективными для получения материалов, сохраняющих высокую прочность в широком интервале температур.

3. По модулю упругости макромолекулы исследованных полиариленимидов располагаются в том же ряду, что и по прочности. Перенос "шарнира" из диангидридного фрагмента ПИ цепи в диаминный сопровождается снижением теоретического модуля упругости в 5 + 10 раз.

4. Установлена цель корреляций; химическое строение - геометрия макромолекулы - идеальные упруго-прочностные свойства ориентированных ПИ в интервале температур 20 + 450°C. Предложен метод оценки изгибов и свернутости макромолекул ПИ

в упорядоченных областях с помощью конформационного параметра K , позволяющего прогнозировать упруго-прочностные свойства ориентированных полиариленимидов в широком интервале температур.

5. Установлено соотношение между модулями упругости кристаллических решеток ($E_{кр}$) и реальных ПИ волокон (E), которое для всех полученных нами двадцати ориентированных полиариленимидов, независимо от их химического строения, имело вид: $E = (0,5 \div 0,7) E_{кр}$. Это позволяет заключить, что макромолекулы ПИ, так же как и жесткоцепных полимеров, не могут образовывать складчатых структур и их следует рассматривать как "повышестепенные" полимеры, в соответствии с моделью коррелированных движений молекулярных цепей, впервые предложенной А.П. Рудковским.

6. Выяснено, что теплостойкость ориентированных полиариленимидов не зависит явным образом от их надмолекулярной организации и определяется, в основном, их химическим строением.

7. Рассмотрены некоторые релаксационные переходы в ориентированных полиариленимидах, оценены их температуры стеклования T_g плавления, а также области работоспособности волокон в зависимости от их химического строения и показано, что способность к термодинамическим и кинетическим переходам определяется, в основном, числом "шарнирных" гетероатомов в ПИ цепи.

8. Разработан способ получения термостойких высокопрочных и высокомодульных волокон на основе полиариленимидов. Промониторирована возможность получения по предлагаемому способу волокон с прочностью от 110 до 210 кгс/мм² и модулем упругости от 8000 до 13000 кгс/мм².

9. Разработан и передан во ВНИИВпроект "Способ получения термостойкого, высокопрочного и высокомодульного волокна ВНИИВСАН.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих сообщениях:

1. Баклагина Ю.Г., Ефянова Н.В., Прокопчук Н.Р., Коржавин Л.Н., Сидорович А.В., Флоринский Ф.С., Котон М.М. ДАН СССР, 221, 609 (1975).
2. Котон М.М., Прокопчук Н.Р., Коржавин Л.Н., Френкель С.Я., ДАН СССР, 230, 1110 (1976).

3. Веттегреял В.И., Прокопчук Н.Р., Коржавин Л.Н., Френкель С.Я., Котон М.М., ДАН СССР, 230, 1343 (1976).
4. Коржавин Л.Н., Прокопчук Н.Р., Баклагина Ю.Г., Флоринский Ф.С., Ефанов Н.В., Дубнов А.М., Френкель С.Я., Котон М.М., Высокомол.соед., 18A, 707 (1976).
5. Прокопчук Н.Р., Бессонов М.И., Коржавин Л.Н., Баклагина Ю.Г., Кузнецов Н.П., Френкель С.Я., Хим.волокна, № 6, 44 (1976).
6. Баклагина Ю.Г., Горяинов Г.И., Ефанов Н.В., Кольцов А.И., Коржавин Л.Н., Михайлова Н.В., Никитин В.Н., Прокопчук Н.Р., Высокомол.соед., 18A, 1298 (1976).
7. Гинабург Б.М., Магдалев Е.Т., Волосетов В.Н., Прокопчук Н.Р., Френкель С.Я., Мех.полимеров, № 5, 771 (1976).
8. Гинабург Б.М., Магдалев Е.Т., Волосетов В.Н., Прокопчук Н.Р., Френкель С.Я., Высокомол.соед., 18B, 918 (1976).
9. Кабилов В.А., Муинов Т.М., Сазонов Ю.Н., Шибатов Л.А., Коржавин Л.Н., Прокопчук Н.Р., Флоринский Ф.С., Изв. Акад.наук Тадж.ССР, № 1, 34 (1976).
10. Баклагина Ю.Г., Милевская И.С., Коржавин Л.Н., Сидорович А.В., Ефанов Н.В., Прокопчук Н.Р., В кн.: I Всесоюзное совещание по органической кристаллохимии. Тезисы докладов, Рига, 1975, с.122.

Результаты работы доложены:

на I Всесоюзном совещании по органической кристаллохимии (Рига, 1975 г), на ХУШ научной конференции ИВС АН СССР (Ленинград, 1975г), на IV и V научных конференциях молодых ученых ИВС АН СССР (Ленинград, 1974 и 1976 гг).

Отдельные части работы в 1975 году были отмечены Почетной грамотой ВХО им.Д.И.Менделеева на Всесоюзном смотре-конкурсе научных работ молодых ученых.

