

Поэтому с уменьшением концентрации полимера степень разворачивания сольватированных макромолекул увеличивается. Если при этом сольватированные макромолекулы имеют одноименный заряд вдоль цепи в результате диссоциации однопипных функциональных групп, то это еще в большей мере увеличивает степень разворачивания макромолекул.

В соответствии с уравнением Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0(1 + \psi\phi),$$

где  $\eta$  — вязкость раствора полимера;

$\eta_0$  — вязкость растворителя;

$\psi$  — коэффициент формы, для шара = 2,5;

$\phi$  — объемная доля,

вязкость растворов зависит как от вязкости растворителя ( $\eta_0$ ), так и от концентрации растворенного вещества и действующего объема ( $\psi\phi$ ), необходимого для перемещения частицы из одного равновесного положения в другое. Таким образом, наличие нескольких взаимонакладывающихся факторов (форма макромолекул, их концентрация и др.) приводит к нелинейной зависимости вязкости разбавленных растворов при изменении их концентрации, ионной силы и температуры.

### Литература

1. US Pat № 2.404714 от 17.06.1942.
2. Геллер Б. Э. Свойства системы диметилформамид — вода. I. Термохимические исследования // Ж. физ. химии, 1961. — №5. — С. 1105 — 1113.
3. Иванова Т.М., Геллер Б.Э., Свойства системы диметилформамид — вода. II. Давление насыщенного пара и осмотическое давление водных растворов // Ж. физ. химии, 1961. — №6. — С. 1221 — 1229.
4. Геллер Б.Э. О некоторых физико-химических свойствах диметилформамида // Ж. физ. химии, 1961. — №10. — С. 2210 — 2216.
5. Геллер Б.Э. Диметилсульфоксид — новый растворитель волокнообразующих полимеров. Сборник научно исследовательских работ «Химия и химическая технология высокомолекулярных соединений». — Ташкент: Ташкентский текстильный институт, 1964. — №1(17). — С. 142 — 170.

УДК 541.64:536.4

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА ТЕРМОСТОЙКИХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ

Э.Т. Крутько, Т.А. Жарская, Н.Р. Прокопчук

*УО «Белорусский государственный технологический университет»,  
г. Минск, Беларусь*

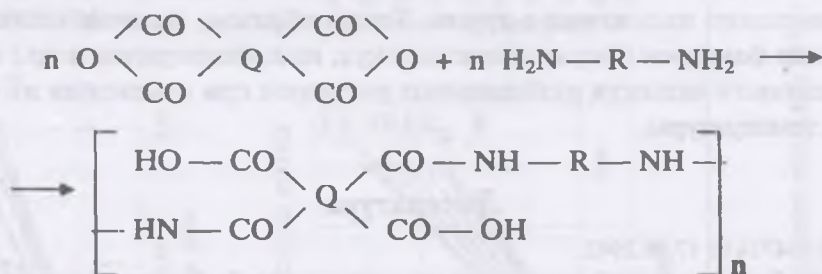
Среди разработанных и нашедших в настоящее время практическое применение термостойких полимеров особый интерес представляют полиимиды. Уже в течение почти полувека полимеры этого класса остаются наиболее универсальными из термостойких полимеров по комплексу уникальных характеристик — высокой термостойкости, радиационной стойкости, высоким механическим и электроизоляционным показателям, сохраняющимся в широком температурном интервале.

Они прочно удерживают первенство среди материалов, из которых в настоящее время произведен огромный ассортимент изделий для всех отраслей современной технологии и

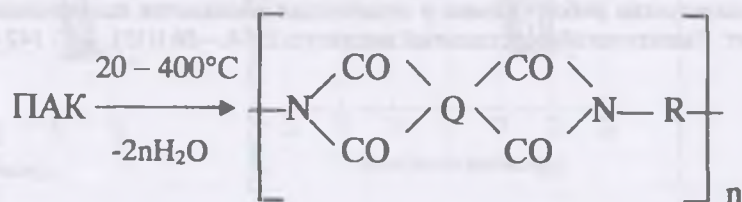
техники, в том числе для авиационной и космической техники, электроники и радиоэлектроники. На основе полиимидов созданы различные материалы: лаки, покрытия, пластмассы, композиты, связующие, пеноматериалы, пленки, волокна, каждый из которых может работать в термоэкстремальных условиях. Варьированием химического строения элементарного звена макромолекул полиимида возможно целенаправленно регулировать эксплуатационные свойства материалов, получаемых на их основе.

Наиболее распространенный способ получения линейных волокнообразующих полимеров – двухстадийный.

Первая стадия – низкотемпературная конденсация диангидридов тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами в полярных апротонных растворителях (диметилформамиде, диметилацетамиде, диметилсульфоксиде, N-метилпирролидоне) с образованием растворимого форполимера – полиамидокислоты – протекает по следующей схеме:



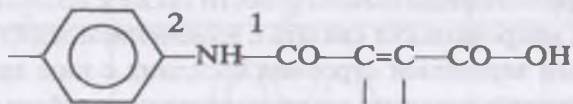
Волокна из полиамидокислот формируют по мокрому способу. После удаления остатков растворителя и сушки их подвергают термической твердофазной циклодегидратации путем постепенного подъема температуры от 20 до 300–400 °С в зависимости от химического строения исходных мономеров в вакууме или инертной среде:



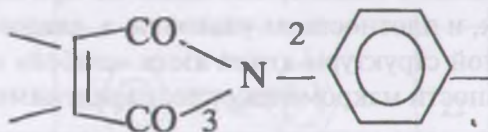
Многими исследователями установлено, что при переходе от полипирромелитимидов к полиариленимидам со сложными диангидридными и бесшарнирными диаминами фрагментами повторяющегося звена, а от них к полностью ароматическим полиариленимидам наблюдается упрочнение макромолекул [1].

Существует несколько подходов к объяснению изменения прочности макромолекул полиимидов различного химического строения. Одна из причин, по нашему мнению, наиболее вероятная, – это разрушение полиимидных цепей на стыке диаминальных и диангидридных фрагментов, то есть связей С–N, особенно в связи с тем, что процесс имидизации при получении полиариленимидов никогда не протекает на 100% и полиариленимиды следует рассматривать как статистические сополимеры амидокислот и имидов.

Амидная группа содержит две относительно слабые связи между атомами азота и углерода: Ph–N (308 кДж/моль) и N–CO (332 кДж/моль). Прочность связи CO–Ph – 384 кДж/моль. Поэтому в случае полиамидокислот разрушения связей примерно можно считать равновероятными, хотя  $\Delta H_{\text{связи}}$  связи «2» на 21 кДж/моль ниже, чем связи «1»



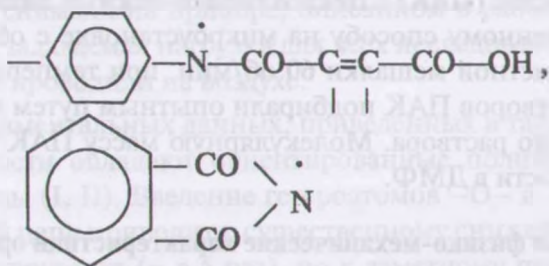
Если предположить, что наиболее слабой связью в полиариленимидных цепях является связь «2», то вопрос о том, рвутся ли связи амидокислоты или имида при разрушении образцов полиариленимидов, уже не принципиален. Вместе с тем, в случае разрушения имидного цикла не исключен также разрыв связи «3»



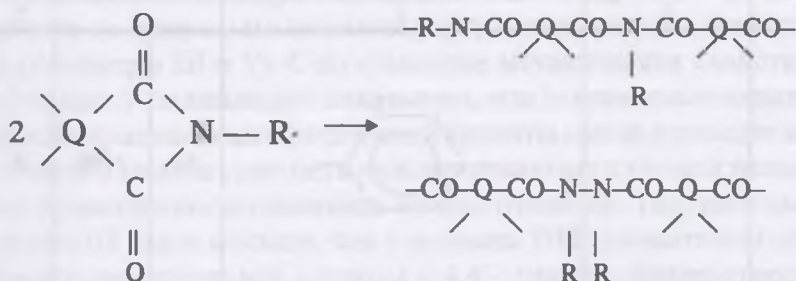
В чем же причины изменения прочности «слабых» связей «2» или «3» при варьировании химического строения полиариленимидов?

Поскольку электронное облако амидной группы имеет  $\pi$ -составляющую, было высказано предположение, что в ароматических полиамидах межфрагментные  $\pi$ -электронные взаимодействия захватывают весьма протяженные участки макромолекул, и, следовательно, ароматические полиамиды можно рассматривать как полисопряженные системы. В поляризованных  $\pi$ -комплексных ассоциатах полисопряженных систем сближение цепей дает дополнительный энергетический выигрыш в несколько десятков кДж/моль за счет межмолекулярного перекрывания  $\pi$ -электронных орбит в направлении, перпендикулярном  $\sigma$ -связям, т.е. в полисопряженных системах существуют сильные межмолекулярные взаимодействия [2]. Известно также, что ароматические полиамиды содержат парамагнитные центры, а наблюдаемые сигналы ЭПР аналогичны сигналам в полисопряженных системах, таких как, например, полифенилен.

Вместе с тем, в работе [3] было обнаружено, что при термической циклодегидратации полиамидокислот наблюдается образование больших количеств свободных радикалов, в частности, радикалов:



Однако, в любом случае, как указано в [3], спектр ЭПР принадлежит неспаренному электрону, локализованному на атоме азота, входящем в имидный цикл, а наблюдаемые изменения в спектре объясняются рекомбинацией образующихся радикалов по схеме:

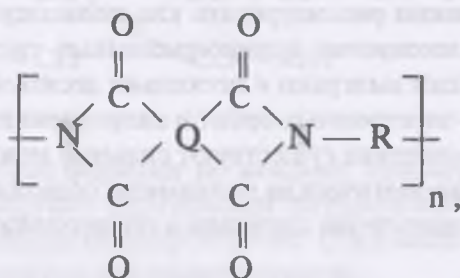


Таким образом, полиариленимиды можно отнести также к полисопряженным системам, а изменение прочности их макромолекул связать с изменением электронных характеристик атома азота, обусловленным вариацией строения соседних с ним заместителей. Вероятно, повышенная прочность макромолекул полиариленимидов, конформация которых в кристаллах характеризуется небольшой свернутостью, вызвана большей эффективностью сопряжения в цепях этих полимеров, приводящей к изменению электронной структуры «слабой» связи C–N и ее упрочнению.

По-видимому, вариации химического строения полиариленимидов приводят к изменению эффективности сопряжения в полимерных цепях по причине различий их геометрии, реализующихся в кристаллах, и плотности их упаковки, а, следовательно, и к соответствующим изменениям электронной структуры атома азота «слабой» связи C–N, что и является причиной зависимости прочности макромолекул полиариленимидов от их конфигурации.

В данной работе представляло интерес рассмотреть влияние изменения химического строения диангидридной компоненты полиариленимидов: введение в цепь макромолекулы фрагментов циклоалифатического строения вместо ароматических структур, что приводит к нарушению полисопряженности в системе полимера.

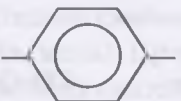
В этой связи нами осуществлен синтез и исследованы термомеханические и некоторые другие физические свойства ориентированных волокон из циклоалифатических полимеров строения

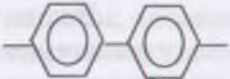

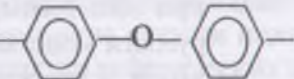
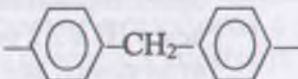
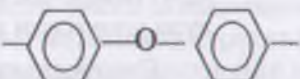


где Q и R – радикалы диангирида тетракарбоновой кислоты и диамина соответственно (см. таблицу 1).

Синтез полиамидокислот (ПАК) с циклоалифатическими диангидридными фрагментами проводили по гетерогенному способу на микроустановке с объемом реактора 25 см<sup>3</sup> и скоростью вращения лопастной мешалки 60 об/мин. при температуре реакционной смеси 15 °С. Концентрацию растворов ПАК подбирали опытным путем по величине кинематической вязкости прядильного раствора. Молекулярную массу ПАК оценивали по значениям характеристической вязкости в ДМФ.

**Таблица 1 – Некоторые физико-механические характеристики ориентированных волокон на основе циклоалифатических полиимидов**

Условное обозначение полимера	Химическое строение повторяющегося звена		$\sigma_p$	E	$\epsilon_p, \%$	$U_p, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$T_{\text{разл.}}, ^\circ\text{C}$
	>Q<	-R-					
1	2	3	4	5	6	7	
Транс-ЦГ (I)			56	1700	8	189	400

1	2	3	4		5	6	7
Транс-ЦГ-Б (II)			70	3000	3	210	390
Транс-ЦГ-ДФО (III)			50	600	30	143	310
Транс-ЦГ-ДМФ (IV)			22	510	12	—	320
Цис-ЦГ-ДФО (V)			33	500	20	126	380

Все исследования были выполнены нами на образцах максимально ориентированных моноволокон, полученных в сравнимых условиях. Формование модельных волокон проводили на установке, описанной в работе [4]. Исходные полиамидокислотные волокна вначале подвергали сушке в вакуумной сушилке, а затем осуществляли термическую имидизацию в атмосфере азота при плавном подъеме температуры до оптимальной (в зависимости от химического строения). Механические характеристики волокон при 20 °С, а также зависимости  $\sigma_p = f(T)$ ,  $E = f(T)$ ,  $\epsilon_p = f(T)$  определяли на установке УМИВ-3 [5] при зажимной длине образца 25 мм, диаметре моноволокон 30–40 мкм и скоростью растяжения 25мм/мин. Приведенные в настоящей статье значения прочности  $\sigma_p$ , удлинения при разрыве  $\epsilon_p$  и модуля упругости  $E$  являются средними арифметическими двадцати измерений.

Температуры размягчения определяли термомеханическим методом. Термодеформационные кривые снимали на приборе, описанном в работе [5]. Скорость подъема температуры 6 град./мин., задаваемая нагрузка для всех исследованных образцов составляла 0,1 кГ/мм<sup>2</sup>. Все испытания проводили на воздухе.

Как следует из экспериментальных данных, приведенных в таблице, наибольшей прочностью и модулем упругости обладают ориентированные полимеры с «бесшарнирным» фрагментом макромолекулы (I, II). Введение гетероатомов —O— и —CH<sub>2</sub>— в диаминную составляющую полиимидной цепи приводит к существенному снижению прочности (~ в 1,5–2 раза) и особенно модуля упругости (~ в 5 раз), но к заметному повышению эластичности, оцениваемой по относительному удлинению при разрыве циклоалифатических полиимидов (полимеры I–IV). Переход от изомера циклогексантадикарбоновой кислоты с транс-расположением ангидридных циклов по отношению к плоскости циклогексанового кольца к изомеру с цис-расположением ангидридных циклов в диангидридной части макромолекулы также сопровождается некоторым изменением упруго-прочностных свойств ориентированных полиимидов (полимеры III и V). Сопоставление механических свойств циклоалифатических и ароматических // полиимидов показывает, что замена диангирида пиромеллитовой кислоты на диангидрид циклоалифатической кислоты всегда приводит к определенному понижению прочности и модуля упругости ориентированных пленок и волокон. Однако при этом наблюдается существенное возрастание их эластичности. Так, например, если модуль упругости у полимера III вдвое меньше, чем у аримида ПМ (ароматического полиимид на основе диангирида пиромеллитовой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида), то удлинение при разрыве втрое больше (при примерно равной прочности).

Изменения термомеханических свойств моноволокон из циклоалифатических полиимидов в широком интервале температур представлены на рис. 1.

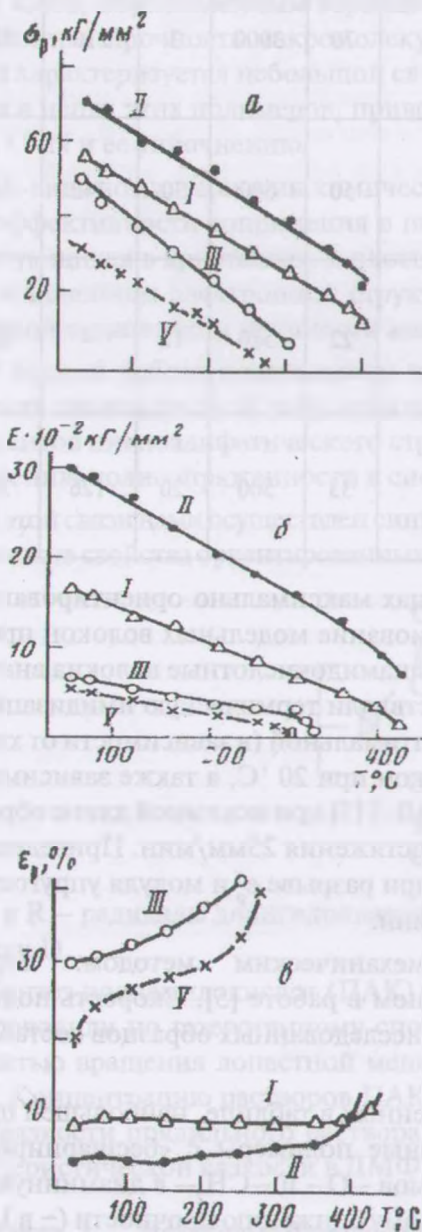


Рисунок 1 – Термомеханические кривые

Зависимость прочности (а), модуля упругости (б) и относительного удлинения при разрыве (в) от температуры для циклоалифатических полиимидов I – V

температур размягчения, вызвано, по-видимому, пространственным строением диангидридов 1, 2, 3, 4-циклогексантадикарбоновой кислоты. Энергия активации процесса разрушения  $U_0$ , являющаяся мерой условной теоретической прочности полимеров и их теплостойкости [6], изменяется в зависимости от химического строения циклоалифатических полиимидов почти вдвое. При этом наблюдается та же закономерность, что и в случае их упруго-прочностных свойств, а именно: введение простой эфирной связи в полимерную цепь или же замена транс- на цис-изомер диангидрида понижает  $U_0$ . Подобную закономерность наблюдали ранее для ароматических полиимидов [7] и объясняли изменением эффективности сопряжения в цепях этих полимеров, приводящей к изменению электронной струк-

Видно, что наблюдаемая при 20 °С и рассмотренная выше взаимосвязь химического строения и механических свойств сохраняется во всем исследуемом температурном интервале. Например, при всех температурах прочность и модуль упругости модельных волокон из полимеров I и II выше, а относительное удлинение при разрыве ниже, чем полимеров III и V. Причем прочность ориентированного полиимида при 200 °С выше, чем у III в 2,2 раза и V в 5 раз, хотя при 20°С они отличались всего лишь в 1,4 и 2 раза соответственно. Еще большие различия наблюдаются при сравнении температурных зависимостей модуля упругости этих полимеров (рис. 1б).

Следует также отметить, что характер температурных зависимостей модуля упругости и удлинения при разрыве дает основание предположить, что исследованные циклоалифатические полиимиды могут размягчаться (полимеры I и II – в области 400 °С, а III и V – 300 °С).

Анализ термомеханических кривых, полученных термомеханическим методом, показал, что циклоалифатические полиимиды действительно имеют четкие температуры размягчения. Это является одной из особенностей циклоалифатических полиимидов по сравнению с ароматическими. Так, если полипиромеллитимиды с «бесшарнирным» диаминным фрагментом вообще не размягчаются, а с одной «шарнирной» связью размягчаются при температурах свыше 400 °С, то для циклоалифатических полиимидов с соответствующим строением диаминного фрагмента характерны явно выраженные температуры размягчения, понижающиеся при введении «шарнирной» группировки с 400 до 300 °С. Уменьшение интенсивности межмолекулярного взаимодействия и плотности упаковки макромолекул в ориентированных циклоалифатических полиимидов, приводящее к появлению сравнительно невысоких

туры «слабой связи» С–N. При сравнении циклоалифатических и ароматических полиимидов оказывается, что переход от диангидрида пиромеллитовой кислоты к диангидриду 1, 2, 3, 4-циклогексантетракарбоновой кислоты, независимо от строения диаминного фрагмента, сопровождается понижением энергии активации процесса разрушения  $U_0$  на 60–85 кДж/моль. Это вызвано, по-видимому, уменьшением эффективности сопряжения в цепях циклоалифатических полиимидов, снижением энергии межмолекулярного взаимодействия и образованием менее плотной и упорядоченной надмолекулярной организации ориентированных образцов. Данное предположение отчасти подтверждается результатами рентгенографического анализа волокон из циклоалифатических полиимидов. Их структура, в отличие от структуры ориентированных ароматических полиимидов, аморфна.

Таким образом, варьируя конфигурацию диаминного фрагмента цепи, можно получать ориентированные циклоалифатические полиимиды с комплексом высоких механических свойств (достаточной прочностью и модулем упругости при хорошей эластичности). Вместе с тем, особенности пространственного строения диангидридов циклоалифатических тетракарбоновых кислот, приводящие к особенностям их межмолекулярной укладки, вызывают ряд изменений физических свойств таких полиимидов по сравнению с ароматическими. Существенное ослабление сильных межмолекулярных физических взаимодействий, наблюдаемых в ароматических полиимиде, и разрыхление структуры уменьшают также вероятность образования во время термической имидизации химических межцепных швов.

### Литература

1. Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. и др. Полиимиды. Синтез. Свойства. Применение // Мн.: БГТУ, 2002, 330 с.
2. Прокопчук Н.Р., Баклагина Ю.Г., Коржавин Л.Н., Сидорович А.В., Котон М.М. // Высокомолек. соед., 1977, т.19А, С. 1126–1131.
3. Крутько Э.Т. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук // 2002. – Мн.: БГТУ. – 41 с.
4. Коржавин Л.Н. Кандидатская диссертация // Ленинград, ЛИТЛП им. С.М. Кирова, 1971.
5. Рудаков А.П., Семенов А.М. // Механика полимеров, 1965, № 3, с.155–159.
6. Савицкий А.В., Демичева В.П. // Высокомолек. соед., 1977, т.19А, с.225–230.
7. Котон М.М., Прокопчук Н.Р., Коржавин Л.Н., Френкель С.Я. // Докл. АН СССР, 1976, с.230, 1110–1113.

УДК 66.097.3:546.047.76

## ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО

В.З. Радкевич, Т.Л. Сенько, С.Г. Хаминец, Ю.Г. Егиазаров

*ГНУ «Институт физико-органической химии» НАН Б, г. Минск, Беларусь*

Для создания рабочих элементов легких респираторов, обладающих высокой эффективностью в очистке воздуха от вредных веществ, целесообразно использовать каталитические системы на основе волокнистых материалов.

В настоящей работе в качестве носителей для приготовления каталитических систем низкотемпературного окисления СО использовали волокнистый карбоксильный катионит ФИБАН К-4 (диаметр волокна – 35 – 40 мкм, обменная емкость – 4,5 мг-экв/г, степень набухания – 40%), разработанный в ИФОХ НАН Беларуси [1], а также углеродные волокнистые материалы карбопон и бусофит (диаметр волокон – 5–10 мкм, величина сорбции воды 0,64 и 0,17 см<sup>3</sup>/г, средний диаметр пор 23 и 25 Å,  $S_{уд}$  по адсорбции азота 780 и 670 м<sup>2</sup>/г соответственно, выпускаемые производственным объединением «Химволокно» (г. Светлогорск).