

В. И. ВЕТТЕГРЕНЬ, Н. Р. ПРОКОПЧУК, Л. Н. КОРЖАВИН,
С. Я. ФРЕНКЕЛЬ, член-корреспондент АН СССР М. М. КОТОН

ПРОЧНОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИМИДНЫЙ ЦИКЛ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

В последнее время внимание многих исследователей привлекают термостойкие полимеры, содержащие имидный цикл в основной цепи. Они обладают высокой прочностью, стойкостью к высоким температурам, различного рода излучениям, химически агрессивным средам и могут достаточно легко перерабатываться в изделия: пленки, волокна и т. п.

Представляло интерес выяснить какова прочность макромолекул * этого класса полимеров, как она связана с конфигурацией повторяющегося звена полимерной цепи и в какой мере она соотносится с реально достигнутыми в настоящее время прочностями образцов.

Для решения задачи использовался метод инфракрасной спектроскопии ^(1, 2).

К ориентированным пленкам полимеров прикладывалось растягивающее механическое напряжение непосредственно в кюветном отделении спектрофотометров ДС-403Ж и УР-20. При помощи инфракрасных спектров нагруженных образцов определялись величины напряжений на сегментах макромолекул.

В основу методики определения напряжений положено явление смещения частот колебаний сегментов макромолекул под влиянием механических сил. Величина смещения $\Delta\nu$, как было показано в ⁽²⁻⁴⁾, растет прямо пропорционально напряжению на сегменте Σ : $\Delta\nu = \alpha \Sigma$. Значения α находились по методике, описанной в ⁽²⁾.

Измерения показали, что для всех исследованных полимеров (№№ 1-17, табл. 1) приложенное к образцу напряжение распределяется по сегментам крайне неравномерно. Так обычно на 90-95% сегментов напряжения близки к приложенным. На оставшихся 5-10% они значительно больше и достигают величины $\Sigma_m = \Delta\nu/\alpha - 1000-3000$ кг/мм². Значения Σ_m растут при увеличении напряжения на образце. При достижении напряжения, соответствующего разрывному для образца, Σ_m приобретает величину Σ_f , которая соответствует прочности полимерной молекулы при фиксированной температуре и времени (в наших опытах время составляло 10-30 мин., а температура 25° С) ⁽¹⁾. Найденные значения Σ_f приведены в табл. 1.

Погрешность Σ_f определяется, главным образом, погрешностью определения α и составляет 10-20% от измеряемой величины. Для получения более достоверных значений измерения проводились там, где это возможно, на нескольких полосах. Кроме Σ_f в табл. 1 даны значения разрывных усилий $F = \Sigma_f S$, где S - сечение полимерной цепи ⁽⁵⁻⁸⁾.

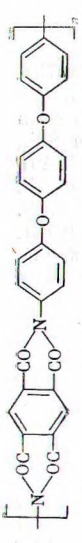
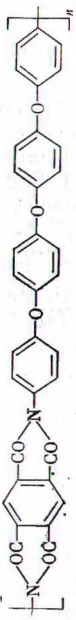
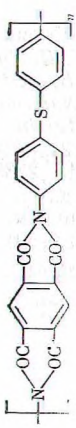
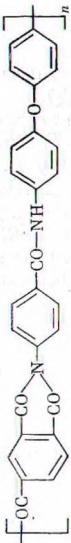
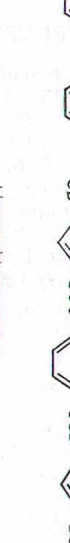
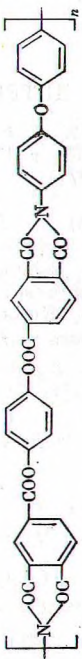
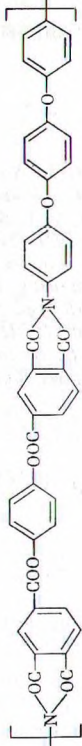
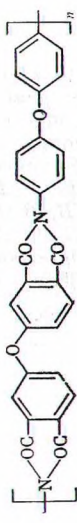
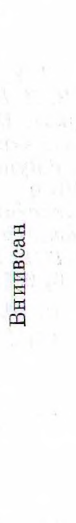
Рассмотрение данных табл. 1 показывает, что ароматические полиамиды (№№ 5, 6 в табл. 1) имеют значения прочности цепи приблизительно те же самые, что и ранее изученные гибкоцепные полимеры (№№ 1-4). Наиболее простые по строению из класса полиимидов - полипирометил-

* Очевидно, что понятие прочность к отдельным молекулам не применимо. Под термином «прочность макромолекул» мы понимаем прочность идеальной кристаллической решетки полимера.

Таблица 1

Прочности макромолекул полигетероариленов и некоторых гибкоцепных полимеров

МНЭ п.п.	Полимер	Полоса ν , см ⁻¹	α_1 , $\frac{\text{см}^{-1} \cdot \text{мм}^2}{\text{кг}}$	Σf_i , кг/мм ²	$\Sigma/S \cdot 10^{-4}$, дин/деп ²	σ_f , кг/мм ²	$g = \Sigma f_i / \sigma_f$
1		1350	-0,08	800	2,5	120	7
2		941 972 1045 1103 1168	-0,05 -0,026 -0,04 -0,032 -0,010	1000 1200 900 900 1200	3,4 4,1 3,1 3,1 4,1	130	8
3		845 976	-0,021 -0,06	1600 1500	3,3 3,1	130	12
4		930	-0,022	1900	3,4	170	11
5		782	-0,038	1600	4,6	78	20
6		763	-0,025	1900	4,4	210	9
7	Винилон 	1022	-0,013	3000	-	280-360	8-11
8		517 605	-0,03 -0,028	1900 2000	4,8 5,0	65	30

9		518 1015	-0,028 -0,013	2000 1900	4,8 4,6	84	23
10		517	-0,029	2000	4,8	70	28
11		509	-0,040	1600	4,4	30	53
12		519	-0,027	1700	3,4	55	31
13		517	-0,026	1550	3,5	50	31
14		520 561 1019	-0,017 -0,012 -0,018	3500 3000 3300	7,7 6,6 7,2	160	20
15		520 1019	-0,019 -0,014	3300 3000	7,6 6,9	130	24
16		606 647 1018	-0,006 -0,011 -0,010	3300 3200 3500	9,2 8,9 9,8	35	94
17		530 743 1027	-0,0045 -0,0070 -0,010	4000 3300 3600	9,3 7,7 8,4	220	16

Полиамидо-имид

Випивсан

литимиды (№№ 8—11) имеют прочность цепи, близкую к полиамамидам. Близкие значения прочности имеют также макромолекулы полиамидоимидов (№№ 12, 13). Усложнение конфигурации цепи за счет введения сложных диангидридных фрагментов увеличивает прочность цепи примерно в 1,5—2 раза (№№ 14—16). Такой же прочностью обладает и цепь ароматического полимера «Вниивлопа».

Какова же причина упрочнения цепи при переходе от простых полиимидов к полиимидам со сложными диангидридными фрагментами? Предварительный анализ показывает, что, по-видимому, наиболее слабым местом повторяющегося звена полимерной цепи полиимидов является связь N—Ph. Вероятно, возрастание прочности цепи при введении сложных диангидридных фрагментов вызвано изменением электронной структуры упомянутой связи.

Наряду с прочностью макромолекул в табл. 1 приведены достигнутые в настоящее время максимальные значения прочности образцов σ_f , измеренные нами для полимеров №№ 8—17 и заимствованные из литературы для полимеров №№ 1—7, там же представлены величины коэффициента перенапряжений $g = \Sigma_f / \sigma_f$. Видно, что прочность макромолекул на порядок превосходит прочность образцов. В этом смысле полигетероарилены практически не отличаются от изученных ранее гибкоцепных полимеров. Однако большие значения прочности макромолекул, особенно полиимидов со сложной диангидридной компонентой, позволяют считать, что класс термостойких полигетероариленов с имидным циклом в цепи наиболее перспективен для получения материалов, обладающих высоким комплексом механических свойств в широком интервале температур.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
Академии наук СССР

Поступило
3 V 1976

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР
Ленинград

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ V. I. Vettegren, I. I. Novak, K. J. Friedland, Intern. J. Fract., v. 11, 789 (1975).
- ² В. И. Веттегрень, И. И. Новак, ФТТ, т. 15, 1417 (1973).
- ³ А. И. Губанов, В. А. Кособукин, Мех. полимеров, т. 1, 33 (1975).
- ⁴ В. И. Веттегрень, В. А. Кособукин, Оптика и спектроскопия, т. 31, 589 (1974).
- ⁵ I. Sakurada, T. Ito, K. Nakamae, J. Polymer Sci., C, Polymer Symposia, v. 15, 75 (1966).
- ⁶ T. R. Manley, C. G. Martin, Polymer, v. 14, 491 (1973).
- ⁷ Ю. Г. Баглагина, Н. В. Ефанова и др., ДАН, т. 221, 609 (1975).
- ⁸ Ю. Г. Баглагина, Н. В. Михайлова и др., Высокомолек. соед., т. А15, 2738 (1973).
- ⁹ А. В. Савицкий, Б. Я. Левин, В. П. Демичева, Высокомолек. соед., т. А15, 1286 (1973).
- ¹⁰ Г. И. Кудрявцев, А. В. Волохина, Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, т. 6, 665 (1966).
- ¹¹ Г. И. Кудрявцев и др., Хим. волокна, т. 6, 70 (1974).