

УДК 541.64:539.3

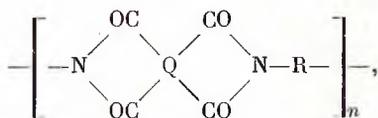
ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРИЕНТИРОВАННЫХ ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ

Воложин А. И., Крутько Э. Т., Прокочук Н. Р., Коржавин Л. Н., Паушкин Я. М.

Синтезированы циклоалифатические полиимиды на основе стереоизомерных диангидридов 1,2,3,4-циклогексантетракарбоновой кислоты с *цис*- и *транс*-расположением ангидридных циклов относительно плоскости циклогексанового кольца и ряда ароматических диаминов: *n*-фенилендиамина, бензидина, 4,4'-диаминодифенилоксида, 4,4'-диаминодифенилметана. Изучены термомеханические свойства ориентированных модельных моноволокон из указанных полиимидов. Исследовано влияние химического строения полученных полиимидов на их структуру и физико-механические свойства в широком температурном интервале.

Полиимиды являются одним из наиболее перспективных классов термостойких полимеров [1]. В работах [2-4] приведены результаты исследования взаимосвязи химического строения ароматических полиимидов со структурой и механическими свойствами ориентированных пленок и модельных волокон, полученных на их основе. Дальнейшее накопление подобных данных с целью установления еще более полных корреляций между свойствами и строением в широком ряду полиимидов представляется не только целесообразным, но и необходимым.

Нами осуществлен синтез и исследованы термомеханические и некоторые другие физические свойства ориентированных волокон из циклоалифатических полиимидов строения



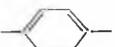
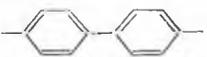
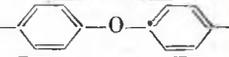
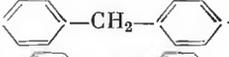
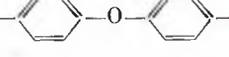
где Q и R — радикалы диангидрида тетракарбоновой кислоты и диамина соответственно (таблица).

Получение диангидридов циклоалифатических тетракарбоновых кислот и синтез полиамидокислот. Для получения полиимидов использовали диангидриды *цис*-1,2,3,4-циклогексантетракарбоновой (полимер V) и *цис*-1,2-*транс*-3,4-циклогексантетракарбоновой кислот (полимеры I-V), методика синтеза которых описана в работах [5, 6], и следующие диамины: *n*-фенилендиамин, бензидин, 4,4'-диаминодифенилоксид, 4,4'-диаминодифенилметан.

Синтез полиамидокислот (ПАК) проводили по гетерогенному способу на микроустановке с объемом реактора 25 см³ и скоростью вращения лопастной мешалки 60 об/мин при температуре реакционной смеси 15°. Концентрацию растворов ПАК подбирали опытным путем по величине кинематической вязкости прядильного раствора. Молекулярную массу ПАК оценивали по значениям характеристической вязкости в ДМФ.

Формование модельных волокон и их испытания. Ранее было показано, что для установления последовательности количественных корреляций в ряду химическое строение – структура – механические свойства необходимо изучать высокоориентированные полимерные системы [2]. Поэтому все исследования были выполнены нами на образцах максимально ориентированных моноволокон, полученных в сравнимых условиях. Формование модельных волокон проводили на установке, описанной в работе [7]. 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°, а также зависимость $\sigma=f(T)$, $E=f(T)$, $\epsilon_p=f(T)$ определяли на установке УМИВ-3 [8] при зажимной длине образца 25 мм, диаметре моноволокон 30–40 мкм и скорости растяжения 25 мм/мин. Приведенные в настоящей статье значения прочности

Некоторые физико-механические характеристики ориентированных волокон на основе циклоалифатических полиимидов

Условное обозначение полимера	Химическое строение повторяющегося звена		σ_p кг/мм ²	E	ϵ_p , %	U_p , ккал/моль	Траммгч, г
		$-R-$					
Транс-ЦГ (I)			56	1700	8	45	400
Транс-ЦГ-Б (II)			70	3000	3	50	390
Транс-ЦГ-ДФО (III)			50	600	30	34	310
Транс-ЦГ-ДМФ (IV)			22	510	12	—	320
Цис-ЦГ-ДФО (V)			33	500	20	30	280

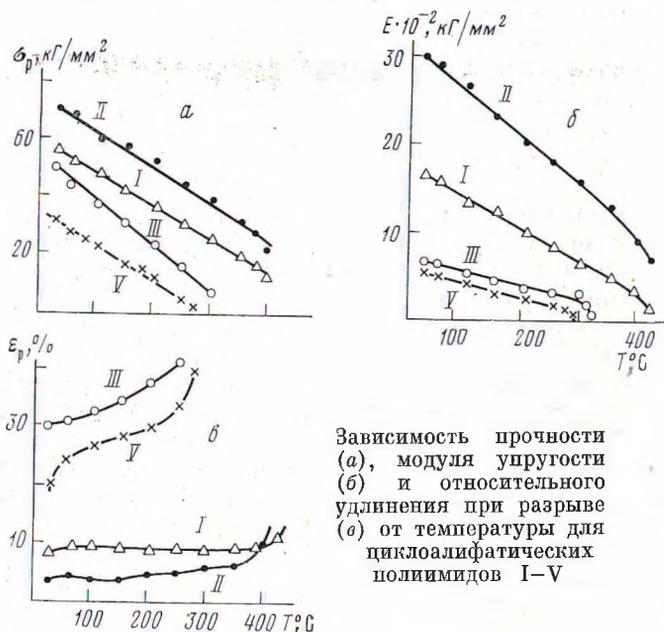
σ_p , удлинения при разрыве ϵ_p и модуля упругости E являются средними арифметическими двадцати измерений.

Температуры размягчения определяли термомеханическим методом. Термодинамические кривые снимали на приборе, описанном в работе [8]. Скорость подъема температуры 6 град/мин, задаваемая нагрузка для всех исследованных образцов составляла 0,1 кг/мм². 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 $-CH_2-$ в диаминную составляющую полиимидной цепи приводит к существенному снижению прочности (\sim в 1,5–2 раза) и особенно модуля упругости (\sim 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 упругопрочностных свойств ориентированных полиимидов (полимеры III и V). Сопоставление механических свойств циклоалифатических (таблица) и ароматических [3, 4] полиимидов показывает, что замена диангидрида пиромеллитовой кислоты на диангидрид циклоалифатической кислоты всегда приводит к определенному понижению прочности и модуля упругости ориентированных пленок или волокон. Однако при этом наблюдается существенное возрастание их эластичности. Так, например, если модуль

упругости у полимера III вдвое меньше, чем у аримида ПМ (ароматического полиимида на основе диангида 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 рисунке. Видно, что наблюдаемая при 20° 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 II при 200° выше, чем III в 2,2 раза и V в 5 раз, хотя при 20° они отличались всего лишь в 1,4 и в 2 раза соответственно. Еще большие различия наблюдаются при сравнении температурных зависимостей модуля упругости этих полимеров (рисунки, б).



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

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°, а III и V — 300°).

Анализ термдеформационных кривых, полученных термомеханическим методом, показал, что циклоалифатические полиимиды действительно имеют четкие температуры размягчения (таблица). 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°, то для циклоалифатических полиимидов с соответствующим строением диаминного фрагмента характерны явно выраженные температуры размягчения, понижающиеся при введении «шарнирной» группировки с 400 до 300° (таблица). Уменьшение интенсивности межмолекулярного взаимодействия и плотности упаковки макромолекул в ориентированных циклоалифатических полиимидах, приводящее к появлению сравнительно невысоких температур размягчения, вызвано, по-видимому, пространственным строением диангидридов 1, 2, 3,

4-циклогексантетракарбоновой кислоты. Энергия активации процесса разрушения U_0 , являющаяся мерой условной теоретической прочности полимеров и их теплоустойкости [9], изменяется в зависимости от химического строения циклоалифатических полиимидов почти вдвое (таблица). При этом наблюдается та же закономерность, что и в случае их упругопрочностных свойств, а именно: введение простой эфирной связи в полимерную цепь или же замена *транс*- на *цис*-изомер диангирида понижает U_0 . Подобную закономерность наблюдали ранее для ароматических полиимидов [10] и объясняли изменением эффективности сопряжения в цепях этих полимеров, приводящей к изменению электронной структуры «слабой связи» C—N. При сравнении циклоалифатических и ароматических полиимидов оказывается, что переход от диангирида пиромеллитовой кислоты к диангириду 1, 2, 3, 4-циклогексантетракарбоновой кислоты независимо от строения диаминоного фрагмента сопровождается понижением энергии активации процесса разрушения U_0 на 15—20 ккал/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 диаминоного 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 диангиридов 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 полиимидах, и разрыхление структуры уменьшают также вероятность образования во время термической имидизации химических межцепных сшивок.

Институт физико-органической химии АН БССР

Поступила в редакцию
30 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969, стр. 211.
2. Ю. Г. Баклагина, Н. В. Ефанова, Н. Р. Прокопчук, Л. Н. Коржавин, А. В. Сидорович, Ф. С. Флоринский, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 221, 609, 1975.
3. Л. Н. Коржавин, Н. Р. Прокопчук, Ю. Г. Баклагина, Ф. С. Флоринский, Н. В. Ефанова, А. М. Дубнова, С. Я. Френкель, М. М. Котон, Высокомолек. соед., А18, 707, 1976.
4. Н. Р. Прокопчук, Ю. Г. Баклагина, Л. Н. Коржавин, А. В. Сидорович, М. М. Котон, Высокомолек. соед., А19, 1126, 1977.
5. А. И. Воложин, Э. Т. Крутько, Л. И. Воробьева, Я. М. Паушкин, Изв. АН БССР, серия химич., 1976, № 2, 109.
6. O. Diels, K. Alder, Liebigs Ann. Chem., 490, 257, 1931.
7. Л. Н. Коржавин, Кандидатская диссертация, Ленинград, ЛИТЛП им. С. М. Кирова, 1971.
8. А. П. Рудаков, А. Н. Семенов, Механика полимеров, 1965, № 3, 155.
9. А. В. Савицкий, В. П. Демичева, Высокомолек. соед., А19, 225, 1977.
10. М. М. Котон, Н. Р. Прокопчук, Л. Н. Коржавин, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 230, 1410, 1976.

**THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF ORIENTED CYCLOALIPHATIC
POLYIMIDES**

*Volozhin A. I., Krut'ko E. T., Prokopchuk N. R., Korzhavin L. N.,
Paushkin Ya. M.*

S u m m a r y

Cycloaliphatic polyimides have been synthesized on the basis of stereoisomeric anhydrides of 1,2,3,4-cyclohexanetetracarboxylic acid with *cis* and *trans*-position of anhydride cycles regarding the plane of cyclohexane ring and a number of aromatic diamines: *p*-phenylenediamine, benzidine, 4,4'-diaminodiphenyl ether, 4,4'-diaminodiphenylmethane. The thermomechanical properties of the oriented model monofibers of the said polyimides have been studied. The effect of the chemical constitution of the polyimides obtained on their structure, thermal and physical-mechanical properties has been studied in the wide range of temperatures.
