

УДК 677.46/47:541.6

Н. Р. ПРОКОПЧУК, И. А. БОГДАНОВИЧ,
Э. Т. КРУТЬКО, А. И. ВОЛОЖИН

ОБЛАСТИ РАБОТОСПОСОБНОСТИ ВОЛОКОН ИЗ ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ

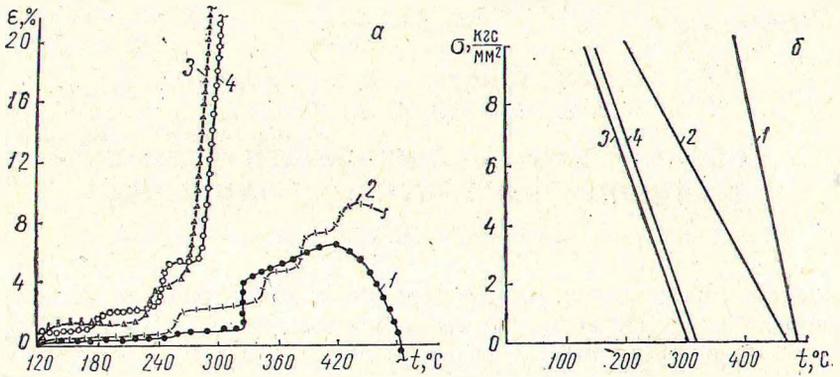
(Представлено академиком АН БССР Я. М. Паушкиным)

Одной из важнейших эксплуатационных характеристик полимерных изделий является область напряжений и температур, в которой обеспечивается их работа (область работоспособности) ⁽¹⁾. Удобной методикой оценки областей работоспособности волокон является термомеханическая спектрометрия ⁽²⁾. В настоящей работе с помощью этой методики проведено определение областей работоспособности волокон из полиимидов (ПИ) на основе ароматических диаминов и стереоизомерных диангидридов циклогексантетракарбоновой кислоты, химическое строение которых приведено в таблице. Условия синтеза этих полимеров, получения из них пленок и волокон, их механические и термические свойства описаны в ⁽³⁻⁶⁾. Кривые термомеханического анализа (ТМА) снимали на приборе УМИВ-3. Предварительно нагруженные образцы моноволокон $\varnothing 50$ мк (начальные напряжения на образцы составляли: 0,4; 3,0; 10,0 кг/мм²) деформировались в ходе опытов в статической воздушной среде под действием температуры, линейно возрастающей со скоростью 5 град/мин (рисунок, а). Зажимная длина образцов — 20 мм, режим нагружения — квазистатический, вид деформации — растяжение. Погрешность измерения температуры, деформации и напряжения не превышала 2—5%. Расчет энергии активации процесса разрушения U_0 и структурно-чувствительного коэффициента γ проводили из зависимости температуры разрушения от напряжения по уравнению Журкова. Результаты испытаний и расчетов представлены на рисунке и в таблице.

Рассмотрение кривых ТМА (рисунок, а) показывает, что ПИ тЦГ-ДФО и цЦГ-ДФО при воздействии на них температуры ведут себя как линейные аморфные полимеры с хорошо развитой флуктуационной сеткой межмолекулярных контактов и тремя областями релаксационных состояний: стеклообразным (<220 °С), высокоэластическим (220—280 °С), вязкотекучим (>280 °С). Пластическая деформация (течение) ПИ тЦГ-ДФО и цЦГ-ДФО связана со взаимным перемещением макромолекул под действием приложенного напряжения вследствие ослабления флуктуационной сетки тепловым движением. ТМА кривые волокон тЦГ-ПФ и тЦГ-Б имеют более сложный характер. Полиимиды тЦГ-ПФ и тЦГ-Б по своему химическому строению следует отнести к жесткоцепным полимерам, для которых по термодинамическим причинам высокоэластическое состояние не свойственно.

Области работоспособности волокон (рисунок, б) сильно зависят от химического строения ПИ. Наиболее широкой как по температуре, так и по напряжению является область работоспособности у ПИ тЦГ-Б,

макромолекулы которого упакованы наиболее плотно, а межмолекулярные взаимодействия наиболее интенсивны. Совершенство укладки молекулярных цепей тЦГ-Б по сравнению с другими циклоалифатическими ПИ подтверждается низкими значениями γ , а наличие сильных межмолекулярных взаимодействий — высокими значениями U_0 (таблица). Снижение «ароматичности» повторяющегося звена ПИ, т. е. переход от тЦГ-Б к тЦГ-ПФ, сопровождается заметным сужением области работоспособности волокон. Происходит сдвиг границы области работоспособности в сторону низких температур и особенно в сторону меньших



ТМА кривые (а) и области работоспособности (б) волокон из циклоалифатических ПИ (нумерация кривых в соответствии с обозначениями в таблице)

напряжений. Все эти изменения связаны со снижением энергии межмолекулярного взаимодействия и разрыхлением структуры, вызванными возрастанием в повторяющемся звене тЦГ-ПФ доли циклоалифатического диангидридного фрагмента, имеющего в отличие от бензольного кольца не плоское, а объемное пространственное строение. Еще большее сужение области работоспособности наблюдается при введении в диаминную компоненту между двумя бензольными кольцами шарнирного гетероатома —O— (полимер тЦГ-ДФО), вокруг которого осуществляется поворот отдельных частей макромолекулы, приводящий к конформациям с сильными изгибами (7). Температурная граница области работоспособности смещается до 300°C, U_0 снижается с 55 до 42 ккал/моль, а γ возрастает с 0,72 до 1,27 $\frac{\text{ккал} \cdot \text{мм}^2}{\text{моль} \cdot \text{кгс}}$. Плотность упаковки

и межмолекулярные взаимодействия уменьшаются настолько, что ПИ тЦГ-ДФО приобретает важные в практическом отношении способности

Энергия активации разрушения U_0 и структурно-чувствительные коэффициенты γ ПИ волокон, рассчитанные из ТМА кривых

№	Условные обозначения	Химическое строение полимера	U_0 , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	γ , $\frac{\text{ккал} \cdot \text{мм}^2}{\text{моль} \cdot \text{кгс}}$
1	тЦГ-Б		55	0,72
2	тЦГ-ПФ		52	—
3	тЦГ-ДФО		42	1,27
4	тЦГ-ДФО		43	1,19

переходить в вязкотекучее состояние и растворяться в полярных растворителях. Подобными свойствами обладает и ПИ α ЦГ-ДФО, отличающийся от тЦГ-ДФО незначительным смещением границ области работоспособности в сторону больших температур и напряжений.

Таким образом, показано, что волокна из циклоалифатических ПИ наряду с высокой термостойкостью, хорошими прочностью, модулем упругости и эластичностью обладают также достаточно широкими областями работоспособности.

Summary

The workability ranges of cycloaliphatic polyimide-based fibres are determined by thermomechanic analysis.

Литература

- ¹ Слонимский Г. Л., Аскадский А. А. *Механика полимеров*, 1965, № 1, с. 36—43. ² Прокопчук Н. Р., Кренев В. В., Резлер Р. Я. и др. *Высокомолек. соед.*, 1977, т. 19А, № 7, с. 1605—1614. ³ Воложин А. И., Крутько Э. Т., Прокопчук Н. Р. и др. *ДАН БССР*, 1978, т. 22, № 9, с. 811—813. ⁴ Воложин А. И., Крутько Э. Т., Прокопчук Н. Р., Паушкин Я. М. *ДАН БССР*, 1978, т. 22, № 10, с. 914—916. ⁵ Воложин А. И., Прокопчук Н. Р., Крутько Э. Т. и др. *Высокомолек. соед.*, 1979, т. 21А, № 8, с. 1885—1889. ⁶ Воложин А. И., Крутько Э. Т., Прокопчук Н. Р. и др. *Высокомолек. соед.*, 1979, т. 21А, № 12, с. 2779—2782. ⁷ Прокопчук Н. Р. Автореф. канд. дис.— Л., 1977.— 16 с.

*Институт физико-органической химии
АН БССР*

Поступило 07.07.80