

Ю. Г. БАКЛАГИНА, Н. В. ЕФАНОВА, Н. Р. ПРОКОПЧУК,  
Л. Н. КОРЖАВИН, А. В. СИДОРОВИЧ, Ф. С. ФЛОРИНСКИЙ,  
член-корреспондент АН СССР М. М. КОТОН

### СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА ПИРОМЕЛЛИТОВОЙ КИСЛОТЫ

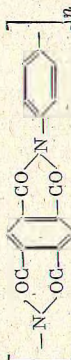
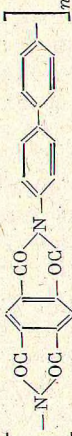


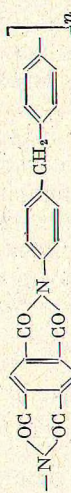
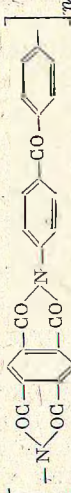
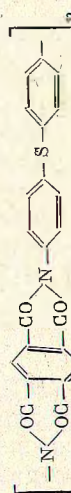
Полиимиды (ПИ) представляют обширный класс высокомолекулярных соединений с комплексом ценных свойств (<sup>1</sup>). Строение диангидридной и диаминной составляющих определяет физико-механические свойства различных рядов этих полимеров. В результате систематической вариации химического строения диаминной составляющей нам удалось установить факторы, определяющие структуру ПИ, а также корреляцию ее с физико-механическими свойствами, когда диангидридной компонентой является диангидрид пиромеллитовой кислоты.

Объекты изучения, представленные в табл. 1, можно разделить на 3 группы полимеров. В первой группе (№№ 1—4) диаминная составляющая содержала жесткие фрагменты с систематически увеличивающимся числом фениленовых ядер (№№ 1—4). Поскольку имидные циклы являются жесткими, молекулярные цепи первой группы полимеров обладают наименьшей подвижностью. Вторая группа (№№ 5—7) отличалась наличием в диаминной составляющей шарнирных группировок ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$ , S), обеспечивающих значительную подвижность цепей. В полимерах последней группы подвижность обеспечивается за счет введения различного числа фениленоксидных групп (№№ 8—11).

Исходные и химически имидизованные пленки ПМПФ, ПМБ, ПМТФ обладают аморфной структурой, которая сохраняется при прогреве образцов до 200°С. Дальнейшая термообработка пленок (до 300—350°) приводит к появлению на рентгенограммах четких дифракционных рефлексов, свидетельствующих о высокой степени упорядоченности макромолекул, сохраняющейся вплоть до 500°. В процессе термической обработки в пленках происходит преимущественный рост кристаллов, оси которых с располагаются в плоскости пленки (<sup>2</sup>). В пленках ПМПФ, ПМБ, ПМТФ возникает аксиально-плоскостная текстура.

Исследование волокон ПМПФ, ПМБ и ПМТФ (<sup>3</sup>), кратность вытяжки которых не превышает  $\lambda=2$ , показало, что значение модуля упругости 2—3·10<sup>3</sup> кг/мм<sup>2</sup>. Наибольшей прочностью и модулем обладает волокно ПМБ. Ориентированные образцы (волокна и пленки) ПАК, ПМБ, по рентгенографическим данным, имели полуупорядоченную структуру — аморфную текстуру (<sup>4</sup>). Дальнейший прогрев таких образцов до 350° приводил к образованию в волокне и ориентированной пленке аксиальной текстуры, ось которой совпадает с направлением оси вытяжки. Волокна ПАК ПМПФ и ПМТФ не давали аморфной текстуры, но в результате термообработки упорядоченные области этих полимеров приобретали взаимную укладку цепей, аналогичную той, которая возникает в пленках и волокнах ПМБ. Об этом свидетельствуют кристаллографические данные, полученные при расчете рентгенограмм всех трех полимеров (табл. 1). Плотности волокон первой группы возрастали после имидизации; наибольшее  $\rho$  наблюдалось у ПМФП. Поворот фениленового цикла в диаминной части молекулы ПМПФ из пара- в мета-положение понижает симметрию молекулярной цепи и приводит к значительным

Таблица 1\*

№ п. п.	Полимер		λ	σ <sub>20°</sub> , Гемс	ε <sub>20°</sub> , %	P <sub>20°</sub> , кг/мм <sup>2</sup>	Кристаллографические данные			
	название	химическая формула					параметры ячейки, Å	Z		
		Плотность волокна ρ, г/см <sup>3</sup>						Р <sub>рентг.</sub> , г/см <sup>2</sup>		
		ПАК	ПИ							
1	ПМПФ		1,48	1,56	2	18	1,6	2,460	2	1,66
2	ПМВ		1,41	1,48	2	29	1,6	3,560	2	1,56
3	ПМТФ		1,36	1,45	1,7	16	1,2	2,140	2	1,49
4	ПММФ		1,42	1,42	24	12	30	460	—	—
5	ПМДМФ		1,33	1,24	20	10	16	530	—	—
6	ПМВФ		1,42	1,42	9	14	26	314	—	—
7	ПМС		1,42	1,42	12	20	20	410	—	—

8	ПМ		—	1,42— 1,45	8	36	12	1,500 a = 12,62 b = 7,94 c = 32	8	1,56
9	ПФГ		—	1,40	27	70	8	2,500 a = 5,64 b = 8,30 c = 21,8	2	1,55
10	ПМ-4		1,35	1,40	18	40	6	1,450 a = 8,42 b = 5,58 c = 53,4	4	1,50
11	ПМР		1,36	1,40	9	20	2,8	1,160 a = 8,76 b = 5,47 c = 43,4	4	1,51

\* ПАК — полиамидокислоты,  $\sigma$  — прочность,  $\epsilon$  — удлинение при разрыве,  $E$  — модуль упругости,  $Z$  — число мономерных единиц в ячейке.  
\*\*  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  — равно 90°.

конформационным затруднениям при взаимной укладке макромолекул ПММФ. Структура волокон ПММФ, прогретых до 420—440°, остается аморфной.

Влияние природы различных «шарнирных» группировок, вводимых в диаминовую часть молекул, на механические свойства и структуру полиимидных волокон, изучалось на системах ПМДФМ, ПМБФ, ПМС и ПМ. Все волокна, полученные из этих полимеров, имеют высокую степень вытяжки ( $\lambda=10-20$ ). Термообработка полимеров второй группы (№№ 5—7), обладающих низкими модулями упругости ( $(0,3-0,5) \cdot 10^3$  кг/мм<sup>2</sup>) не привела к увеличению значения плотностей и образованию упорядоченных структур.

Существенно лучшие механические характеристики ( $(1-2,5) \cdot 10^3$  кг/мм<sup>2</sup>) дают исследованные нами (ПМР и ПМ-4) и изученные ранее (ПМ и ПФГ) (5) полиимидные волокна, диаминовые составляющие которых содержат фениленоксидные звенья (третья группа). Волокна этих полимеров при прогреве кристаллизуются, образуя аксиальную текстуру, ось которой совпадает с направлением оси вытяжки. При этом наилучшие механические свойства имеет волокно ПФГ. Увеличение числа фениленоксидных звеньев в мономерной единице (переход от ПФГ к ПМ-4) или поворот фениленового кольца из пара- в мета-положение (от ПФГ к ПМР) не приводит к улучшению механических характеристик. Рентгенографическое исследование ПМ-4 и ПМР дало возможность определить кристаллографические параметры решетки (табл. 1) и предложить модель конформации цепи.

Таким образом, меняя диаминовую составляющую в полипиромеллитимидах, можно непосредственно влиять на способность этих ПИ к образованию упорядоченных структур. Полиимидные волокна, структура которых остается аморфной при прогреве образцов до 380—450°, имеют наиболее низкий модуль упругости.

Продemonстрированное влияние диаминного фрагмента на способность макромолекул образовывать упорядоченные структуры и их механические свойства можно объяснить, если рассматривать цепи ПИ как сложные тела переменного сечения, в которых диаминная компонента составляет с диангидридным фрагментом единое мономерное звено (6). Вводя радиусы поперечного сечения диаминной и диангидридной частей молекулы и учитывая, что среднее расстояние между центрами молекул соответствует периоду гексагональной упаковки, можно сделать некоторые выводы о способности ПИ с различными диаминными фрагментами образовывать упорядоченные структуры.

Величина среднего диаметра пиромеллитного фрагмента всех приведенных в табл. 1 макромолекул равна 5,6 Å. Для диаминных составляющих, имеющих плоское строение, значение этой величины равно 4,8 Å (ПМПФ, ПМБ, ПМТФ). При взаимной укладке таких макромолекул основным видом молекулярного движения в широком интервале температур являются внутримолекулярные колебания плоских звеньев цепи. Плотность упаковки макромолекул ПМПФ, ПМБ и ПМТФ падает по мере увеличения в мономерном звене числа фениленовых ядер, средний диаметр которых (4,8 Å) меньше диаметра пиромеллитимидного фрагмента. Кристаллизующиеся при термической обработке полимеры ПМ, ПФГ, ПМР и ПМ-4 имеют средний диаметр фениленоксидной части молекулы, равный 5,5 Å (7). Волокна полиимидов ПМДФМ, ПМБФ и ПМС, диаметр диаминной компоненты которых меняется в пределах от 5,7 до 6 Å, не дают при термообработке упорядоченных структур.

На основании этих данных можно предположить, что «инициатором» межмолекулярной укладки цепей в рассмотренном ряду полиимидов является пиромеллитимидный фрагмент. Если диаминная часть молекулы может уложиться в ту же кристаллическую ячейку, что и диангидридная, — полимер кристаллизуется. По всей вероятности, полиимиды, диамины которых имеют поперечные размеры больше, чем диангидриды, будут кристаллизоваться только в том случае, если энергия межмолекулярной укладки диаминных фрагментов окажется того же порядка или выше энергии диангидридов.

Институт высокомолекулярных соединений  
Академии наук СССР  
Ленинград

Поступило  
18 XI 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. А. Адрова, М. И. Бессонов и др., Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, Л., 1968. <sup>2</sup> Н. А. Адрова, А. И. Артюхов и др., Высокомолек. соед., т. А15, № 1, 153 (1973). <sup>3</sup> Л. Н. Коржавин, Канд. дисс., Л., 1971. <sup>4</sup> Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., т. 7, № 1, 80 (1965). <sup>5</sup> Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин и др., Высокомолек. соед., т. А14, № 5, 1199 (1972). <sup>6</sup> Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, М., 1963. <sup>7</sup> J. Voop, E. P. Magré, Makromolek. Chem., v. 126, 130 (1969).