

Рис. 3. Зависимость энергии активации разрушения ПАН волокон от напряжения:

I — гомополимерное исходное; II — сополимерное исходное; III — сополимерное окисленное; ● — расчетные данные; ○ — графические данные.

предварительно прогретых образцов на воздухе ($\Delta\sigma/\Delta t$ исходных — 0,28, прогретых при 270°С — 0,075) позволяет исключить возможное изменение структурно-чувствительного коэффициента этих волокон в зависимости от условий испытаний [7]. Поэтому различие в значении структурно-чувствительного коэффициента исходных и прогретых на воздухе ($t > 230^\circ\text{C}$) волокон можно связать в основном с различиями в их структуре. Прямыми структурными методами установлено, что термически модифицированные ПАН волокна отличаются от исходных пониженной степенью ориентации

УДК [677.494.675:536.495].017.2/7

Полиаримиды представляют собой обширный класс гетероциклических полимеров, многие из которых в силу комплекса ценных свойств уже нашли широкое применение как за рубежом, так и в отечественной промышленности, в том числе и в промышленности химических волокон [1, с. 186; 2, с. 159; 3, с. 39].

Однако несмотря на большое число публикаций, посвященных исследованию этих полимеров, в патентной и научной литературе приводятся лишь отрывочные и порою противоречивые сведения о связи химического строения и термомеханических свойств полиаримидов в ориентированном состоянии. Между тем только изучая в сопоставимых условиях волокна, полученные из достаточно протяженных гомологических рядов полиаримидов, можно надежно установить эти зависимости и дать прогноз о возможности расширения круга применяемых волокон.

В данной статье рассматриваются термомеханические свойства волокон из полипиромеллитимидов разного строения. Условия их получения, механические характеристики при комнатной температуре и результаты рентгенографического анализа структуры описаны нами ранее [4; 5]. В частности, было показано, что повторяющееся звено исследованных полипиромеллитимидов правомерно рассматривать как состоящее из двух независимых субзвеньев: неизменного диангидридного фрагмента и систематически изменяющегося диаминого фрагмента по-

структурных элементов ($\Delta\phi_{\text{ср}}$ исходных волокон 10—15°, $\Delta\phi_{\text{ср}}$ прогретых — 35—40°), повышенной плотностью (1500 кг/м³), характером малоуглового рентгеновского рассеяния.

Данные табл. 1 показывают, что прогретые волокна отличаются от исходных не только по долговечности, значениям $\Delta\sigma/\Delta t$ и γ , но и по энергии активации процесса разрушения. Учитывая, что при прогревании на воздухе ПАН волокна могут присоединять до 12—16% кислорода, повышение энергии активации процесса разрушения таких волокон по сравнению с исходными, видимо, можно объяснить изменением типа связей. Последнее может быть одной из причин повышения термической стабильности структуры прогретых ($t = 270^\circ\text{C}$) на воздухе ПАН волокон по сравнению с исходными.

Литература

1. Fitzer E., Müller D. Carbon, 1975, v. 13 № 1, p. 63.
2. Регель В. П., Слудкэр А. И. Физика сегодня и завтра. Л., «Наука», 1973. 327 с.
3. Журков С. Н., Томашевский Э. Е. ЖТФ, 1957, № 27, с. 1248—1251.
4. Hinrichsen G. J. Polymer Sci., 1972, ser. C, № 38, p. 314.
5. Журков С. Н., Регель В. П., Санфиорова Т. П. Высокомол. соед., 1965, т. 7, № 8, с. 1339.
6. Вершинина М. П. и др. Высокомол. соед., 1961, сер. А, т. 9, № 7, с. 1608.
7. Лексовский А. М., Регель В. П. Мех. полимеров, 1970, № 2, с. 253—256.
8. Grassie N., Hay J. J. Polymer Sci., 1962, v. 56, № 1, p. 89.

Поступила в редакцию 16/Х 1975 г.

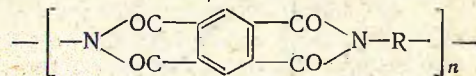
Термомеханические свойства полипиромеллитимидных волокон

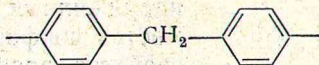
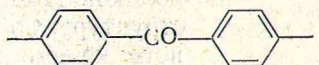
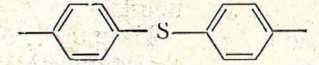
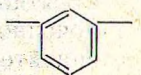
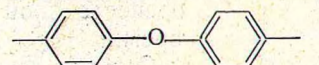
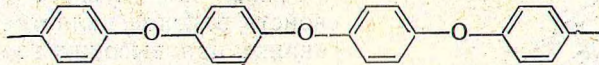
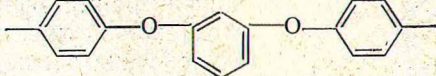


Н. Р. ПРОКОПЧУК, М. И. БЕССОНОВ, Л. Н. КОРЖАВИН,
Ю. Г. БАКЛАГИНА, Н. П. КУЗНЕЦОВ, С. Я. ФРЕНКЕЛЬ

лимерной цепи, а способность полипиромеллитимидов к образованию упорядоченных структур зависит от соотношения эффективных поперечных сечений диангидридных и диаминых фрагментов полимерной цепи (табл. 1). Характер же изгибных нарушений полимерных цепей в основном и обуславливает сходство и различие механических свойств указанных полимеров в ориентированном состоянии.

Одной из важных эксплуатационных характеристик волокон является их теплостойкость, под которой обычно понимают прочность (σ) или степень сохранения прочности ($\sigma_{\text{отн}}, \%$) при заданной температуре испытания. Эти данные для полипиромеллитимидных волокон показаны на рис. 1 (испытания проведены на воздухе при зажимной длине образца 25 мм и скорости деформации, обеспечивающей разрушение всех образцов за одно и то же время — около 10 с).

Таблица 1. Некоторые свойства полипиромеллитимидных волокон



Группа	Номер	Условное обозначение	Диаминный фрагмент повторяющегося звена R	Структура	Механические свойства при 20 °С		
					прочность, МН/м ²	удлинение при разрыве, %	модуль упругости, ГПа
I	1	ПМ-ДФМ		A	230	40	4,4
	2	ПМ-БФ		A	230	38	3,9
	3	ПМ-С		A	310	36	4,12
	4	ПМ-МФ		A	220	57	4,2
II	5	ПМ		K	650	10	12,9
	6	ПМ-4		K	710	8	14,0
	7	ПМР		K	390	2,4	13,7
III	8	ПФГ		K	840	6	23,0
	9	ПМ-5		K	900	10	19,0

Примечание. А—аморфная структура, К—кристаллическая.

Из рис. 1, а видно, что относительная теплостойкость всех исследованных волокон одинакова. Зависимость степени сохранения прочности от температуры описывается общим уравнением $\sigma_{отн} = 100 - 0,19 (t^\circ\text{C} - 20)$, которое применимо и для области отрицательных температур. Эта зависимость является характеристикой теплостойкости всего ряда полипиромеллитимидов в ориентированном состоянии и достаточна для оценки фактической теплостойкости любого нового волокна этого ряда, если известна его прочность при комнатной температуре. Она же показывает, что для всех полипиромеллитимидов такие важные характеристики, как энергия активации разрушения U_0 и теоретическая прочность $\sigma_{теор}$, примерно одинаковы. Оцененные по приведенному уравнению с использованием формулы Журкова эти величины равны соответственно 210 кДж/моль и 10—11 ГН/м².

Вероятно, существование подобной зависимости свидетельствует о некоторых общих для полипиромеллитимидов факторах (например, особенностях межмолекулярного взаимодействия), которые в первую очередь определяют зависимость прочности от температуры и не меняются в пределах ряда от полимера к полимеру. Не исключено, что такая же

картина будет наблюдаться и для любого другого крупного гомологического ряда волокон и характеризовать весь этот ряд. Это предположение соответствует модели коррелированных движений цепей [6].

Из сказанного же следует, что пользоваться зависимостью относительной прочности от температуры для сравнительной характеристики теплостойкости отдельных сопоставимых по химическому строению волокон (что весьма часто делается) следует с осторожностью. В подобных нашему случаям более информативным и объективным для установления связи химическое строение — термомеханические свойства оказывается построение зависимостей абсолютных значений прочности, измеренной в стандартном режиме, от температуры (рис. 1, б). Наряду с бесспорной практической целесообразностью такого построения для оценки эксплуатационных свойств волокон в исследуемом интервале температур удается выявить не только связь конфигурации звена с теплостойкостью волокон, но и достаточно однозначно, в совокупности с прямыми структурными методами исследования, продемонстрировать, каким образом конфигурация цепи и надмолеку-

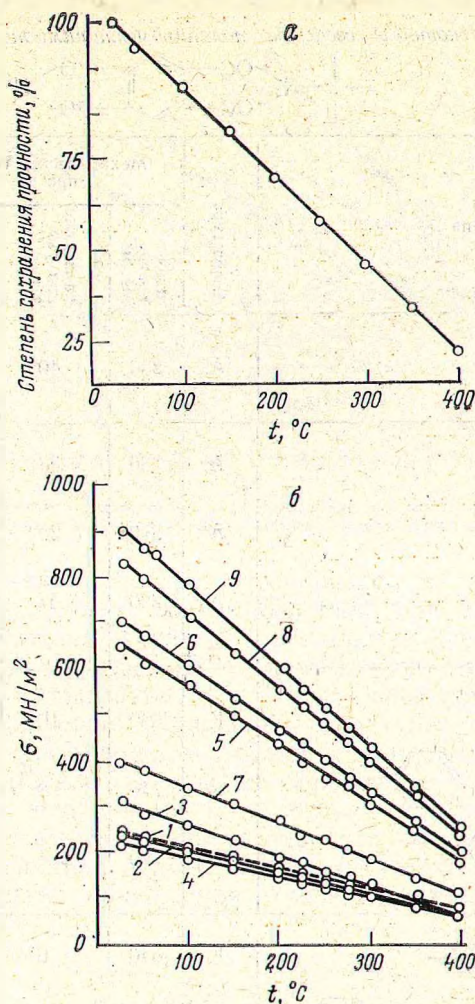


Рис. 1. Теплостойкость полифосфазенных волокон (номера кривых соответствуют номерам в табл. 1): а — зависимость степени сохранения прочности от температуры; б — зависимость абсолютных значений прочности от температуры.

лярная организация волокон в целом влияют на зависимость прочности от температуры.

Из сопоставления данных табл. 1 и рис. 1, б следует, что волокна из полифосфазенных волокон, полимерные цепи которых, по рентгеновским данным, имели более вытянутую конформацию и обладали более совершенной надмолекулярной организацией в ориентированном состоянии, всегда сохраняют более высокие значения прочности при данной температуре и скорости* испытания, чем волокна из полифосфазенных волокон, полимерные цепи которых имеют большие изгибные нарушения.

Так, волокна ПМ-ДФМ, ПМ-БФ, ПМ-С и ПМ-МФ, полученные на основе полифосфазенных волокон с сильными изгибными нарушениями полимерной цепи, приводящими к значительным конформационным затруднениям при их взаимной укладке, имеют аморфную структуру и меньшую прочность во всем исследованном интервале температур, чем волокна с упорядоченной структурой.

* Фактор скорости имеет определяющее значение не только в силу аппаратных причин, но и вследствие основных закономерностей термокинетики [7].

Для кристаллизующихся полифосфазенных волокон, содержащих в диаминоном фрагменте полимерной цепи различное число оксифениленовых групп, конформационный вклад в термомеханические свойства волокон также весьма существенный. Полимерные цепи полифосфазенных волокон, имеющие более вытянутую конформацию, обеспечивают и лучшие термомеханические характеристики волокон (ПФГ и ПМ-5) в сравнении с волокнами (ПМ и ПМ-4), полученными на основе полифосфазенных волокон, имеющих полимерные цепи с сильными изгибными нарушениями [5; 8]. Особенно наглядно зависимость конформация цепи — термомеханические свойства проявляется при сравнении прочности волокон ПФГ и ПМР, имеющих упорядоченную структуру, но различающихся положением бензольного кольца в диаминоном фрагменте полимерной цепи.

Из рис. 1, б видно, что из полифосфазенных волокон с вытянутой конформацией цепей и хорошо упорядоченной структурой могут быть получены волокна значительно более прочные и теплостойкие, чем волокно из полифосфазенного полифосфазенного ПМ, выпускаемое отечественной промышленностью в настоящее время.

Одним из способов улучшения механических свойств волокон является их ориентационное вытягивание при высоких температурах. Однако вклад конфигурации звена и конформации цепи оказывается столь существенным, что даже комплексное воздействие температурно-силового поля, приводящее к возникновению у аморфного волокна ПМС упорядоченной структуры [10], практически мало

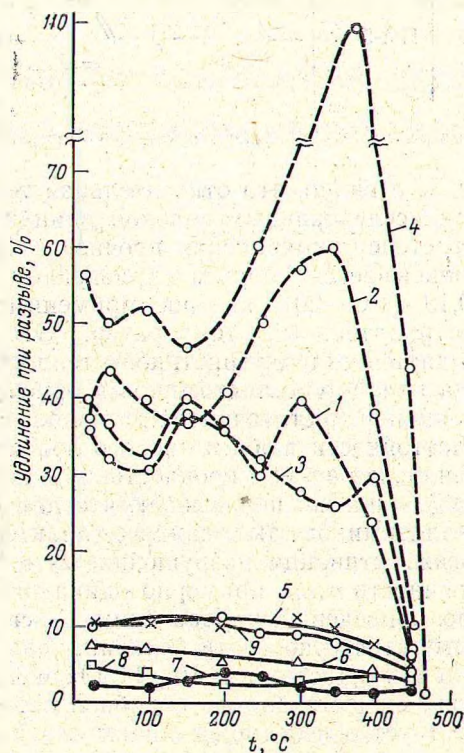


Рис. 2. Зависимость разрывного удлинения полифосфазенных волокон от температуры (номера кривых соответствуют номерам в табл. 1).

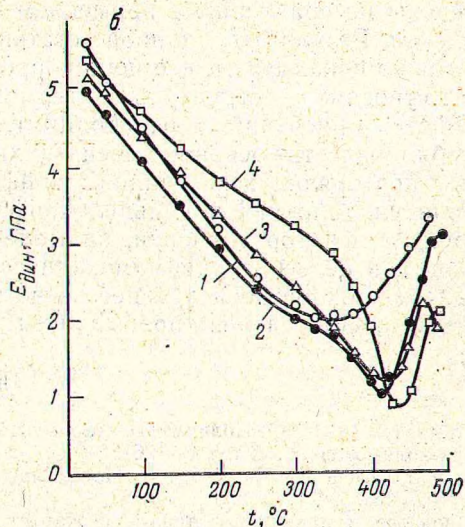
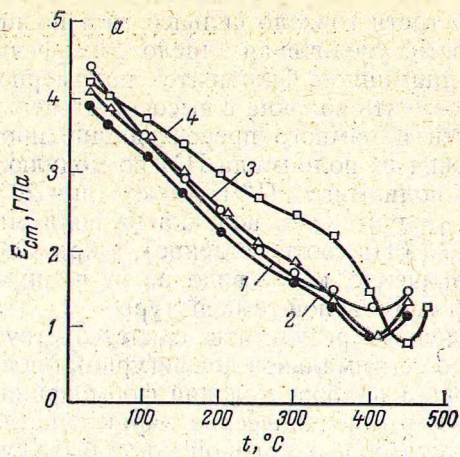


Рис. 3. Зависимость статического (а) и динамического (б) модулей упругости полипиромеллитимидных волокон, имеющих аморфную структуру, от температуры (номера кривых см. в табл. 1).

что дает для повышения прочности этого волокна, которая в лучшем случае достигает всего лишь 420 МН/м², что в два раза ниже легко достижимой прочности кристаллизующихся полипиромеллитимидов (см. рис. 1, б).

Представлялось целесообразным оценить степень кристалличности полипиромеллитимидных волокон, имеющих упорядоченную структуру. Наиболее распространенным методом определения степени кристалличности является метод, основанный на сопоставлении плотностей данного образца $\rho_{обр}$, аморфного образца из данного полимера ρ_a и плотности кристаллитов ρ_k :

$$\kappa = \frac{\rho_{обр} - \rho_a}{\rho_k - \rho_a} \cdot 100$$

В нашем случае для кристаллизующихся полипиромеллитимидов ρ_k рассчитывали на основании кристаллографических параметров [5; 8], $\rho_{обр}$ определяли флотационным методом, а ρ_a рассчитывали по эмпирической формуле [9]

$$\rho_a = (\rho_k + 0,11)/1,18$$

Полипиромеллитимидные волокна, полученные из полимеров, имеющих более вытянутую конформацию полимерных цепей, имеют большую степень

кристалличности и, соответственно, более совершенную надмолекулярную организацию (табл. 2).

На рис. 2 приведена зависимость удлинения при разрыве ϵ_r от температуры испытания полипиромеллитимидных волокон. Для волокон, имеющих аморфную структуру, эта зависимость имеет довольно сложный характер. Главный эффект — резкое возрастание ϵ_r в области температур 300—400°C — скорее всего свидетельствует о переходе полимера в размягченное состояние. Этот переход у полипиромеллитимидов действительно имеет место, хотя и осложнен образованием химических сшивок между цепями [1, с. 50]. Формоустойчивость аморфных полипиромеллитимидных волокон, как видно из рис. 2, сравнительно невелика. Удлинение при разрыве волокон, имеющих упорядоченную структуру, напротив, незначительно изменяется вплоть до 400—450°C, что свидетельствует об их хорошей формоустойчивости при высоких температурах.

Важной характеристикой технических волокон является модуль упругости, зависимость которого от

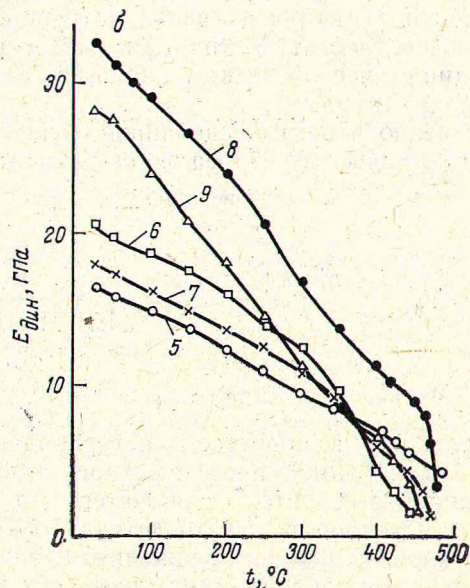
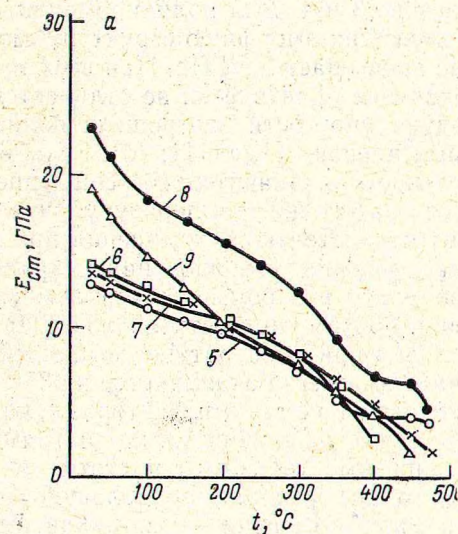


Рис. 4. Зависимость статического (а) и динамического (б) модулей упругости полипиромеллитимидных волокон, имеющих упорядоченную структуру, от температуры (номера кривых см. в табл. 1).

Таблица 2. Плотность и степень кристалличности полипиромеллитимидных волокон

Условное обозначение	$\rho_{обр}$, кг/м ³	$\rho_{кр}$, кг/м ³	ρ_a , кг/м ³	κ , %
ПМ	1445	1560	1410	23
ПФГ	1449	1550	1400	33
ПМР	1395	1510	1370	18
ПМ-4	1400	1500	1360	29
ПМ-5	1400	1470	1340	46

температуры позволяет оценить область возможных рабочих температур изделий из волокон по критериям жесткости.

Мы провели для данной серии волокон исследования температурных зависимостей статического $E_{ст}$ и динамического $E_{дин}$ модулей упругости. $E_{ст}$ определяли по наклону начального участка диаграмм растяжения, $E_{дин}$ — по методике, описанной в работе [6], при частоте 72 Гц. Результаты измерений показаны на рис. 3 и 4. Для полипиромеллитимидных волокон, имеющих аморфную структуру, модуль упругости не превышает 5,5 ГПа. При всех температурах его значение практически не отличается от значений модуля упругости изотропных полипиромеллитимидных пленок [1, с. 111; 6]. $E_{дин}$ всегда на 20—25% выше $E_{ст}$. Значительное снижение модуля приходится на ту же температуру, что и резкие «всплески» относительного удлинения при разрыве.

Волокна, имеющие упорядоченную структуру, обладают во много раз большим модулем упругости. До значений модуля упругости 4,5—5,5 ГПа они снижаются только при температуре выше 350°C. И в этом случае $E_{дин}$ всегда оказывается на 35—50% выше $E_{ст}$. Это связано с такими факторами, как известная неточность определения $E_{ст}$ по диаграммам растяжения, зависимость $E_{дин}$ от частоты и зависимость $E_{дин}$ от деформации, тем большей, чем выше $E_{дин}$ и в немалой степени — упоминавшееся уже коррелированное движение цепей, которое по-разному сказывается в статических и динамических режимах (в динамическом режиме полимер ведет себя как псевдодлестничный).

Существенно, что в исследованной группе волокон вариации химического строения сказываются на мо-

дуле упругости гораздо сильнее, чем на прочности. В частности, увеличивая число оксифениленовых групп в диаминном фрагменте полимерной цепи, можно получить волокна с высокой степенью упорядоченности и намного превосходящие промышленные волокна из полиимида ПМ по модулю. Так, волокна из полиимида ПФГ имеют при 20°C вдвое больший модуль, чем волокна из полиимида ПМ (32,5 и 16,0 ГПа соответственно), а при 300°C — такое его значение, какое волокна из полиимида ПМ имеют при комнатной температуре.

Приведенные результаты свидетельствуют, что при выборе оптимальной конфигурации цепи и соответствующем подборе условий формования механические и термомеханические характеристики полипиромеллитимидных волокон могут быть существенно улучшены по сравнению с применяемым типом этих волокон. Результаты данной статьи, на наш взгляд, также показывают, что цепь корреляций химическое строение — структура — термомеханические свойства ориентированных полиимидов включает в себя в качестве основных звеньев: химическое строение повторяющихся единиц, конфигурацию макромолекул, ближний и дальний конформационный порядок, фактор упаковки, надмолекулярную организацию в целом и термомеханические свойства, причем каждое последующее звено этой цепи корреляций предопределено предыдущим.

Литература

1. Адлова Н. А. и др. Полиимиды — новый класс термостойких полимеров. Л., «Наука», 1968. 210 с.
2. Ли Г., Стоффи Д., Невилл К. Новые линейные полимеры. М., «Химия», 1972. 280 с.
3. Производство и применение термо- и жаростойких волокон в СССР и за рубежом. М., НИИТЭХИМ, 1972. 101 с.
4. Баклагина Ю. Г. и др. Докл. АН СССР, 1975, т. 221, с. 609—612.
5. Коржавин Л. Н. и др. Высокомол. соед., 1976, сер. А, т. 18, № 3, с. 707—712.
6. Рудаков А. П. Дисс., Л., ИВС АН СССР, 1969. 216 с.
7. Ельяшевич Г. К. Дисс. Л., ИВС АН СССР, 1975. 155 с.
8. Казарян Л. Г. и др. Высокомол. соед., 1972, сер. А, т. 14, № 5, с. 1199—1206.
9. Бессонов М. И., Смирнова В. Е. Высокомол. соед., 1971, сер. Б, т. 13, № 5, с. 352—354.
10. Литовченко Г. Д. и др. Хим. волокна, 1972, № 4, с. 3—5.

Поступила в редакцию 22/VII 1975 г.

УДК 677.494.675'126-486.412.017.4

Причины потери прочности капроновых нитей при текстурировании

М. П. НОСОВ, Н. К. ТАРАСЕНКО, В. В. МИХЛИНА,
В. И. КОТОВА

Известно, что в процессе текстурирования, например в механизмах пресскамерного типа, прочность капроновых нитей снижается до 50% от прочности исходной нити. Представлялось необходимым выяснить причины снижения прочности нитей при текстурировании, так как это позволит определять технологические приемы регулирования свойств текстурированных нитей.

Под влиянием сжимающих усилий при текстурировании происходит сильная молекулярная раз-

ориентация исходных капроновых нитей*. Как известно, дихроичное отношение коррелирует с ориентацией цепных молекул в аморфной фазе полимера. Исходную высокую ориентацию сохра-

* Nosov M. P., Melnik T. S. Faserf. u. Textilf., 1973, Bd. 24, S. 273—281.