

при разрыве. Аналогичные результаты получены для мембран, сформированных в осадительных растворах с $OC=76, 83, 88, 99, 122$.

Таким образом, механическая прочность мембран определяется структурами, образующимися при фазовых переходах в процессе осаждения полимера, которые в свою очередь, по-видимому, зависят от структуры концентрированных растворов.

Summary

An influence of the polymer concentration in a moulding solution on the structural, filtration and mechanical properties of microporous capron membranes has been studied. The compression coefficients of the polymer framework have been calculated. The electronic microscopic measurements of the membrane surface structure have been performed to identify the nature of the moulding process.

Литература

1. Папков С. П. Студнеобразное состояние полимеров.— М.: Химия, 1974.— 255 с.
2. Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е. Полимерные мембраны.— М.: Химия, 1981.— 230 с.
3. Начинкин О. И.— Пласт. массы, 1979, № 10, с. 25—27.
4. Дытнерский Ю. И. Мембранные методы разделения жидких смесей.— М.: Химия, 1975.— 230 с.
5. Дытнерский Ю. И. Обратный осмос и ультрафильтрация.— М.: Химия, 1978.— 356 с.
6. Краснов Е. П., Руднева Л. Д., Круглова Г. С.— Хим. волокна, 1975, № 1, с. 42—44.
7. Перепечкин Л. П., Дубяга В. П., Шабалтий Г. М.— Пласт. массы, 1972, № 9, с. 36—37.
8. Гиршгорн В. М., Перепечкин Л. П., Костров Ю. А. и др.— Пласт. массы, 1975, № 5, с. 75—76.
9. Гусев А. Ф., Дубяга В. П., Каталевский Е. Е.— Пласт. массы, 1975, № 5, с. 77—78.

Институт физико-органической химии
АН БССР

Поступила в редакцию
06.09.83

УДК 543.544.25:661.183.123

А. И. ВОЛОЖИН, Л. Ю. ОСМОЛОВАЯ, Э. Т. КРУТЬКО

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ

Исследования релаксационных переходов, которые играют большую роль при формировании комплекса механических и термических характеристик полимеров [1], представляют значительный интерес, особенно для создания новых теплостойких материалов на основе полиимидов.

Изучение релаксационных переходов ароматического полиимида ПМ, проведенное с использованием термомеханического метода, показало, что у этого полимера наблюдаются три температурные области переходов (120—160, 270 и 400 °С) [2].

В данном сообщении приведены результаты изучения температурных переходов в циклоалифатических полиимидах, полученных при взаимодействии стереоизомерных диангидридов циклогексантакарбоновой кислоты с *цис*- (цЦГ) и *транс*- (тЦГ) расположением ангидридных циклов относительно плоскости циклогексанового кольца с 4,4'-диаминодифенилоксидом (ДФО) и бензидином (Б).

Характерной особенностью этих полиимидов в отличие от ароматического полиимида ПМ является способность размягчаться значительно ниже температур начала их термического разложения, что весьма важ-

но для переработки этих полимеров и обуславливает необходимость детального исследования их структуры и свойств.

В связи с поставленной задачей представлялось целесообразным исследовать температурные переходы на образцах изотропных пленок и ориентированных волокон с использованием метода обращенной газовой хроматографии и температурной зависимости прочности, и сопоставить наши результаты с данными, полученными при изучении температурных переходов в ароматическом полиимиде ПМ.

Метод обращенной газовой хроматографии (ОГХ) уже нашел широкое применение для изучения таких явлений в полимерах, как плавление, стеклование, размягчение и структурирование [3]. Этот метод основан на изменении сорбции молекул сорбата неподвижной фазой

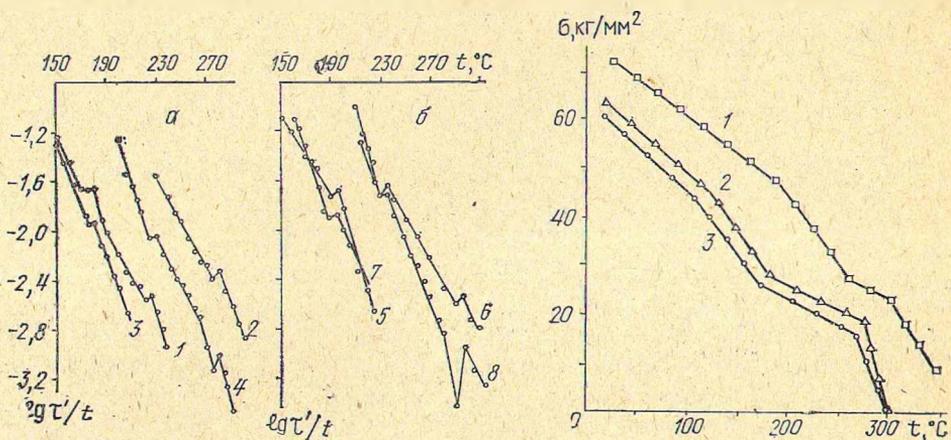


Рис. 1. Зависимость $\lg \tau/t$ от t полиимидов тЦГ-ДФО (1, 2), шЦГ-ДФО (3, 4)—а, тЦГ-Б (5, 6); шЦГ-Б (7, 8)—б

Рис. 2. Температурная зависимость прочности волокон из циклоалифатических полиимидов: тЦГ-Б (1), тЦГ-ДФО (2), шЦГ-ДФО (3)

полимера, отражающейся на температурной зависимости удерживаемого объема (V_g) от обратной температуры ($1/t$)

$$\lg V_g = f(1/t).$$

При нагревании полимера в области температур стеклования и плавления будет наблюдаться резкое изменение линейности зависимости $\lg V_g = f(1/t)$. Эта аномалия обусловлена изменением механизма сорбции в указанных температурных областях. В связи с тем что определение температурной зависимости удерживаемого объема представляет довольно большую и трудоемкую экспериментальную задачу, для исследования фазовых переходов в полимерах был предложен упрощенный метод ОГХ [4], позволяющий использовать зависимость $\lg 1/t = f(t)$, где τ — приведенное время удерживания сорбата; t — температура, °С.

Для исследования полимеров использовали хроматограф ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности. Полиамидокислоту соответствующего химического строения получали низкотемпературной конденсацией диамина с диангидридом тетракарбоновой кислоты в диметилформамиде (ДМФА). Полученным раствором полиамидокислоты (ПАК) пропитывали твердый носитель — поролит (0,1—0,2 мм) из расчета 12 мас.% полимера от массы носителя. После удаления растворителя в вакууме носитель, пропитанный ПАК, подвергали термообработке в вакууме при постепенном подъеме температуры от 100 до 300 °С, в результате чего

ПАК превращается в полиимид, нанесенный в виде тонкой пленки на поролит. Полученной таким образом насадкой заполняли колонки хроматографа (длина колонки 1 м, внутренний диаметр колонки 3 мм). Колонку стабилизировали в течение 8 ч в токе гелия при постепенном повышении температуры от 50 до 200 °С и скорости газа-носителя (гелия) 4 мл/мин. Масса поролита с нанесенным полиимидом была постоянной и составляла в опытах 3 г. В качестве летучих соединений использовали метанол и гептан в интервале температур 50—100 °С, пентадекан — 100—150 °С, эйкозан — 150—300 °С. Количество вводимого сорбата определяли экспериментально для каждого вещества так, чтобы получить пики достаточной интенсивности. Хроматографирование проводили в интервале температур 50—300 °С.

На рис. 1 представлены зависимости $\lg \frac{\tau}{t} = f(t)$ для полиимидов, полученных из стереоизомерных диангидридов циклогексантетракарбонной кислоты, 4,4'-диаминодифенилоксида и бензидина, на которых четко наблюдаются три области температурных переходов (180—195, 225—235, 280—295 °С), смещение которых обусловлено химическим строением диаминоного фрагмента полиимида.

Проведенные исследования температурной зависимости прочности ориентированных волокон из циклоалифатических полиимидов (рис. 2) показали, что наблюдаются три излома (110—190, 180—260 и 270—300 °С).

Анализ данных, приведенных на рис. 1 и 2, и сопоставление их с результатами по температурной зависимости прочности полиимида ПМ [5] дают основание предположить, что первый температурный переход (110—195 °С) обусловлен подвижностью незациклизованных карбоксимидных звеньев, второй (180—260 °С) — процессами, связанными с завершением циклизации макромолекул, и третий (270—300 °С) — переходом полиимида в высокоэластическое состояние.

Summary

Temperature transitions in cycloaliphatic polyimides have been investigated by the method of inverse gas chromatography. It has been found that for the polyimides investigated three regions of temperature transitions (110—195, 180—260, 270—300 °С) are observed.

Литература

1. Аскадский А. А., Слонимский Г. Л.— Успехи химии, 1975, т. 44, с. 1688—1727.
2. Прокопчук Н. Р., Кренин В. В., Резлер Р. Я. и др.— Высокомолек. соед., 1977, т. 19А, с. 1615—1619.
3. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С.— В сб.: Новые методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1975, с. 66.
4. Куликов В. И., Ковалевская В. А., Маркевич С. В.— Весці АН БССР. Сер. хім. навук, 1982, № 4, с. 109—111.
5. Прокопчук Н. Р.— Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. навук, 1981, № 4, с. 62—66.

Институт физико-органической химии
АН БССР

Поступила в редакцию
22.12.82