

УДК 677.494.675:536.495

М.М. Мачалаба, З.Г. Піх*

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра технології органічних продуктів

*ВАТ “Тверьхімволокно”, РФ

АРАМІДИ. ВПЛИВ ХІМІЧНОЇ БУДОВИ ВИХІДНИХ МОНОМЕРІВ НА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ І ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ

© Мачалаба М.М., Піх З.Г., 2002

Встановлено вплив молекулярної структури вихідних мономерів (карбо- і гетероциклічних) на молекулярні характеристики полімерів і кополімерів арамідного ряду. Показано, що змінюючи хімічну регулярність макромолекул і їх жорсткість, можна у широких межах змінювати властивості отримуваних полімерів і волокон на їх основі. Показано шляхи регулювання тривимірної і орієнтаційної впорядкованості отримуваних волокон, а також можливість використання явища самовпорядкування або орієнтаційного витягування для одержання волокон із заданими властивостями.

Influencing molecular pattern of starting monomers (carbonic- and heterocyclic) on the molecular performances of polymers and copolymers of an aramide line is established. It is noted that inflecting a chemical regularity of macromolecules and their hardness is possible in wide boundaries to inflect properties of obtained polymers and fibrous on their basis. The paths of regulation three-dimensional and orientation of comfort of received fibrous, and also opportunity of use of the phenomenon a self-accomplishment or orientation elongation for reception of fibrous with the preselected properties are noted.

Група ароматичних поліамідів (арамідів) останніми роками набула важливого значення як термостійкі полімерні матеріали, в тому числі як волокна з надвисокими механічними і термічними характеристиками. Однак, існуючі види цих полімерних матеріалів далеко не повністю вичерпали можливості створення їх різновидів з новими властивостями. Проведені дослідження показали, що, використовуючи різноманітні види вихідних мономерів, можливо створювати полімери і кополімери із змінною структурою макромолекул і відповідно з широким діапазоном властивостей.

Найбільш відомими “базовими” полімерами можна вважати полі-пара-фенілентерефталамід (Терлон) та полі-мета-феніленізофталамід (Фенілон), які вже мають достатньо широке застосування. Використовуючи різноманітні ароматичні мономерні мета- і пара-структури, з гетероциклічними фрагментами, а також, змінюючи їх співвідношення при синтезі можна регулювати власну молекулярну жорсткість, надмолекулярну структуру (тривимірну та орієнтаційну впорядкованість) і отримувати полімерні матеріали з покращеними характеристиками властивостей.

Перспективні види арамідних полімерів та кополімерів, розроблені ВНДІ Полімерних волокон, ВАТ “НДІХІМВолокно” в Ст-Петербурзі та ВАТ “Тверьхімволокно” отримують на основі базових мономерів (пара-фенілендіаміна та терефталоїлхлориду) [1–5]:

- 1) 2-аміно, 4,5-фенілбензімідазоланіліду та терефталоїлхлориду;
- 2) 2-аміно, 4,5-фенілбензімідазоланіліду, пара-фенілендіаміну та терефталоїлхлориду;
- 3) мета-фенілендіаміну та ізофталілхлориду;
- 4) 2-аміно, 4,5-фенілбензімідазоланіліду, терефталоїлхлориду та ізофталоїлхлориду;
- 5) 2-аміно, 4,5-фенілбензімідазоланіліду, мета-фенілендіаміну та терефталоїлхлориду.

Синтез арамідних полімерів і кополімерів проводиться в середовищі органічного розчинника у двох варіантах – гомофазному (полімер розчинний в реакційному середовищі) і гетерофазному (утворений полімер нерозчинний і випадає в осад) [6, 7]. Вибір розчинника визначається як швидкістю перебігу реакції, так і подальшим методом переробки полімеру. Для синтезу зазвичай використовуються амідні розчинники (диметилформаїд, диметилацетамід). При гомофазному процесі зі збільшенням жорсткості арамідних макромолекул розчинність полімеру зменшується і він осаджується з реакційного середовища.

Синтезовані полімери і кополімери використовуються в техніці: полі-мета-феніленізофталамід як термостійкий полімерний матеріал і для одержання волокон; всі перераховані полімери (включаючи полі-мета-феніленізофталамід) і кополімери є вихідними матеріалами для отримання волокон.

Пара-арамідні полімери і кополімери характеризуються великою молекулярною жорсткістю і здатні розчинятися тільки в апротонних розчинниках. Розчинниками для них можуть служити амідні розчинники (часто з добавками ліофільних солей – хлоридів літію, кальцію та ін.) і 100 %-на сульфатна кислота (для полі-пара-фенілентерефталаміду) [1–5, 8–10].

Процеси одержання надміцних пара-арамідних волокон включають їх формування за мокрим методом у водну чи органічну ванну, незначне первинне витягування, промивання від розчинника, сушіння і термічну обробку сформованих волокон. Для волокон на основі мета-полі-арамідів використовується подібна технологічна схема, однак величини витягування волокон в цьому випадку набагато більші [8–10].

На базі синтезованих поліарамідів отримані волокна двох основних груп:

- 1) надміцні і надвисокомодульні, що одночасно мають високу термостійкість (Терлон, СВМ, Армос)*;
- 2) термостійкі з середніми значеннями механічних властивостей, які мають значно вищу деформативність, що необхідно для можливості нормальної текстильної переробки і використання одержаних текстильних матеріалів (Фенілон, Тогілен, Тверлана).

Основні види отриманих полімерів і кополімерів наведені в таблиці, де також вказані характеристики складу і властивостей отриманих волокон [2–5, 10–13].

Вміст мета-ланок і гетероланковість полімерів та кополімерів значною мірою визначають конфігурацію елементарних ланок (і, відповідно, жорсткість і конформаційну асиметрію макромолекул), що, в свою чергу, прямо впливає на тривимірну і орієнтаційну впорядкованість полімерів і волокон.

*Деякі різновиди Терлону містять невелику кількість різних комономерних ланок пара-структури, що мало впливає на його властивості.

Вихідні мономери і характеристики отримуваних на їх основі полімерів і волокон

Найменування	Вихідні мономери	Вид полімеру, основні полярні групи (їх співвідношення). Молекулярна жорсткість	Орієнтаційна і тривимірна впорядкованість	Отримувані матеріали
ППФТА	Парафенілендіамін; терефталолхлорид	Гомополімер --CONH— A = 30–50 нм	Кристалічний, високоорієнтований	Високоміцні волокна Терлон $\sigma = 2,7\text{--}3,3$ ГПа $\epsilon = 2,5\text{--}3$ % $t_g \approx 220\text{--}250$ °C КІ ≈ 28 %
ПАБІ-1	2-аміно, 4,5-фенілбензімідазол-анлід; терефталолхлорид	Гомополімер --CONH— ==N--- (2 / 1) A = 20–40 нм	Некристалічний, надорієнтований	Надміцні вожкогорючі волокна СВМ $\sigma = 3,5\text{--}4,2$ ГПа $\epsilon = 3\text{--}3,5$ % $t_g \approx 270\text{--}300$ °C КІ $\approx 41\text{--}43$ %
ПАБІ-2	2-аміно, 4,5-фенілбензімідазол-анлід; парафенілендіамін; терефталолхлорид	Кополімер --CONH— ==N--- (6 / 1) A = 20 – 40 нм	Некристалічний, надорієнтований	Надміцні вожкогорючі волокна Армос $\sigma = 4,5\text{--}5,5$ ГПа $\epsilon = 3\text{--}4$ % $t_g \approx 270\text{--}300$ °C КІ $\approx 39\text{--}42$ %
ПМФІФА	Метафенілендіамін; ізофталолхлорид	Гомополімер --CONH— A = 3-5 нм	Кристалічний, помірно орієнтований	Термостійкий пластик, термостійкі волокна Фенілон $\sigma = 0,5\text{--}0,7$ ГПа $\epsilon = 20\text{--}35$ % $t_g \approx 220\text{--}250$ °C КІ $\approx 28\text{--}29$ %
ПАБІ-3	2-аміно, 4,5-,феніл-бензімідазол-анлід; ізофталолхлорид; терефталолхлорид	Кополімер --CONH— ==N--- (2 / 1)	Некристалічний, помірно орієнтований	Важкогорючі волокна Тогілен $\sigma = 0,4\text{--}0,6$ ГПа $\epsilon = 12\text{--}17$ % $t_g \approx 250\text{--}270$ °C КІ $\approx 43\text{--}45$ %

Примітки: A – довжина статистичного сегмента в розчині (сегмент Куна); σ і ϵ – міцність і видовження до розриву орієнтованих матеріалів (волокон); t_g – допустима температура експлуатації; КІ – кисневий індекс (характеристика межі займання за мінімальним вмістом кисню в суміші з азотом, при якому підтримується горіння).

Регулярність будови макромолекул, співвідношення мета- і пара-ланок, молекулярна жорсткість визначають більшість властивостей отриманих полімерів і кополімерів – здатність переходу в рідкокристалічний стан в розчинах (полі-парафенілентерефталамід), виявлення ефекту самодовільного видовження при наявності первинної орієнтації (полі-парафенілентерефталамід, поліамідобензімідазоли – ПАБІ-1 і ПАБІ-2) або контракції (поліметафеніленізофталамід і поліамідобензімідазоли ПАБІ-3 і ПАБІ-4) [2–5, 8, 9].

Варіація структури вибором вихідних мономерів і умов синтезу дає змогу регулювати надмолекулярну і мікроструктуру волокон, їх механічні властивості – міцність і деформаційні характеристики [8, 13, 14].

Ароматична структура макромолекул визначає високі температури склування (в інтервалі 270...350 °С), високу термостійкість отримуваних полімерів (волокон) і їх негорючість на повітрі (зазвичай характеризується величиною кисневого індексу), що видно з даних таблиці. Для всіх наведених полімерів і кополімерів температура початку розкладу, що оцінюється термогравіметричним методом, становить 450...550 °С. В той же час введення гетероароматичних ланок суттєво збільшує термічні характеристики – допустимі температури експлуатації на повітрі зростають в середньому на 50 градусів, а кисневий індекс на – 10–15 одиниць, що має важливе практичне значення.

Необхідно особливо зупинитись на впливі складу полімерів і кополімерів і їх основних молекулярних характеристик на процеси отримання і властивості отримуваних волокон. Ці процеси визначаються термодинамічними і кінетичними особливостями структуроутворення і подальших структурних перебудов отримуваних волокон [8, 9, 15].

Можливості утворення орієнтованої структури волокон можна наближено розглядати як ізобарно-ізотермічні процеси, оскільки вони проводяться за умов постійного тиску (найчастіше атмосферного), приблизно постійній температурі і в умовах достатньо хорошого теплообміну з навколишнім середовищем. При цьому проходить зміна внутрішньої енергії і ентропії системи, а також розмірів волокон, пов'язана із затратаю або виконанням механічної роботи. Тому можна скористатись для їх аналізу узагальненим рівнянням першого і другого законів термодинаміки стосовно формування і впорядкування структури волокон [8, 13]:

$$A = Pl \approx \Delta H - T \Delta S \approx \Delta H - T(\Delta S_{\text{конф}} + \Delta S_{\text{кр}}),$$

де A – механічна робота зовнішніх сил; P – зовнішня сила; l – довжина; T – температура; H – тепловміст; S – ентропія; ΔH , $\Delta S_{\text{конф}}$ и $\Delta S_{\text{кр}}$ – зміна тепловмісту і ентропії в процесах тривимірного впорядкування (кристалізації) і конформаційних перебудов макромолекул.

Виникнення надмолекулярної тривимірної впорядкованості (зокрема, кристалізація) приводить до збільшення міжмолекулярної взаємодії, а відповідно зменшення внутрішньої енергії і тепловмісту ($\Delta H < 0$). Одночасно проходить зменшення конформаційного набору макромолекул, а тому зменшення ентропії. Ріст орієнтації також приводить до зменшення конформаційного набору макромолекул і зменшення ентропії ($\Delta S < 0$).

Коли зміна ентропійної складової позитивна і за абсолютною величиною більша, ніж зміна тепловмісту $|T\Delta S| > |\Delta H|$, довільний перебіг процесу впорядкування термодинамічно неможливий ($A > 0$) і необхідна затрата зовнішньої роботи. Саме цей випадок характерний для орієнтаційного витягування волокон з гнучколанцюгових полімерів. Термодинамічний розгляд процесів впорядкування структури волокон з жорстколанцюгових полімерів показує, що їх поведінка значно інша, ніж поведінка гнучколанцюгових полімерів. В процесах тривимірної впорядкованості також проходить зменшення тепловмісту системи ($\Delta H < 0$). Однак жорстколанцюгові полімери можуть мати настільки малу свободу конфор-

маційних переходів, що ентропія не набагато зменшується ($\Delta S < 0$). Та її зменшення значно перебивається зміною тепловмісту, якщо величини міжмолекулярних взаємодій достатньо великі. Отже, для жорстколанцюгових полімерів зменшення тепловмісту за абсолютною величиною більше ніж збільшення ентропійного доданку ($|\Delta H| > |T\Delta S|$), і можливе довільний перебіг процесу збільшення орієнтаційної і тривимірної (кристалізаційної) впорядкованості зразка, збільшення його довжини і одночасне здійснення деякої зовнішньої роботи ($A < 0$). Такі явища справді спостерігалися для орієнтованих жорстколанцюгових ароматичних полімерів.

Слід зазначити, що для напівжорстколанцюгових полімерів залежно від особливостей структури і зовнішніх умов, їх поведінка може бути ближчою до того чи іншого з розглянутих вище випадків.

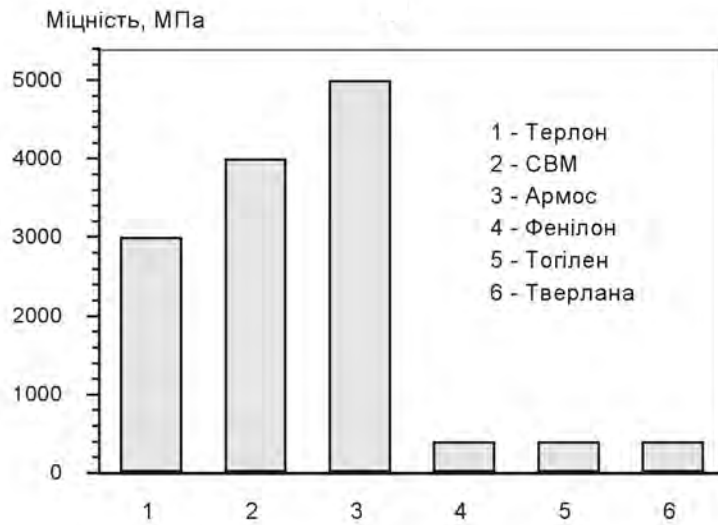
Важливе значення мають і кінетичні фактори, що керують процесами структуроутворення [8, 9]. Підвищення регулярності будови полімеру і його молекулярної жорсткості ускладнює перебіг процесів впорядкування структури в часі. Особливо помітний вплив здійснює структуроутворення у вихідному розчині для формування волокон. Якщо він знаходиться в анізотропному (рідкокристалічному) стані, то структурні перебудови рідкокристалічних доменів ускладнюють наступні структурні перетворення. Аналогічно, надто швидка і повна кристалізація, яка конкурує з процесами орієнтування, також ускладнює досягнення максимальної орієнтаційної впорядкованості [1–5, 8, 9]. Ці фактори мають місце при досягненні максимальних властивостей міцності трьох розглянутих видів надміцних волокон. Перехід від волокон на основі полі-пара-фенілендіаміду (терлон) до волокон ПАБІ-1 (СВМ) і ПАБІ-2 (Армос) приводить до зниження хімічної регулярності будови макромолекул, зниження тривимірної впорядкованості, однак при цьому підвищується орієнтаційна впорядкованість полімерів. Як наслідок, зростають міцнісні характеристики волокон і знижується їх деформативність.

Існують два принципово можливі шляхи регулювання орієнтаційної і тривимірної впорядкованості волокон.

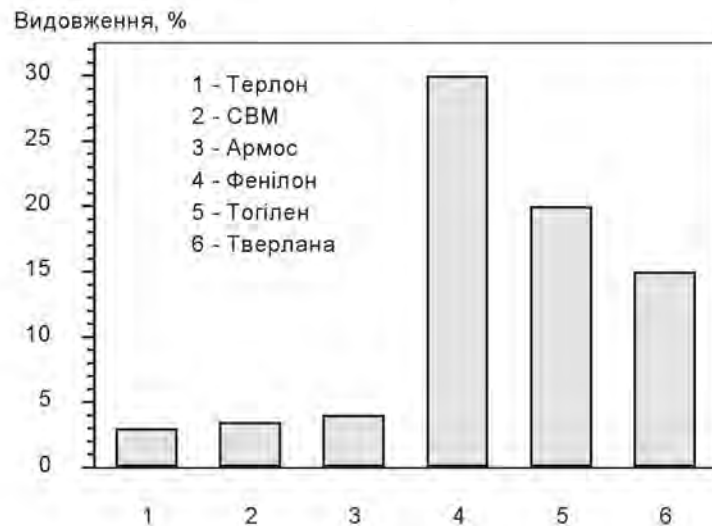
Перший – застосування різних величин витяжок и терморелаксаційних впливів як додаткової операції обробки сформованих волокон. Цей шлях широко використовується при одержанні волокон на основі гнучколанцюгових і напівжорстколанцюгових полімерів у техніці.

Другий – синтез жорстколанцюгових полімерів з різною молекулярною жорсткістю і одержання з них волокон з використанням ефекту самовпорядкування. При цьому властивості регулюються структурою полімерів. Цей шлях реалізується у природі при утворенні поліпептидних волокон натурального шовку і ниток павутини [15]. До останнього часу цей шлях не міг використовуватись в техніці. Одним з перших прикладів його можливості є показана в цій статті можливість отримання надміцних пара-арамідних волокон.

Розглянутий “набір” полімерів з різною молекулярною гнучкістю наочно ілюструє можливість другого шляху і в реальних процесах отримання волокон на основі жорстколанцюгових і напівжорстколанцюгових полімерів регулюванням їх молекулярної структури.



а



б

Діаграми, що ілюструють міцність (а) та відносне видовження (б) арамідних волокон різних типів.

Для другої групи волокон (термостійких) необхідне застосування витяжок в процесах їх отримання і ефект самовпорядкування практично малопомітний. Тому регулювання властивостей проходить саме першим шляхом з метою оптимізації їх переробки і застосування. Ці закономірності наведені на діаграмах (див. рисунок), де показані величини міцності і видовження волокон (усередненні дані) на основі всіх розглянутих вище складів арамідних полімерів і кополімерів.

1. Кудрявцев Г. И., Варшавский В. Я., Щетинин А. М., Казаков М. Е. Армирующие химические волокна для композиционных материалов – М., 1992. – 236 с. 2. Perepelkin K. E., Matchalaba N. N., Budnitski G. A. Armos – the Russian High-Performance Fiber: comparison of other p-aramid fiber types // *Chemical Fibers International*. – 1999. – Vol 49, № 3. – P. 211–214. 3. Perepelkin K.E., Matchalaba N.N. Recent achievements in structural ordering and control of

- properties of para-aramid fibers. 5th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials. Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2000. – Vol. 354. – P. 331–346.*
4. Matchalaba N.N., Perepelkin K.E. *Aramid fibre development – today and future // 1st Central European Conference "Fiber-Grade Polymers, Chemical Fibers and Special Textiles. – 03–04 Oct. 2000. – Lodz, Proceedings. Lodz, Institute of Chemical Fibres. Chapter 14, 2001. – P. 204–223.*
5. Мачалаба Н.Н., Андриюк И.А., Перепелкин К.Е., Будницкий Г.А., Волохина А.В. *Арамидные волокна и нити акционерного общества "Тверьхимволокно" (Россия). Получение, свойства, пути развития // Международная научно-практическая конференция "Техника для химволокна": Сб. докладов. – Чернигов, 21–25 мая 2001. – С. 214–224.*
6. Соколов Л.Б., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляков В. К. *Термостойкие ароматические полиамиды. – М., 1975. – 256 с.*
7. Соколов Л. Б. *Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. – М., 1979. – 264 с.*
8. Перепелкин К. Е. *Физико – химические основы процессов формирования химических волокон. – М., 1978. – 320 с.*
9. Перепелкин К.Е., Матвеев В.С., Волохина А.В. *Особенности получения химических волокон из полимеров с различной жесткостью цепей макромолекул // Химические волокна. – 1984. – № 3. – С. 17–24; № 4. – С. 14–19.*
10. Перепелкин К. Е., Мачалаба Н. Н., Будницкий Г. А., Курьлева Н. Н. *Пара-aramиды в текстиле и композитах – высокомодульные волокнистые материалы для обеспечения надежности и безопасности // Вестн. Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. – 2000. – № 4. – С. 64–83.*
11. Калашник А.Т., Оприц З.Г., Френкель Г.Г., Щетинин А.М. *Релаксационные характеристики полиариламидных волокон при температурных и механических воздействиях // Химические волокна. – 1998. – № 3. – С. 26–29.*
12. Перепелкин К.Е., Мачалаба Н.Н., Кварацхелия В.А. *Свойства пара-aramидных нитей армос в условиях эксплуатационных воздействий. Сравнение с другими пара-aramидами // Химические волокна. – 2001. – № 2. – С. 22–29.*
13. Перепелкин К. Е. *Структура и свойства волокон. – М., 1985. – 208 с.*
14. Perepelkin K.E. *Multi-Level Textile Structures. Physical Fundamentals and Methodology of Properties Prognosis. Fibres and Textiles in Eastern Europe. – 1998. – Vol. 6. – № 2. – P. 39–43.*
15. Перепелкин К.Е. *Химические волокна. Настоящее и будущее. Взгляд в следующее столетие // Химические волокна. – 2000. – Ч. 1. – № 5. – С. 3–17; Ч. 2. – № 6. – С. 3–14.*