

УДК 678.01:53+678.675

**ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ ПЕРЕХОДОВ
В ПОЛИМЕТАФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИДЕ**

***Г. А. Кузнецов, В. Д. Герасимов, Л. Н. Фоменко,
А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, Л. Б. Соколов***

Проблема создания термостойких полимеров, в частности полиамидов, чрезвычайно актуальна, так как современная промышленность требует от полимерных материалов все более высокой рабочей теплостойкости. Хорошо известно, что введение в цепь полиамидов ароматических ядер дает возможность повысить их температуры плавления [1]. Однако в большинстве случаев такой прием не всегда приводит к желаемому результату: ухудшается растворимость полимеров в доступных растворителях, а температура плавления приближается к температуре разложения или превышает ее. Все это делает практически невозможной переработку их в волокна, пленку и пластики. К такого рода полимерам относятся, например, полиамиды, синтезированные на основе парафенилендиамина и хлорангидрида терефталевой кислоты, и другие [2].

Полиметафениленизофталамид (фенилон) составляет исключение из таких полимеров. Несмотря на то, что этот полимер является полностью ароматическим, он сравнительно легко перерабатывается в пластик, пленку, волокно. Рабочая теплостойкость этого полимера равна примерно 260°. Исследование фенилона представляет теоретический интерес, так как объяснение всех его своеобразных свойства, а также изучение родственных полимеров позволит при накоплении достаточного экспериментального материала направленно синтезировать полимеры определенного класса с повышенной рабочей теплостойкостью. Кроме того, изучение имеет и практический интерес, поскольку исследование природы переходов в фенилоне позволило правильно выбрать температуру переработки фенилона в пластик, а также определить температуры термообработок, приводящих к существенному изменению свойств пластика, пленки, волокна.

Образцы и методика эксперимента

Для исследований брали нефракционированный полимер, полученный методом эмульсионной поликонденсации [3], в виде порошка с характеристической вязкостью в серной кислоте больше 1,0 и влажностью примерно 5%. Термомеханическое изучение проводили на автоматическом приборе, подобно описанному в работе [4], на образцах, спрессованных под давлением 600 кГ/см² при 310°. Рентгеновским методом было установлено, что образцы, полученные горячим прессованием, аморфны. Скорость нагревания образцов при снятии термомеханических кривых равнялась примерно 2 град/мин. При испытании были использованы нагрузки от 0,8 до 1000 кГ/см². Кривые дифференциального термического анализа записывались на автоматическом приборе. Рентгеновское изучение фенилона в интервале температур 20—430° проводили на дифрактометре УРС-50 ИМ, снабженном высокотемпературной приставкой, на фильтрованном медном К_α-излучении. Образцы нагревали со скоростью ~27 град/мин и выдерживали при температуре измерения в течение 5 мин. Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) от протонов снимали в виде производной сигнала поглощения по полю в интервале температур —140—+360° на частоте 16 мгц. Образцы, используемые для снятия спектров ЯМР, перед измерением вакуумировали в течение 1 часа при 100° и затем запаивали. Перед снятием спектра фенилон выдерживали при температуре опыта в течение 20–30 мин.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

После синтеза образцы фенилона в большинстве случаев имеют аморфную структуру, согласно рентгеновским данным. На термомеханической кривой (рис. 1), снятой при нагрузке $0,8 \text{ кГ/см}^2$, проявляются два перегиба: в области $270-310^\circ$ и при 430° . Между ними лежит область постоянной деформации. Деформируемость в области первого перехода, в отличие от второго, реализуется в широком интервале температур. Кривые, снятые при малых нагрузках (1, 2), позволяют обнаружить сложный характер первого перехода: при 280° наблюдается первый излом на кривой, затем

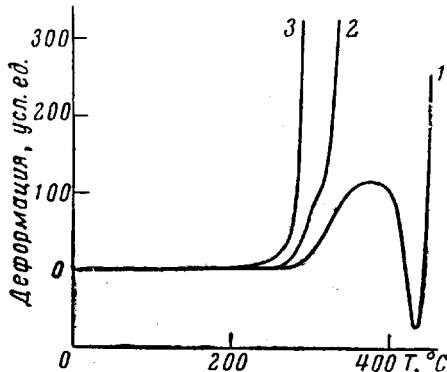


Рис. 1

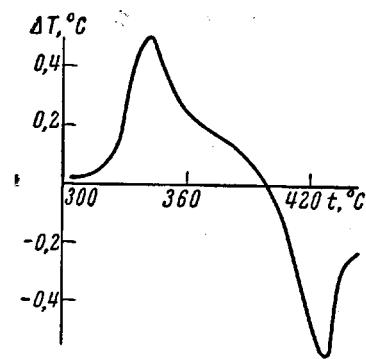


Рис. 2

Рис. 1. Термомеханические кривые фенилона:
1, 2, 3 — исходные аморфные образцы. Нагрузка при испытании, kГ/см^2 : 1 — 0,8;
2 — 6; 3 — 1000

Рис. 2. Термограмма аморфного фенилона

вырожденное плато и далее крутая ветвь деформации. С увеличением нагрузки излом, соответствующий 280° , остается на месте, наклон крутой ветви увеличивается и она сдвигается в область более низких температур, что приводит к полному вырождению плато. При нагрузке 1000 кГ/см^2 на термомеханической кривой только одна крутая ветвь. Такое изменение вида кривых с нагрузкой характерно для аморфных полимеров при переходе их через область стеклования. Термомеханические испытания при отрицательных температурах (до -160°) не обнаруживают никаких переходов. Следовательно, можно предположить, что температура 280° является температурой стеклования фенилона, в то время как переход при 430° можно связать с плавлением закристаллизованного в ходе опыта полимера. На крутых ветвях кривых ($290-310^\circ$) при испытании с прерывистым нагружением наблюдаются остаточные необратимые деформации.

Результаты термографического анализа исходного аморфного образца фенилона представлены на рис. 2. Налицо большой экзотермический пик при $320-340^\circ$. Этот тепловой эффект мог соответствовать интенсивной кристаллизации полимера. При дальнейшем нагревании фенилона на термограмме проявляется пик противоположного знака (эндотермический эффект), максимум которого лежит около 430° и который обусловлен, по-видимому, плавлением кристаллической структуры. Эти выводы подтверждаются при исследовании того же полимера рентгеновским методом (рис. 3). Для каждой рентгенограммы, снимаемой при определенной температуре, брали отдельный образец из одной партии полимера. Температуру выбирали с таким расчетом, чтобы охватить предполагаемую область кристаллизации (по данным дифференциального термического анализа), а также области температур переходов, получаемые на термомеханических кривых. Оказалось, что по крайней мере до 286° фазовых превращений в фенилоне не наблюдается (рентгенограммы идентичны, аморфны по характеру). При температуре 356° , лежащей в области экзотермического

ника на термограмме (рис. 2), начинают разрваться дополнительные максимумы, свидетельствующие о протекании кристаллизации. При 430° характер рентгенограммы вновь аморфный, что вызвано расплавлением кристаллических форм, возникших в полимере при прогреве в интервале $320-430^\circ$. Такие же результаты получены для образцов, предварительно закристаллизованных при температуре 340° , выбранной на основании данных дифференциального термического анализа (рис. 4). Кристаллизацию осуществляли следующим образом: образец фенилона, стабилизованный

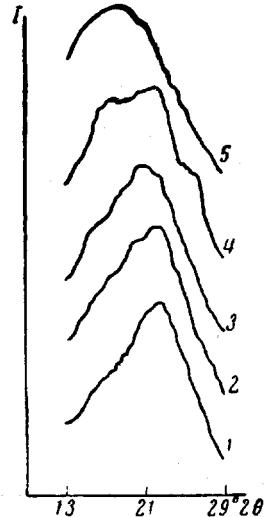


Рис. 3

Рис. 3. Рентгенограммы аморфного фенилона, снятые при повышенных температурах:

1 — 28; 2 — 100; 3 — 286; 4 — 356; 5 — 433°

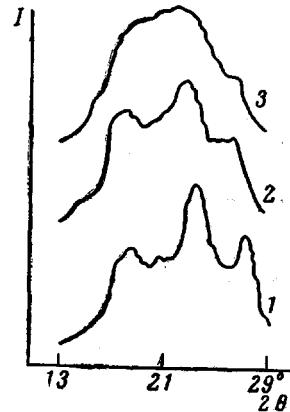


Рис. 4

Рис. 4. Рентгенограммы закристаллизованного фенилона, снятые при повышенных температурах:

1 — 30; 2 — 426; 3 — 430°

из порошка при комнатной температуре, нагревали в прессформе до 340° со скоростью ~ 11 град/мин, выдерживали в течение 15 мин. при этой температуре, затем в течение 25 мин. охлаждали до комнатной температуры. Из рентгенограмм для этих образцов, представленных на рис. 4, следует, что до 426° кристаллическая структура в основном сохраняется.

На основании данных, полученных дифференциальным термическим анализом и рентгеновским методом, можно однозначно интерпретировать термомеханическую кривую 1 (рис. 1). После размягчения аморфного фенилона в районе 300° в полимере реализуются условия для кристаллизации. Область постоянной деформации на термомеханической кривой (кривая 1) в интервале температур $340-400^\circ$ соответствует закристаллизованному состоянию фенилона. Нагревание полимера выше 400° сопровождается его разложением (провал на кривой 1). При 430° наблюдается плавление частично деструктированного полимера.

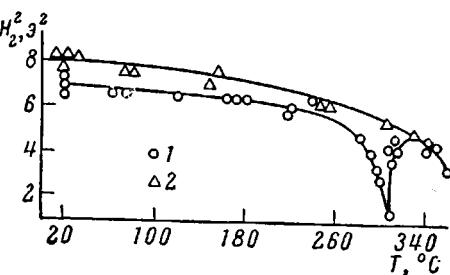


Рис. 5. Зависимость второго момента линии поглощения ЯМР от температуры:

1 — исходный аморфный образец, 2 — образец, предварительно прогретый до 360°

Описанное поведение фенилона при нагревании хорошо подтверждается данными ЯМР. На рис. 5 приведены кривые зависимости второго момента линии ΔH_2^2 от температуры измерения. Нижняя кривая получена для исходного аморфного образца, верхняя — для образца, предварительно прогретого до 360°. Кривая температурной зависимости ΔH_2^2 исходного аморфного образца в области от —140 до 200° плавно падает, ΔH_2^2 уменьшается при этом от 8 до 6 эрстед². При 300—310° кривая обладает резко выраженным минимумом. Кривая для предварительно прогретого образца не обнаруживает таких минимумов и проходит несколько выше первой. При температуре выше 320° кривые практически сходятся. Интересно изменение вида кривых поглощения при увеличении температуры исходного образца. При комнатной температуре спектр представляет собой широкую однокомпонентную кривую с расстоянием между максимумами δH примерно 7,5 эрстед. С ростом температуры она сужается и при температуре ~ 306° δH составляет десятые доли эрстеда. При дальнейшем нагревании кривая становится двухкомпонентной: наряду с узкой частью наблюдается и широкая, которая сохраняется при максимальной температуре измерения 360°. Резонансные кривые предварительно прогретых образцов при температуре, не превышающей 300°, однокомпонентные, широкие. При более высоких температурах они обнаруживают двухкомпонентную структуру.

Отмеченные особенности в характере спектров можно объяснить следующим образом. В области температур 280—290°, когда начинается резкое уменьшение ΔH_2^2 , происходит переход исходного полимера в высокоэластическое состояние. При достижении достаточной молекулярной подвижности полимер начинает кристаллизоваться, что приводит к ожесточению молекул [5] и появлению наряду с узкой компонентой широкой, а также к увеличению величины ΔH_2^2 . Последующее ее уменьшение при температурах выше 340° обусловлено, по-видимому, появлением поступательных движений макромолекул в образовавшихся кристаллических областях, что ранее наблюдалось на полидиметилсилоксане [6]. Увеличение значения ΔH_2^2 предварительно прогретого образца во всем температурном интервале указывает на меньшую подвижность и лучшую упаковку молекул в нем, что свидетельствует о протекании кристаллизации. Исчезновение высокоэластичного состояния ниже температуры плавления кристаллического вещества объясняет отсутствие минимума на кривой зависимости ΔH_2^2 от температуры в интервале 290—320°.

Выводы

При помощи термомеханического, дифференциального термического, рентгеновского методов и метода ядерного магнитного резонанса изучена природа переходов в полиметафениленизофталамиде (фенилоне). Показано, что фенилон в исходном состоянии является аморфным полимером, кристаллизующимся при нагревании. Определены температура стеклования фенилона, область его кристаллизации, температура плавления закристаллизованного полимера.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол
Казанский государственный университет

Поступила в редакцию
19 X 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, Успехи химии, 31, 153, 1962.
2. М. Л. Кербер, Диссертация, М., 1962.
3. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН СССР, 158, 5, 1964.
4. В. Д. Герасимов, Г. А. Кузнецов, Л. Н. Фоменко, Заводск. лаб., 8, 996, 1963.
5. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, И. Ю. Марченко, Высокомолек. соед., 1, 94, 1959.
6. C. M. Huggins, L. E. S. Pierre, A. M. Bueche, J. Phys. Chem., 64, 1304, 1960.

THE NATURE OF THE TRANSITIONS
IN POLYMETAPHENYLENEISOPHTHALAMIDE

*G. A. Kuznetsov, V. D. Gerasimov, L. N. Fomenko,
A. I. Maklakov, G. G. Pimenov, L. B. Sokolov*

S u m m a r y

Polymetaphenyleneisophthalamide (phenylone) has been investigated by a variety of methods (thermomechanical, differential thermal, X-ray and nuclear magnetic resonance). It has been found that the initially amorphous phenylone crystallizes on heating. The glass temperature (280°), temperature of the start of crystallization (320°) and the melting point of the crystalline polymer (430°) have been determined.
