

УДК 678.01:53+678.6

**КРИСТАЛЛИЧНОСТЬ
ПОЛИ-2,2'-ОКТАМЕТИЛЕН-5,5'-ДИБЕНЗИМИДАЗОЛА**

***Б. М. Гинзбург, Л. Н. Коржавин, С. Я. Френкель,
Л. А. Лайус, Н. А. Адррова***

Получение термостойких полимеров, содержащих в основной цепи имидазольные циклы, было описано в работах [1—5]. Однако, по данным работ [1—6], полимеры этого класса — поли-2,2'-тетраметилен-5,5'-дibenзимидазол и поли-2,2'-октаметилен-5,5'-дibenзимидазол — находились в аморфном состоянии. Механические свойства в широком диапазоне температур и термостойкость изотропных и ориентированных пленок из поли-2,2'-октаметилен-5,5'-дibenзимидазола изучались в работе [6].

В настоящей работе дифракцией рентгеновских лучей обнаружена кристаллическая структура свежесформованных волокон и пленок из этого полимера, а также ее изменения в результате термообработки. Параллельно изучались некоторые механические свойства волокон.

Материалы и методики

Исходным материалом для получения образцов был полимер, описанный в работе [6]. Волокна для последующих опытов получали из растворов в муравьиной кислоте на лабораторном микростенде, описанном в [7]. Свежесформованное волокно подвергали вакуумной сушке при комнатной температуре. Неориентированные пленки формовали из тех же растворов на стекле.

Определения механических характеристик волокон и пленок производили на стандартной разрывной машине, а также на специальной установке, описанной в [8]. По полученным диаграммам растяжения рассчитывали прочность, разрывное удлинение и модуль упругости.

Термообработку волокон и пленок проводили при непрерывной откачке форвакуумным насосом (остаточное давление 1 мм рт. ст.). После прогрева при заданной температуре охлаждение образцов вели со скоростью 10 град/час.

Исследование дифракции рентгеновских лучей проводили на установке УРС-50И с гoniометром ГУР-3, приспособленным для измерений под малыми углами: щели коллиматора были разнесены так, что расходимость первичного пучка составляла 9,5 угловых минут, а между образцом и счетчиком помещали откачивающуюся трубку, на торцах которой были сделаны окна из слюды толщиной 10 мк. Угловая ширина приемной щели составляла ~5°. Малоугловое рассеяние измеряли только в меридиональном направлении. Второе окно рентгеновской трубки использовали для фотосъемки на плоскую пленку под большими углами. Точечный коллиматор обеспечивал угловую расходимость первичного пучка в 1,8°. Расстояние образец — пленка составляло 48,5 мм. Волокно наматывалось на рамку толщиной 0,5 мм, так что в итоге образовывало полоску шириной ~1 мм и длиной 25 мм. Во всех измерениях использовали $\text{CuK}\alpha$ -излучение, фильтрованное никелем.

Результаты и их обсуждение

Высушенное свежеспряденное волокно имело прочность 3500 кГ/см² и разрывное удлинение 17% при начальном модуле упругости 30 000 кГ/см². После термовакуумной обработки в фиксированном состоянии в течение

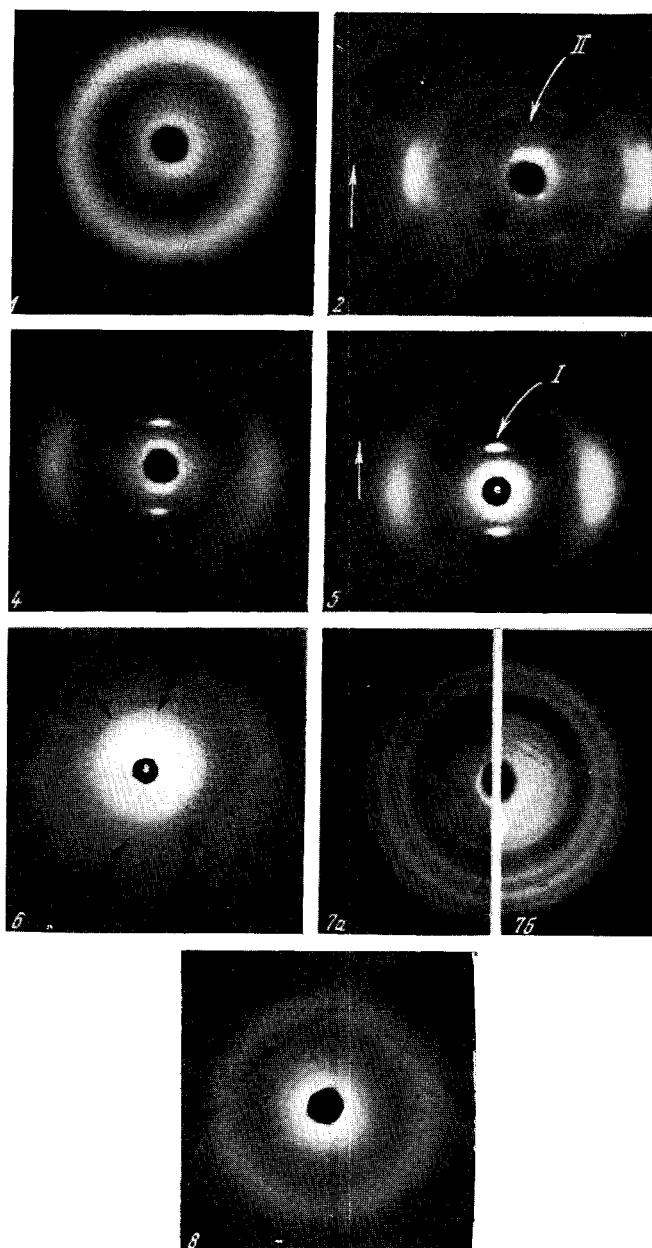


Рис. 1. Рентгенограмма необработанного исходного полимера.

$\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, расстояние образец — пленка — 48,5 мм

Рис. 2. Рентгенограмма свежесформованного волокна.

Стрелкой слева указано направление ориентации

Рис. 4. Рентгенограмма волокна, обработанного при 160° , 3 часа.

Рис. 5. Рентгенограмма волокна, обработанного при 200° , 5 час.

Рис. 6. Рентгенограмма волокна, обработанного при 200° в течение 5 час., а затем выдержанного 20 мин. в атмосфере насыщенных паров муравьиной кислоты.

Стрелками указаны восстановившиеся рефлексы, характерные для свежесформованного волокна

Рис. 7. Рентгенограммы неориентированных пленок: а — свежеотлитой, б — обработанной при 160° в течение 3 час. в условиях, исключающих улетучивание муравьиной кислоты

Рис. 8. Рентгенограмма неориентированной пленки, обработанной при 160° в течение 3 час.

3 час. при 160° волокно приобрело прочность 6800 кГ/см^2 , разрывное удлинение 13 % при модуле $116\,000 \text{ кГ/см}^2$.

Исходный полимер (т. е. не подвергавшийся никаким обработкам) дает картину рассеяния рентгеновских лучей, типичную для аморфных полимеров (рис. 1). Однако богатая рефлексами картина, полученная от свежесформованного волокна (рис. 2), свидетельствует о наличии в этом волокне кристаллических областей с высокой степенью упорядоченности.

По наблюдаемым слоевым линиям произведена оценка периодичности по кристаллографической оси, преимущественно направленной вдоль оси волокна. Эта периодичность оказалась равной приблизительно 21 \AA и удовлетворительно согласуется с длиной вытянутого мономерного звена — 23 \AA , оцененной по длинам химических связей и углам между ними [9].

Малоугловая рентгенограмма того же волокна (рис. 3, кривая 1) обнаруживает достаточно выраженную сингулярность вблизи углов $\sim 30-32'$, что соответствует большим периодам — порядка $165-175 \text{ \AA}$.

На рентгенограмме термообработанного волокна (160° , 3 часа) сохранилась лишь незначительная часть рефлексов (рис. 4), а в области малых углов сингулярности практически исчезают (рис. 3, кривая 2). При более интенсивном прогреве (200° , 5 час.) наблюдаются лишь очень резкие меридиональные рефлексы вблизи угла $2\psi = 9^\circ$ ТЭТА (I) и сильные сгущения аморфного гало на экваторе, свидетельствующие о высокой степени ориентации волокна (рис. 5). Следует отметить, что до прогрева рефлексы (I), по-видимому, вообще отсутствуют. На их месте наблюдаются рефлексы (II) (рис. 2), но они несколько смешены, имеют форму слоевых, а интенсивность их значительно слабее, чем рефлексов (I).

Неориентированные пленки дают дебаеграммы, соответствующие текстуррентгенограммам волокон.

Опыт показал, что аналогичные структурные изменения происходят при прогреве в отсутствие вакуума. Откачка лишь способствует скорейшему удалению выделяющихся летучих веществ.

В связи с тем, что исследуемый полимер, в отличие от обычных кристаллизующихся полимеров, аморфизуется при отжиге, возникает предположение о существенной роли муравьиной кислоты в появлении высокоДупорядоченной кристаллической фазы в свежесформованных волокнах и пленках. Это предположение косвенно подтверждается теми фактами, что полимеризация ведется в отсутствие каких бы то ни было посторонних низкомолекулярных кристаллических веществ, а при прогреве свежеотлитых пленок их потери веса значительны (до 12 %) вплоть до температуры 250° , хотя деструкции еще не происходит [6]. По нашим данным, потери веса свежесформованного волокна при 5-часовом прогреве (200°) и непрерывной откачке составляют $\sim 15\%$.

Естественно предположить, что роль муравьиной кислоты не сводится в таком случае к роли простого пластификатора, кинетически способствующего кристаллизации, а что она сама участвует в образовании кристаллов по аналогии, например, с тем, как гидратная вода необходима для образования монокристаллов глобуллярных белков. Возможно, даже более близкая аналогия имеется с фибриллярными биологическими системами —

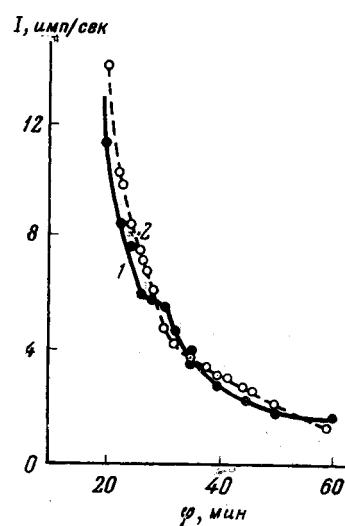


Рис. 3. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей на волокнах (меридиональное направление):
1 — свежесформованное; 2 — обработанное при 160° в течение 3 час.

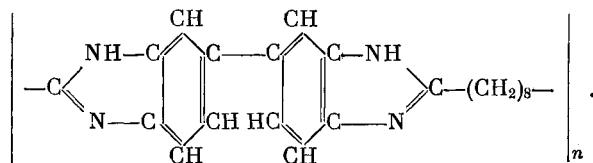
коллагеном и ДНК, в которых вода может внедряться в кристаллическую решетку [10]. Попытки обнаружить муравьиную кислоту в свежесформованных волокнах и пленках при помощи ИК-спектров успеха не имели, поскольку наблюдается интенсивная и широкая полоса поглощения в области частот колебаний карбонильной группы. Ни к чему не привели и поиски какого-либо иного растворителя. В испробованных диметилсульфоксида, диметилформамиде, диметилацетамиде и кислотах хлор-, дихлор- и трифтормусной полимер не растворяется.

Для проверки высказанного предположения было поставлено два дополнительных опыта. Первый из них заключался в том, что волокно, отожженное при 200° и фиксированное на металлической рамке, помещали при комнатной температуре и атмосферном давлении в экскатор, на дно которого было налито небольшое количество муравьиной кислоты (концентрация 96%). Воздействие насыщенных паров кислоты было настолько сильным, что отдельные волоконца вскоре начали распадаться, и опыт пришлось прекратить уже через 20 мин. Однако этого времени оказалось достаточно, чтобы на рентгенограмме вновь появились некоторые рефлексы, присущие свежесформованному волокну (рис. 6). Появление этих рефлексов не в виде кольца означает, что при восстановлении структуры не происходит растворения волокна.

Во втором опыте, свежесформованную пленку нагревали в течение 3 час. при 160° в закрытом вакуумном экскаторе. В экскатор была помещена также полоска фильтровальной бумаги, предварительно выдержанная в парах муравьиной кислоты. При прогреве в таких условиях, более или менее исключающих улетучивание муравьиной кислоты, на рентгенограмме сохранились все кольца, наблюдавшиеся на свежесформованных объектах (рис. 7). Для сравнения на рис. 8 представлена рентгенограмма свежеотлитой пленки, прогретой в тех же температурно-временных условиях, но в вакууме.

Итак, при прогреве в замкнутом объеме аморфизацией не происходит, и выдерживание аморфизованных объектов в парах именно муравьиной кислоты приводит к частичному восстановлению исходной структуры. Эти результаты подтверждают, по-видимому, правильность высказанного предположения о специфической роли муравьиной кислоты в образовании кристаллической фазы исследуемого полимера.

Можно полагать также, что правильное расположение тяжелых гетероциклических «ядер» обеспечивается их относительно высокой подвижностью, которая в свою очередь обусловлена достаточно протяженными гибкими октаметиленовыми сочленениями:



Изменения механических свойств волокон могут объясняться, во-первых, изменением кристаллической структуры и, во-вторых, тем, что присутствие муравьиной кислоты, являющейся очень хорошим растворителем для поли-2,2'-октаметилен-5,5'-дифенилизидазола, очевидно, сильно влияет на межмолекулярное взаимодействие.

Необходимы еще дополнительные исследования для проверки высказанных предварительных предположений.

В заключение следует отметить, что в получении кристаллических свежеотлитых пленок большую роль играют кинетические факторы. При быстрой сушке, аналогично закаливанию, могут получаться объекты с аморфной структурой, такой же, как и структура исходного нерастворившегося полимера.

Авторы благодарны Е. М. Покровскому и К. К. Калныньюшу за запись ИК-спектров и А. И. Слуцкеру за обсуждение результатов.

Выходы

1. Рентгенографически продемонстрировано наличие богатой кристаллической текстуры в свежесформованных волокнах из поли-2,2'-октаметилен-5,5'-дibenзимидазола. Неориентированные свежеотлитые пленки дают соответствующие дебаеграммы.
2. После термообработки при 160 и 200° происходит значительная аморфизация, сопровождающаяся, однако, существенным повышением прочности и начального модуля упругости волокон.
3. Обсуждены возможные релаксационные механизмы и структурные процессы, связанные с относительной подвижностью (предположительной) гетероциклических участков цепи поли-2,2'-октаметилен-5,5'-дibenзимидазола, а также непосредственная роль муравьиной кислоты в образовании кристаллической фазы набухшего полимера.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. K. C. Brinker, J. M. Robinson, пат. США, 2895948, 1959.
2. H. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., 50, 511, 1961.
3. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, А. А. Изыннеев, Докл. АН СССР, 149, 104, 1963.
4. А. А. Изыннеев, В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1828.
5. А. А. Изыннеев, В. В. Курашев, В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Н. Ш. Альдрова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 2019.
6. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Н. А. Адррова, М. М. Котон, Пласт. массы, 1965, № 8, 34.
7. Л. Н. Коржавин, Л. П. Пырков, А. Я. Сорокин, С. Я. Френкель, Ж. прикл. химии, 1965, № 8, 1894.
8. Л. А. Лайус, Установка для исследования механических свойств пленок и волокон, ЦИТЭИН, ПНТИО, № II-62-72/10, ГОСИНТИ, М., 1962.
9. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд. АН СССР, М., 1955.
10. L. Mandelkern, Crystallisation of polymers, McGraw-Hill Book Company, N. Y. San Franzisko, Toronto, London, 1964.

CRYSTALLINITY OF POLY-2, 2'-OKTAMETYLENE-5,5'-DIBENZIMIDAZOLE

*B. M. Ginsburg, L. N. Korzhavin, S. Ya. Frenkel,
L. A. Laius, N. A. Adrova*

Summary

Thermally untreated poly-2,2'-oktamethylene-5,5'-dibenzimidazole films and fibers casted or spun from formic acid solutions were studied by wide and small angle X-ray diffraction. Untreated films and fibers have regions with a high order of crystallinity. On the scattering curve in the vicinity of ~30—32° at the meridian a plateau is observed corresponding to long periodes ~165—175 Å. Very strong amorphisation takes place after annealing at 160° and 200° C. The small angle plateau disappears after such treatment. It was shown that annealing leads to a two-fold rise of tenacity and five-fold rise of the initial modulus of fibers. The appearance of a rich texture in untreated fibers and films may be connected with a direct influence of the formic acid analogous to the role of water in the crystallization of globular and fibrillar proteins.