

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1968

Том (A) X

№ 9

УДК 678.675.678.01 : 53

РЕГУЛИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННОСТИ СТРУКТУРЫ  
ПОЛИ-*m*-ФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИДА

*B. Д. Герасимов, Л. Б. Соколов, В. М. Савинов,  
Т. В. Кудим, Д. Ф. Соколова, А. Г. Ушакова,  
Г. А. Кузнецов, С. С. Медведь*

В работе [1] было показано, что многие ароматические кристаллизующиеся полиамиды при соответствующих условиях выделения их из растворов достаточно легко могут быть получены в аморфном состоянии, что в ряде случаев практически важно. Однако оказалось, что упорядоченность структуры рентгено-аморфных полимеров подобного типа может быть различной и это существенным образом отражается на их свойствах. В настоящей работе изучали возможность регулирования упорядоченности аморфной структуры на примере поли-*m*-фениленизофталамида — фенилона.

Оценку упорядоченности структуры проводили на основании рентгенограмм, путем измерения теплот растворения, растворимости полимера и снятия термомеханических кривых. Рентгенограммы получали на дифрактометре УРС-50 ИМ (фильтро-

Таблица 1  
Влияние состава осадителя на упорядоченность структуры  
фенилона  
(Время выдержки в осадительной ванне 5 мин.)

Образец, №	Состав осадителя		Теплота растворения, кал/г	Прозрачность 5%-ных растворов в ДМФА, %
	вода, об. %	ДМФА, об. %		
1	100	0	37,3±0,3	51
2	50	50	37,1±0,3	50
3	40	60	33,1±0,9	7
4	30	70	24,0±0,4	1

ванное никелем CuK $\alpha$ -излучение). Теплоты растворения измеряли при 25° в калориметре с изотермической оболочкой. В качестве растворителя использовали диметилформамид (ДМФА) с добавкой 5% LiCl. Навеску полимера брали из расчета получения концентрации ~1%. Растворимость оценивали по прозрачности растворов полимера в чистом ДМФА с помощью фотокалориметра ФЭК-М. Для снятия термомеханических кривых использовали «порошковые» образцы [2].

Для опытов использовали «сироп» фенилона в диметилацетамиде, получаемый при проведении поликонденсации в растворе [3]. Сироп предварительно разбавляли до концентрации 2 г полимера на 100 мл растворителя. Варьировали составом осадителя и временем пребывания осажденного полимера в осадительной ванне. Осадители представляли собой смесь воды и ДМФА в разных соотношениях, причем осаждающая способность таких смесей возрастала при увеличении содержания воды. Осаждение проводили порциями путем слиивания 40 мл раствора и 150 мл оса-

дителя при быстром перемешивании. Полученную суспензию полимера после выдержки выливали в большой объем воды. Далее полимер отфильтровывали, тщательно промывали холодной и горячей водой и сушили.

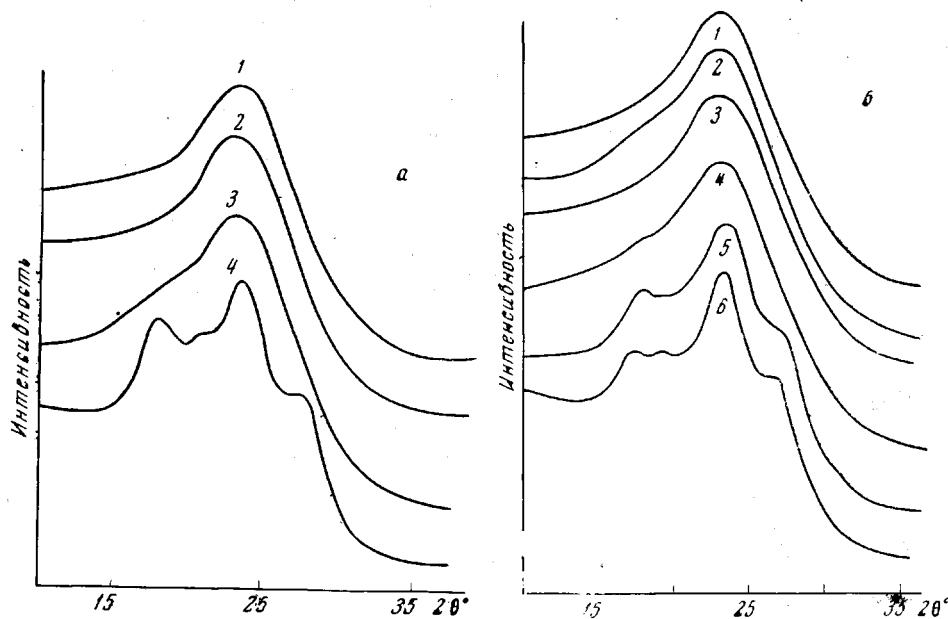


Рис. 1. Рентгенограммы фенилона, высаженного из раствора:

а — изменение состава осадителя (время выдержки в осадительной ванне 5 мин.): 1 — вода : ДМФА; 1 — 100 : 0; 2 — 50 : 50; 3 — 40 : 60; 4 — 30 : 70; б — изменение длительности выдержки в осадительной ванне (осадительная вода : ДМФА = 40 : 60); 1 — 1; 2 — 5; 3 — 20 мин.; 4 — 1; 5 — 4,5; 6 — 24 часа

Режимы получения и результаты исследования структуры приготовленных образцов приведены в табл. 1, 2 и на рис. 1, 2. Несмотря на то, что первые 3—4 образца имеют одинаковые рентгенограммы, на которых нет кристаллических рефлексов, остальные их показатели монотонно изменяются при переходе от более жестких к более мягким условиям осаждения или при увеличении длительности выдержки выпавшего полимера в осадительной ванне. Уменьшение теплот растворения, растворимости и деформируемости образцов свидетельствует об увеличении межмолекулярного взаимодействия в полимере. Появление и рост кристалличности в последних образцах указывают на совершенствование геометрического порядка в расположении молекул при переходе от первых образцов к последним. Все образцы оставались растворимыми и имели одинаковый молекулярный вес (уд. вязкость 0,5 %-ного раствора составляла около 0,9). Повторное растворение любого образца и последующее переосаждение позволяло получить его в соответствующем состоянии в зависимости от условий осаждения. Таким образом, можно заключить, что варьирование условий осаждения дает возможность получить фенилон с различной упорядочен-

Таблица 2  
Влияние времени выдержки фенилона  
в осадительной ванне на его  
растворимость в ДМФА  
(Состав осадительной ванны:  
40% воды и 60% ДМФА)

Образец, №	Время выдержки в осадительной ванне	Прозрач- ность 5%-ных растворов в ДМФА, %
1	1 мин.	60
2	5 мин.	7
3	20 мин.	4
4	1 час	<1
5	4,5 часа	<1
6	24 часа	<1

ностью структуры, причем структура рентгено-аморфного полимера может быть разной. Следует также отметить, что все образцы не изменили своих свойств и структуры при нагреве до 150—200° в течение многих часов, а при хранении при комнатной температуре по крайней мере в течение года.

Возможность получения аморфных образцов различной упорядоченности можно объяснить существованием больших времен релаксации при перестройке структуры в фенилоне. Очевидно, это связано с достаточной жесткостью цепи полимера [4] и не слишком высокой симметрией его мо-

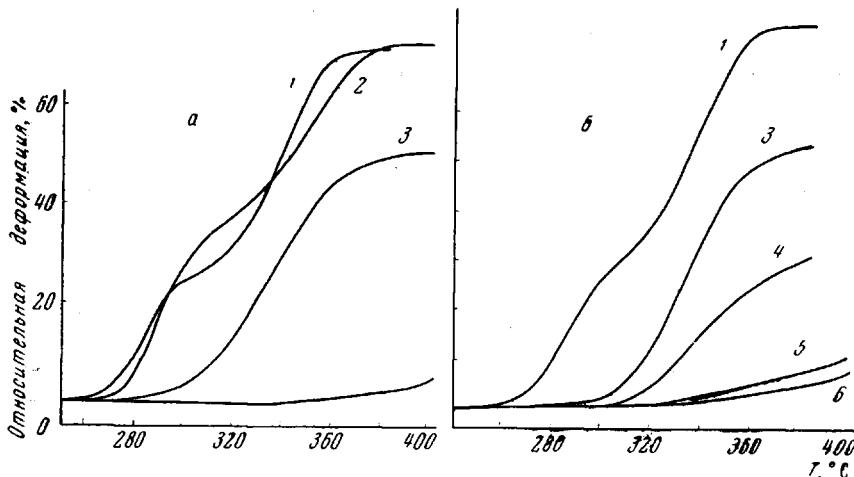


Рис. 2. Термомеханические кривые фенилона, высажденного из раствора.

Обозначения кривых см. рис. 1

лекул. Замедленность процессов перестройки структуры приводит к тому, что при изменении длительности процесса перехода полимера из растворенного, разупорядоченного состояния в твердое удается фиксировать практически любую промежуточную степень упорядоченности вплоть до наиболее равновесного высококристаллического состояния. При осаждении в осадитель с высокой высаживающей способностью десольватация происходит быстро. В образующихся агрегатах макромолекул, лишенных пластифицирующего действия растворителя, «замораживается» (у фенилона  $T_c = 270^\circ$ ) структура той степени совершенства, которую можно достичь в процессе перехода к равновесию за время десольвации. Это время мало и не позволяет макромолекулам существенно перестроиться по сравнению с их расположением в растворе. При смягчении условий осаждения молекулы полимера сохраняют подвижность в течение более длительного времени, а потому успевают упорядочить свое взаиморасположение в большей степени. Выдерживание выпавшего полимера в осадительной ванне, содержащей значительное количество растворителя, также приводит к росту упорядоченности, поскольку полимер остается в набухшем состоянии и его молекулы сохраняют подвижность.

**Эмульсионная поликонденсация.** Полученные результаты позволили перейти к изучению процессов изменения упорядоченности структуры фенилона непосредственно в процессе его синтеза методом эмульсионной поликонденсации [5]. При синтезе полимер образуется из мономеров, находящихся в растворе. Рост молекулярного веса заканчивается в течение нескольких секунд, после чего полимер выпадает в осадок. Таким образом, процесс получения твердого продукта в основном аналогичен простому осаждению из раствора. Для проверки влияния реакционной среды как агента набухания полимера на его структуру изменили врем-

пребывания свежеполученного фенилона в реакционной системе тетрагидрофуран (ТГФ) — вода — сода. Синтез проводили при соотношении объемов водной и органической фаз 1:1 и концентрации мономеров 0,33 моль/л. Полученную суспензию полимера делили на несколько частей, и через разное время после начала синтеза в каждую часть добавляли большой

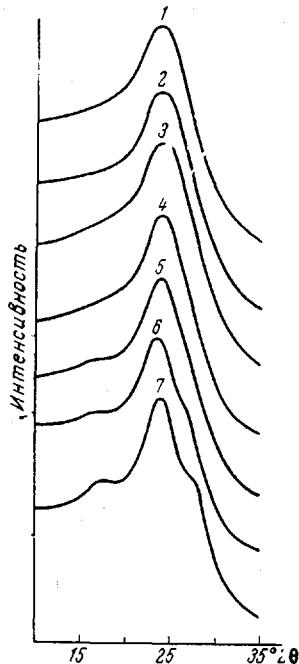


Рис. 3

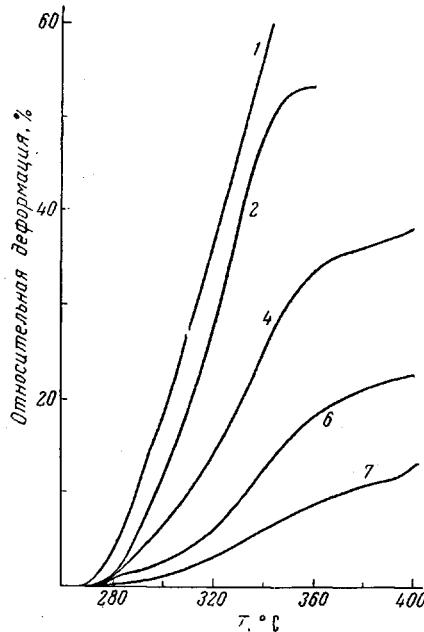


Рис. 4

Рис. 3. Рентгенограммы образцов фенилона, полученных при различных временах пребывания в реакционной среде:

1 — 2 мин.; 2 — 40 мин.; 3 — 1 час 10 мин.; 4 — 1 час 40 мин.; 5 — 2 часа 25 мин.; 6 — 2 часа 50 мин.; 7 — 20 час.

Рис. 4. Термомеханические кривые образцов фенилона, полученного при различных временах пребывания в реакционной среде.

Обозначения кривых см. рис. 3

объем воды для отделения полимера от реакционной среды. Затем полимер отфильтровывали, промывали и сушили при 80—100°

Результаты исследования структуры полученных образцов даны в табл. 3 и на рис. 3 и 4.

Приведенные данные свидетельствуют, что полимер в процессе пребывания в реакционной среде претерпевает изменения, связанные с увеличением упорядоченности структуры. Можно утверждать, что в первые моменты времени после выпадения полимера в осадок различные части макромолекул взаимно располагаются весьма хаотично, в значительной мере повторяя расположение мономерных молекул, находящихся перед синтезом в растворе. В дальнейшем в результате пластифицирующего действия системы ТГФ — вода реализуется переход в более равновесное состояние, т. е. структура упорядочивается и через 10—20 час. появляется заметная кристалличность.

В ряде других аналогичных опытов было установлено, что процесс упорядочения на начальной стадии может идти достаточно интенсивно (рис. 5). Вероятно, в других полимерах с большей склонностью к кристаллизации (например при более симметричном строении молекул) процесс упорядочения структуры при эмульсионной поликонденсации может протекать практически одновременно с реакцией образования полимера.

Скорость упорядочения, кроме других факторов, будет зависеть от природы (химического состава) реакционной смеси. Особый интерес представляют системы, в которых при синтезе образуется полимер с наиболее неупорядоченной структурой. В этой связи интересны результаты наших опытов по эмульсионной поликонденсации фенилена в системе циклогексанон — вода — сода: применение циклогексанона в качестве органической фазы при эмульсионной поликонденсации обеспечивает сохранение неупорядоченной структуры фенилена даже при многочасовом пребывании полимера в реакционной среде (рис. 6, а, кривая 3). Свойства такого полимера свидетельствуют о сильной разупорядоченности его структуры. Таким образом, изменение органического компонента эмульсии может служить эффективным способом регулирования упорядоченности структуры полимеров при эмульсионной поликонденсации.

наших опытов по эмульсионной поликонденсации фенилена в системе циклогексанон — вода — сода: применение циклогексанона в качестве органической фазы при эмульсионной поликонденсации обеспечивает сохранение неупорядоченной структуры фенилена даже при многочасовом пребывании полимера в реакционной среде (рис. 6, а, кривая 3). Свойства такого полимера свидетельствуют о сильной разупорядоченности его структуры. Таким образом, изменение органического компонента эмульсии может служить эффективным способом регулирования упорядоченности структуры полимеров при эмульсионной поликонденсации.

Рис. 5. Зависимость теплот растворения  $Q$  фенилена от времени пребывания ( $A$ ) в реакционной среде: 1 — ТГФ — вода — сода; 2 — циклогексанон — вода — сода

В системах, где дисперсная процесс образования полимера, является двухкомпонентной (состав дисперсной фазы эмульсии ТГФ — вода — сода в конце реакции: 86% ТГФ и 14% воды), скорость упорядочения структуры полимера можно ме-

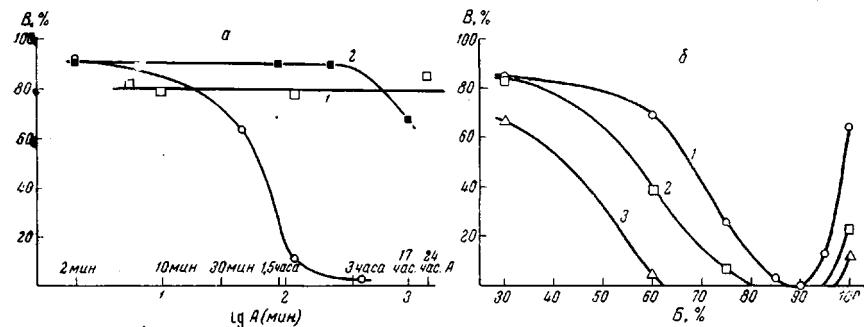


Рис. 6. Зависимость прозрачности ( $B$ ) 5%-ных растворов фенилена в ДМФА:

а — от времени пребывания ( $A$ ) полимера в реакционной среде. Система: 1 — циклогексанон — вода — сода; 2, 3 (нижняя кривая) — ТГФ — вода — сода. Соотношение водной и органической фаз: 1, 3 — 1 : 1, 2 — 5 : 3; б — от состава смеси ТГФ — вода при различных временах выдержки (часы): 1 — 0,5; 2 — 2; 3 — 25. В — содержание ТГФ в смеси

нять путем изменения состава реакционной среды. Так, поскольку вода является хорошим осадителем для фенилена, увеличение содержания ее в реакционной среде должно замедлять процесс упорядочения. действительно, как следует из рис. 6, при соотношении объемов водной и органической фаз 5:3 скорость структурирования значительно снижается по сравнению с обычно применяемым соотношением 1:1.

Для дифильных полимеров скорость упорядочения в двухкомпонентных растворителях может зависеть от состава сложным образом. Зависимость скорости упорядочения структуры фенилена от состава среды ТГФ — вода была установлена нами в специальных опытах. Для этого полимер с неупорядоченной структурой, полученный при синтезе с быстрым добавлением воды, предварительно промытый и высушенный, выдерживали в смесях ТГФ с водой в разных соотношениях при 30° и следили за изменением структуры во времени. На рис. 6, б приведены зависимости прозрачности 5%-ных растворов фенилена в ДМФА от состава смеси при

различных временах выдержки. Из рисунка видно, что скорость процесса упорядочения максимальна в смеси, содержащей около 12% воды. Это говорит о том, что на фенилон наибольшее пластифицирующее действие

**Таблица 3**  
**Влияние времени пребывания фенилона в реакционной среде после синтеза на упорядоченность его структуры**

Образец, №	Время пребывания в реакционной среде от начала синтеза	$\eta_{UD}$ 0,5%-ных растворов в ДМФА с 5% LiCl	Теплота растворения, кал/г	Прозрачность растворов в ДМФА, %	
				5	1
1	2 мин.	0,64	37,4	51	80
2	40 мин.	0,66	36,4	14	79
3	1 час 10 мин.	0,62	35,2	<1	33
4	1 час 40 мин.	0,62	35,0	<1	10
5	2 часа 25 мин.	0,64	34,5	<1	7
6	2 часа 50 мин.	0,62	34,0	<1	8
7	20 час.	0,64	27,3	<1	2

сказывает именно такая смесь. Вероятно, это может быть одним из факторов, обусловливающих наличие максимума по молекулярному весу в зависимости от состава фаз эмульсии [6].

### Выводы

- Изменение условий осаждения фенилона из раствора позволяет изменять упорядоченность структуры полимера, в том числе и в пределах аморфного состояния полимера.
- Пребывание фенилона в реакционной среде при его синтезе методом эмульсионной поликонденсации в системе ТГФ — вода — сода приводит к росту упорядоченности структуры вследствие набухания полимера.
- Добавка осадителя через малые промежутки времени после начала синтеза дает возможность получить фенилон с аморфной неупорядоченной структурой.
- Зависимость скорости упорядочения фенилона в системе ТГФ — вода от состава смеси носит экстремальный характер.

Научно-исследовательский институт  
синтетических смол

Поступила в редакцию  
1 VII 1967

### ЛИТЕРАТУРА

- В. М. Савинов, Г. А. Кузнецов, В. Д. Герасимов, Л. В. Соколов, Высокомолек. соед., Б9, 590, 1967.
- Л. Н. Фоменко, Г. А. Кузнецов, В. Д. Герасимов, Высокомолек. соед., 6, 527, 1964.
- В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 772, 1965.
- В. З. Никонов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 8, 1529, 1966.
- Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН СССР, 158, 1139, 1964.
- Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Высокомолек. соед., 7, 1899, 1965.

### REGULATION OF ORDER IN POLY-(m-PHENYLENISOPTHALAMIDE) STRUCTURE

*V. D. Gerasimov, L. B. Sokolov, V. M. Savinov, T. V. Kudim,  
D. F. Sokolova, A. G. Ushakova, G. A. Kuznetsov, S. S. Medved'*

### Summary

Variation of conditions of phenylon (poly-*m*-phenyleneisophthalamide) precipitation from solution enables to change molecular order in the polymer even in amorphous state. In course of phenylon synthesis by emulsion polycondensation in system tetrahydrofuran-water-soda structure ordering due to swelling of the polymer occurs. Addition of precipitant results in formation of phenylon with poor ordered amorphous structure. Dependence of ordering rate on composition of tetrahydrofuran-water mixture is of extremum type.