

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1976

УДК 541.64

СТРУКТУРИРОВАНИЕ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ ПОЛИАМИДОИМИДА С АСПАРАГИНИМИДНЫМИ ЗВЕНЬЯМИ

Ю.-Ю. К. Блинас, В. И. Кленин, Т. В. Шереметева

Методом спектра мутности изучен процесс формирования надмолекулярного порядка (НМП) в системе полиамидоимид (с аспарагинимидными звеньями) – ДМФ в диапазоне концентраций полимера $c=5-20 \text{ г/дл}$ при 20° и в интервале температур $0-60^\circ$ для $c=20 \text{ г/дл}$. Уровень НМП характеризовали мутностью системы τ и средним эквивалентным радиусом надмолекулярных частиц \bar{r} . При изменении c от 5 до 20 г/дл скорость формирования НМП увеличивается на два порядка. Температурная зависимость скорости формирования имеет экстремальный характер. Кинетические кривые формирования НМП обнаруживают двухстадийный характер: основной процесс, после которого следует медленное возрастание уровня НМП. Процесс формирования НМП происходит при той же температуре, при которой вначале полимер растворился. Возникшие при 20° НМЧ плавятся при последующем нагревании системы. Температура достижения минимального уровня НМП $T_{\text{пл}}$ повышается с возрастанием концентрации полимера. Совокупность полученных данных указывает на кристаллическую природу НМП в изученной системе.

При изучении свойств полиамидоимида с аспарагинимидными звеньями было обнаружено, что концентрированные растворы полимера в амидных растворителях застудневают (теряют текучесть). При этом химическими и физическими методами показано, что студнеобразование происходит с сохранением химического состава полимера. Было отмечено, что студнеобразование сопровождается формированием надмолекулярных структур (НМС), поэтому застудневание системы полиамидоимид – ДМФ связано, по-видимому, с ее фазовым разделением [1]. Цель данного исследования – выяснение термодинамической природы разделения, что должно привести к эффективным способам управления физико-химическими свойствами системы, а это в свою очередь может служить основой для изыскания путей ее практического применения [2]. Для решения поставленной задачи использован метод спектра мутности, который позволяет судить о термодинамической природе нестабильности растворов полимеров в тех случаях, когда традиционные методы фазового анализа оказываются недостаточно чувствительными и эффективными [3, 4].

Для решения указанной задачи изучали кинетику формирования надмолекулярного порядка (НМП) в определенном диапазоне температур и концентраций раствора полимера [3]. Формирование НМП в растворах полиамидоимида в диметилформамиде изучали на приборе ФЭК-56 с терmostатирующим устройством. НМП характеризовали λ (средним радиусом надмолекулярных частиц (НМЧ)), \bar{r}_λ , близким к средневесовому \bar{r}_w [5], и мутностью τ при $\lambda=540 \text{ нм}$. Использование τ в комбинации с \bar{r}_λ вполне оправдано, поскольку τ является интегральной величиной, характеризующей систему НМЧ $\tau=NR(\alpha, m)$ (N – числовая концентрация НМЧ, R – оптическое сечение, зависящее от относительных размеров α и относительного показателя преломления m НМЧ). Поэтому для рассмотрения свойств НМЧ оказывается достаточно привлечение двух параметров τ и \bar{r}_λ , принимая во внимание, что по этим величинам для более подробного анализа всегда можно оценить дополнительно числовую и весовую M концентрацию системы НМЧ [6].

Необходимый для оценки m показатель преломления полимера μ определяли из инкремента $d\mu/dc$ растворов полимера в бензиловом спирте, используя соотношение Гладстона – Дейла. Инкремент $d\mu/dc$ определяли на рефрактометре ИРФ-23. Для расчета эквивалентного радиуса НМЧ \bar{r}_λ использовали калибровку $n=n(a, m)$ [7] для $m=1,15$.

ДМФ очищали двухнедельной выдержкой над гидридом кальция с последующей вакуумной отгонкой. Чистоту образца полимера проверяли элементным составом и ИК-спектроскопией. Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в ДМФ при $20^\circ \eta_{sp}=0,56 \text{ дL/g}$.

Временную зависимость формирования НМП изучали в диапазоне концентраций полимера 5–20 г/дл. Навеску полимера помещали в колбу, заливали определенным количеством ДМФ; полимер растворялся при комнатной температуре в течение 1–2 час. При большей концентрации ($c>20 \text{ г/дл}$) полимер в этих условиях не растворялся. Изучали влияние добавки воды на формирование НМП для системы с $c=10 \text{ г/дл}$. Воду вводили в раствор в смеси с ДМФ в соотношении 1 : 1.

Следует отметить, что формирование НМП происходит при той же температуре (рис. 1), при которой растворяется полимер. Поскольку какие-либо химические изменения исключены, то этот эффект можно объяснить

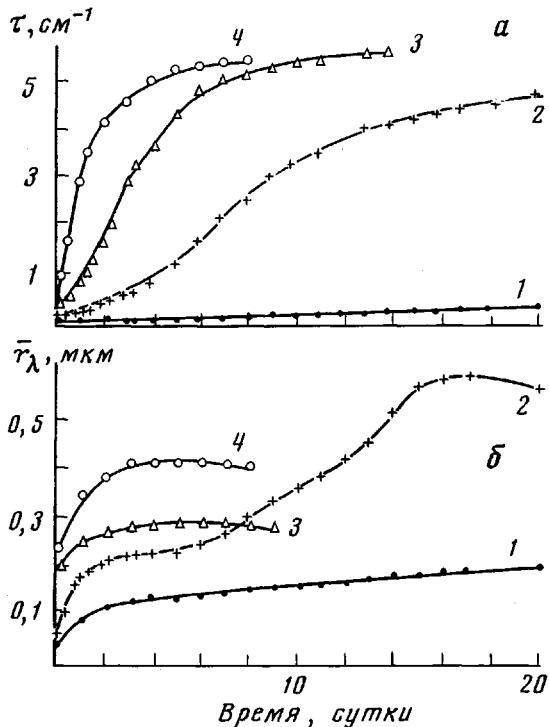


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика формирования НМП согласно изменению τ (а) и \bar{r}_λ (б) при концентрации полимера 5 (1), 10 (2), 15 (3) и 20 г/дл (20°)

Рис. 2. Зависимость начального уровня НМП τ_0/c (а) и \bar{r}_{λ_0} (б) от концентрации полимера

криSTALLизацией (вернее даже, рекристаллизацией) полимера [8]. При комнатной температуре в изученной области концентраций система находится вне бинодальной кривой, поэтому и происходит растворение (кстати, довольно быстрое). Кроме того, по-видимому, происходит также растворение (плавление) менее совершенных кристаллитов, однако растворы не получаются истинными: в них остаются НМЧ, относящиеся к фрагментам морфологически наиболее совершенных кристаллитов исходного образца полимера. Система этих НМЧ составляет начальный уровень НМП, который оказывается зависящим от концентрации полимера в системе (рис. 2).

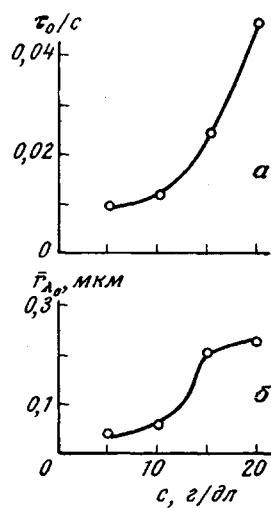


Рис. 2

Такая зависимость вполне объяснима, принимая во внимание депрессию температуры плавления при увеличении доли растворителя [9]. Таким образом, изотермические условия при 20° тем меньше удалены от кривой плавления наиболее совершенных кристаллитов, чем меньше концентрация полимера, поэтому растворение (плавление) кристаллитов происходит более эффективно в разбавленных растворах (рис. 2). Подобная ситуация описана ранее для водных растворов ПВС [10].

Кинетические кривые формирования НМП (рис. 1) имеют вид, типичный для процесса кристаллизации с его характерной двухстадийностью:

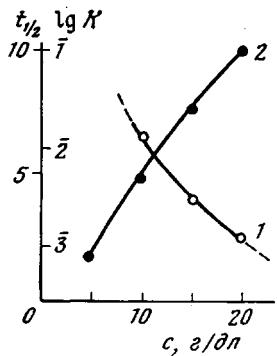


Рис. 3

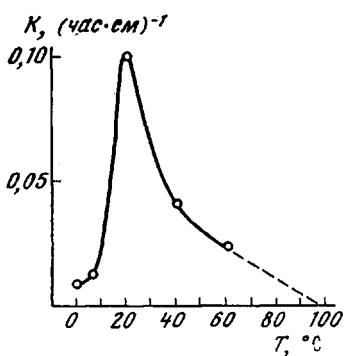


Рис. 5

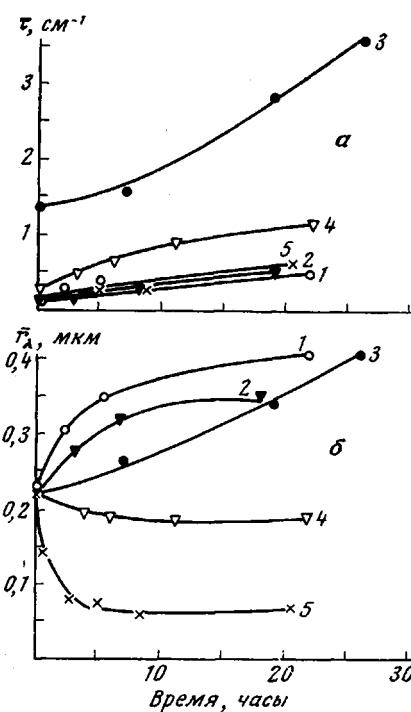


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости формирования НМП от концентрации полимера: 1 — полупериод формирования, 2 — $K = \left(\frac{d\tau}{dt_0 dt} \right)_{t=0}$

Рис. 4. Кинетика формирования НМП согласно изменению τ (а) и r_k (б) при температурах 0 (1), 6 (2), 20 (3), 40 (4) и 60° (5) ($c=20 \text{ г/дл}$)

Рис. 5. Зависимость скорости формирования НМП K от температуры при $c=20 \text{ г/дл}$

основной процесс (период) кристаллизации и пост-кристаллизация. Скорость формирования НМП характеризовали полупериодом основного процесса $t_{1/2}$ и $K = \left(\frac{d\tau}{dt_0 dt} \right)_{t=0}$, представляющей отношение начального наклона кривых мутности к их начальному значению τ_0 . Из рис. 3 явно следует очень большая зависимость скорости формирования НМП от концентрации полимера в системе. При прочих равных условиях при $c=5 \text{ г/дл}$ недостаток кристаллизующегося материала, а при $c=15$ и 20 г/дл высокая вязкость системы ограничивают, вероятно, рост НМЧ. При оптимальной в этом отношении концентрации $c=10 \text{ г/дл}$ отмечается более эффективный рост размолов НМЧ (рис. 1).

Кривые мутности к их начальному значению τ_0 . Из рис. 3 явно следует очень большая зависимость скорости формирования НМП от концентрации полимера в системе. При прочих равных условиях при $c=5 \text{ г/дл}$ недостаток кристаллизующегося материала, а при $c=15$ и 20 г/дл высокая вязкость системы ограничивают, вероятно, рост НМЧ. При оптимальной в этом отношении концентрации $c=10 \text{ г/дл}$ отмечается более эффективный рост размолов НМЧ (рис. 1).

Температурную зависимость формирования НМП изучали для системы с $c=20 \text{ г/дл}$ (рис. 4 и 5). Экстремальный характер $K=K(T)$ (рис. 5) является также типичным для процесса кристаллизации. Интересные свойства показывает температурная зависимость размеров НМЧ $\bar{r}_\lambda=\bar{r}_\lambda(T)$ (рис. 4). При больших температурах (40 и 60°) размеры НМЧ сначала уменьшаются, а затем незначительно возрастают (кривая 5, рис. 4, б). При меньших температурах (больших степенях переохлаждения) размеры НМЧ возрастают тем более эффективно, чем меньше температура, хотя валовая скоп-

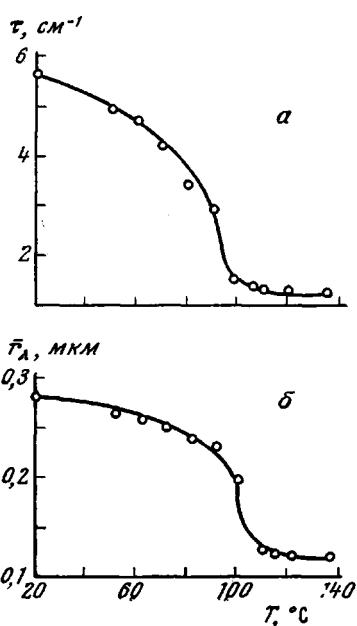


Рис. 6

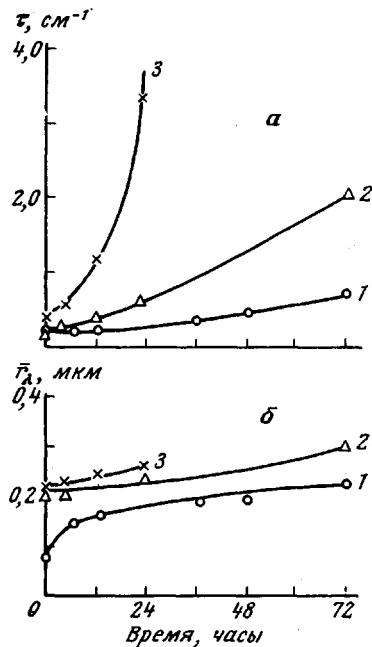


Рис. 8

Рис. 6. Плавление НМЧ, сформированных при 20° и концентрации полимеров системы 15 г/дл , согласно изменению τ (а) и \bar{r}_λ (б)

Рис. 7. Зависимость температуры плавления НМЧ, сформированных при 20° , от концентрации полимера в системе

Рис. 8. Кинетика формирования НМП согласно изменению τ (а) и \bar{r}_λ (б) в 10% -ном растворе (1) и с давлением $1,5$ (2) и 5% воды (3)

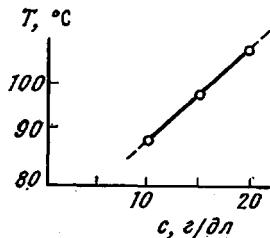


Рис. 7

рость формирования НМП в этом температурном диапазоне самая низкая (рис. 5), что связано с меньшей числовой концентрацией частиц. При малых степенях переохлаждения обычно формируются более совершенные кристаллиты, вероятно, и более крупные, поэтому при $T>20^\circ$ в системе образуются частицы, большие по размеру, чем исходные НМЧ. При больших степенях переохлаждения ($T<20^\circ$) возникают частицы по размеру меньше, чем исходные НМЧ, поэтому средний размер всего ансамбля НМЧ уменьшается. Кроме того, особенно резкое уменьшение \bar{r}_λ в течение одного часа термостатирования при 60° обусловлено, по всей вероятности, частичным плавлением начального уровня НМП, а дальнейшее формирование НМП при этой температуре является уже по существу рекристаллизацией.

Диапазон изменения \bar{r}_λ (рис. 4) приходится на интервал экспонента длины волны n , в котором n практически не зависит от m , поэтому характер

зависимости $\bar{r}_\lambda = \bar{r}_\lambda(t)$ представляется надежным, несмотря на некоторую неопределенность t , связанную с возможным различием морфологии частиц, формирующихся при разных температурах.

Сравнительно медленный процесс формирования НМП в данной системе позволяет провести опыты по плавлению НМЧ, не опасаясь существенного проявления рекристаллизации. Системы с концентрацией полимера $c=10, 15$ и 20 г/дл со сформировавшимися при 20° НМП нагревали при последовательном повышении температуры через 10° . Так было установлено, что наиболее резко значения t и \bar{r}_λ уменьшаются в течение 60–90 мин. термостатирования, поэтому при каждой температуре систему выдерживали в течение этого интервала времени. Как следует из данных рис. 5, за это время не успевает возникнуть сколь-нибудь существенный прирост НМП даже при концентрации 20 г/дл (ср. рис. 3).

Для примера на рис. 6 представлена кривая плавления системы с концентрацией 15 г/дл . Температуру достижения минимального и практически постоянного уровня НМП (по t) принимали за температуру плавления $T_{\text{пл}}$. При этом обнаружена симметричность между $T_{\text{пл}}$ и концентрацией полимера (рис. 7), что также является показательным для НМП кристаллической природы. Экстраполяция правой ветви кривой рис. 5 на значение $K=0$ в грубом приближении может соответствовать температуре $T \approx T_{\text{пл}}$. Сравнение данных рис. 5 и 7 показывает, что такое соответствие действительно существует. Данные рис. 8 показывают, что добавки воды в систему значительно интенсифицируют процесс формирования НМП. Рентгенограмма промытого водой и высшенного студня ($c=10 \text{ г/дл}$) показывает большую упорядоченность структуры, чем исходного полимера.

Таким образом, изучение методом спектра мутности формирования НМП в системе полиамидиомида – ДМФ в различных физико-химических условиях позволяет сделать вывод о кристаллической природе нестабильности этой системы, что дает основу для определения путей регулирования ее структуры.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР
Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
17 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, Студнеобразное состояние полимеров, «Химия», 1974.
2. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971.
3. В. И. Кленин, О. В. Кленина, Л. В. Прозоров, Международный симпозиум по химическим волокнам, Калинин, 1974, стр. 216.
4. В. И. Кленин, О. В. Кленина, В. А. Колчанов, Б. И. Шварцбурд, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A16, 2351, 1974.
5. С. Ю. Щеголев, В. И. Кленин, Оптика и спектроскопия, 31, 794, 1971.
6. В. И. Кленин, С. Ю. Щеголев, Высокомолек. соед., A13, 1919, 1971.
7. W. Heller, H. L. Bhatnagar, M. Nakagaki, J. Chem. Phys., 36, 1163, 1962.
8. H. Janeschitz-Kriegl, A. J. Staverman, Makromolek. Chem., 44/46, 241, 1961.
9. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1967.
10. В. И. Кленин, Н. В. Узун, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., B15, 601, 1973.