

О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕТАФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИДА ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО РАСТВОРА

*Э. А. Пакшвер, Ю. А. Толкачев, Б. Б. Лавров,
Г. А. Лобанова, Ю. В. Глазковский*

Известно, что растворы полиметафениленизофталамида (ПМФИ) в ДМАА относительно неустойчивы. Эта система имеет нижнюю критическую температуру смешения (НКТС) на фазовой диаграмме [1]. По тем же данным температура НКТС для 18%-ного раствора полимера находится в пределах 70—100°. Это обстоятельство определяет неустойчивость растворов ПМФИ. Структура и физическое состояние выделившегося из раствора полимера оказывают влияние на изделия, формуемые из этих растворов.

Настоящая работа посвящена исследованию структуры твердой фазы, выделившейся после фазового разделения концентрированного раствора ПМФИ в ДМАА.

Исследовали раствор ПМФИ в ДМАА (18 вес. %), полученный методом прямого синтеза в растворителе [2]. Молекулярную массу полимера характеризовали $\eta_{уд} = 1,60 \pm 0,03$ (0,5 г/дл полимера в ДМАА, содержащем 5% LiCl).

Фазовое разделение осуществляли нагреванием раствора при 90° в течение 1 часа; при этом раствор мутнел. Далее раствор выдерживали при комнатной температуре в течение 1 суток. За это время мутность раствора увеличивалась, образовывался плотный осадок полимерной фазы, который отделяли от раствора, промывали ДМАА и высушивали в вакууме (10^{-5} тор).

Структуру выделенного полимера изучали методами рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и поляризационной микроскопии. Рентгенограммы и дифрактограммы полимера снимали на установках УРС-60 и Дрон-1 с CuK_α -излучением, отфильтрованным никелем. ИК-спектры в области 400—4000 см^{-1} регистрировали на спектрофотометре УР-20. Плотность полимера определяли флотационным методом в смеси толуола с CCl_4 . Удаление газов, сорбированных полимером, производили одновременным действием вакуума и ультразвуковых колебаний на образец, помещенный во флотационную жидкость.

Рассмотрение суспензии полимера, выделенной указанным выше способом под микроскопом в поляризованном свете, показало, что полимерные частицы обладают значительной оптической анизотропией. Полимерные частицы, высаженные из того же раствора при комнатной температуре осадителем (водой), в поляризованном свете изотропны.

Сравнение рентгенограмм и дифрактограмм ПМФИ, выделенного различными способами, показывает, что полимер, выделенный действием сильного осадителя, является аморфным, а осажденный в результате температурного фазового разделения — кристаллическим (рис. 1). На рентгенограмме четко проявляются четыре кристаллических рефлекса с межплоскостными расстояниями 5, 20, 4, 80, 3,75 и 3,20 Å, которые хорошо согласуются с найденными ранее [3] межплоскостными расстояниями для кристаллической структуры ПМФИ. Следует отметить, что интенсивность рефлекса (100), (010) с $d = 4,80$ Å близка к расчетной, вытекающей из модели кристалла ПМФИ, в то время как интенсивность указанного рефлекса, полученная в работе [3], была ниже расчетной. Такое расхождение в значениях интенсивности было объяснено возможным нарушением дальнего порядка в направлении, перпендикулярном плоскости (100), (010), из-за того, что для молекул ПМФИ возможен набор конформаций, связанный с беспорядком в поворотах одной из амидных групп [3]. Усиление этого рефлекса в случае полимера, выделенного из раствора в результате фазового разделения, указывает на то, что его структура менее дефектна и соответствует описанной в работе [3]. Получение такой бездефектной структуры на ориентированных образцах ПМФИ возможно также при специальной обработке.

Вклейка к ст. Э. А. Пакшвер и др.

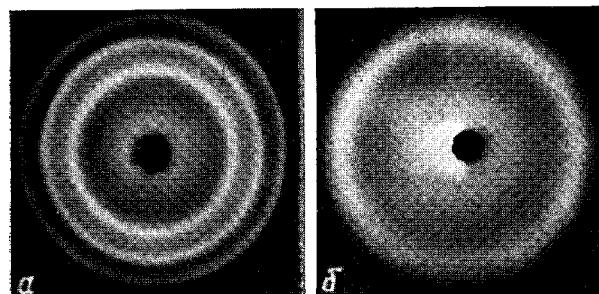


Рис. 1. Рентгенограммы ПМФИ, выделенного из раствора при фазовом разделении (а) и осаждением водой (б)

Вклейка к ст. М. П. Летуновского и др., к стр. 269

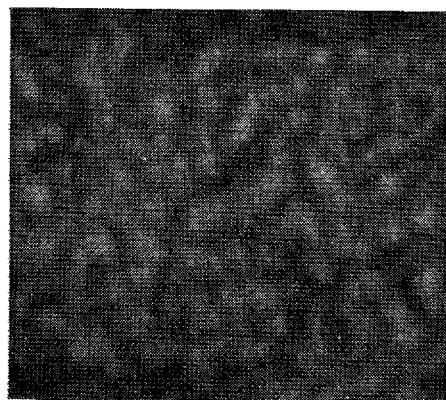


Рис. 1. Электронно-микроскопическая фотография полидиенуретанового блок-сополимера ТЭП-1 ($\times 15 \cdot 10^4$)

О значительной кристалличности выделенного из раствора полимера свидетельствует относительно высокая плотность — $1,39 \text{ г}/\text{см}^3$. Однако эта величина, очевидно, занижена, так как она соответствует степени кристалличности порядка 55%, а, судя по рентгенограмме, она должна быть выше.

Сравнение ИК-спектров полимеров, высажденных из раствора двумя различными методами, показывает, что эти спектры имеют различия (рис. 2). Спектр аморфного полимера полностью соответствует спектрам,

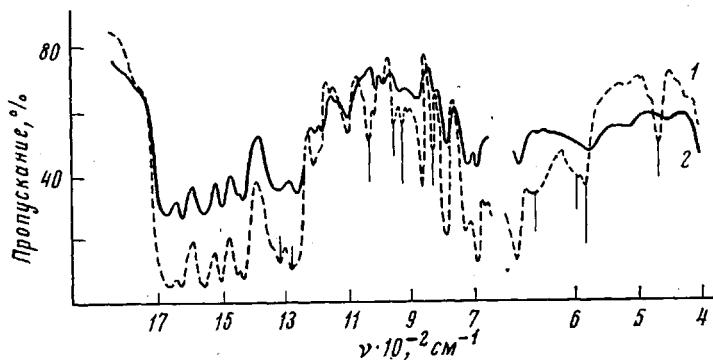


Рис. 2. ИК-спектры ПМФИ, выделенного из раствора при фазовом разделении (1) и осаждении водой (2)

приведенным в работах [3, 4]. В спектре закристаллизованного полимера имеются полосы поглощения 468, 580, 595, 860, 902, 918, 1020, 1275 и 1302 см^{-1} , отсутствующие в спектре аморфного образца.

Таким образом, при фазовом разделении раствора ПМФИ полимерная фаза выделяется в значительной мере закристаллизованной. Кристаллизация происходит или в момент фазового разделения, или тотчас после него.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
13 I 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Кленин, Л. В. Прозоров, Б. И. Жиздюк. Высокомолек. соед., A16, 1665, 1974.
2. Б. И. Жиздюк, В. А. Малых, А. С. Чеголя, Н. Д. Лохова, Р. Н. Лукьянова, Н. И. Кузьмин, И. К. Некрасов, Л. В. Прозоров, Симпозиум по химическим волокнам, Калинин, 1974, стр. 12.
3. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, В. А. Васильев, Н. А. Дахис, Ю. А. Толкачев, Высокомолек. соед., A17, 1560, 1975.
4. H. F. Mark, S. M. Atlas, N. Ogata, J. Polymer Sci., 61, 549, 1962.