

УДК 541.64 : 539.3

**МОДУЛИ УПРУГОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК
В ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ ИЗ СМЕСЕЙ
ПОЛИСУЛЬФОНАМИДА И ПОЛИИМИДА**

*Гинзбург Б. М., Магдалев Е. Т., Волосатов В. Н.,
Федорова Р. Г., Френкель С. Я.*

Исследовали волокна из смесей кристаллизующихся полимеров: полисульфонамида и полииимида. На большеугловых рентгенограммах волокон из смесей наблюдается разделение на фазы гомополимеров. По известной методике определяли эффективные модули упругости кристаллических решеток E_k' вдоль оси волокна. Величина E_k' зависит от состава смеси в соответствии с моделью параллельного соединения кристаллитов полисульфонамида и полииимида.

Полисульфонамиды (ПСА) и полииимиды (ПИ) используются для получения термостойких волокон и пленок [1, 2]. Для установления взаимосвязи между химической структурой ароматических ПИ и механическими свойствами получаемых из них высокоориентированных волокон и пленок в ряде работ [3–5] использовали определение модулей упругости кристаллических решеток E_k' вдоль осей макромолекул по методике, развитой Сакурада с сотр. [6].

Обычно связь между конфигурацией и конформацией цепи полимера в решетке, с одной стороны, и механическими свойствами ориентированных образцов из этого полимера – с другой, осложняется, а чаще всего практически полностью теряется из-за наличия достаточно развитой надмолекулярной организации (из нескольких уровней) полимерных образцов. Однако в случае высокоориентированных волокон из ароматических ПИ такая связь прослеживается достаточно четко [5, 7–9]. Причина, по-видимому, заключается в специфике надмолекулярной организации волокон из ПИ, а именно в сравнительно большой доле проходных цепей. Наличие большого числа проходных цепей согласуется с тем обстоятельством, что для многих ПИ-волокон отсутствует рефлекс на малоугловых рентгенограммах [5], характерный для фибрillярной структуры с периодическим чередованием кристаллических и аморфных участков. Исключение в этом плане составляют волокна из ПИ с «шарнирными» атомами в диаминной компоненте, однако и в них, несмотря на наличие малоугловых рефлексов [10], наблюдается корреляция молекулярной структуры и свойств волокон [7–9].

Такой корреляции, очевидно, способствует двухстадийность синтеза исследованных нами ПИ [1, 2, 8]; сначала получают волокна из полiamидокислот, а затем проводят термическую обработку, при которой полiamидокислота переходит в ПИ; при этом выделяется вода, которая на промежуточных стадиях термо- или иной обработки может приводить к обрыву макроцепи. При дальнейшей обработке происходит рекомбинация цепи с выделением той же воды. Однако рекомбинация может осуществляться не по тем парам концов цепей, которые образовались при деструкции, а по тем, которые наиболее близко расположены друг к другу. В результате такого процесса могут исчезнуть невыгодные, с точки зрения

механических свойств, перехлесты проходных цепей, складки и цепи, направленные под большим углом к оси волокна.

Кроме того, сама структура цепей образующихся ПИ, для которой характерно наличие длинных, стержневидных и жестких участков, препятствуя складыванию макромолекул, способствует формированию повышенного числа проходных и держащих нагрузку цепей [11].

Таким образом, для большинства ПИ наблюдается четкая связь между химическим строением цепи, ее конформацией в кристаллической решетке, модулем упругости решетки E_k и ориентационного образца (волокна или пленки) [5, 7–9].

В случае волокон из ряда ПИ, содержащих шарнирные атомы кислорода в диаминной компоненте, было обнаружено, что значения E_k варьируют в зависимости от порядка рефлекса, по которому они определяются [4, 12]. Такая вариация, в принципе, возможна при небольших размерах кристаллитов, когда существенное влияние на положение рефлекса оказывает структурный фактор элементарной ячейки [13–15]. Однако в случае ПИ вариация значений E_k обусловлена конформационным полиморфизмом, т. е. наличием кристаллитов с различной конформацией цепей в них [4, 12]. Это положение подтверждалось вариацией значений параметра решетки c , определенного по разным меридиональным рефлексам, а в некоторых случаях – обнаружением дополнительных меридиональных рефлексов, не укладывающихся в рамки предложенной кристаллической решетки; в тех случаях, когда дополнительные рефлексы четко не наблюдали, распределения интенсивности в них, как правило, были явно асимметричными, а при более детальном изучении оказывались состоящими из двух близких рефлексов, наложившихся друг на друга [12].

Системы, в которых существуют различные кристаллические модификации одного полимера, можно моделировать системами с кристаллитами заведомо разных полимеров.

Очевидно, при конформационном полиморфизме одна и та же фибрилла может содержать кристаллиты разных модификаций, а каждая макромолекула обладает разной конформацией в различных своих участках, проходящих через модификационно-отличные кристаллиты. Такую ситуацию можно смоделировать, если использовать блок-сполимеры с кристаллизующимися блоками. Для подобной модели, по-видимому, характерно последовательное взаимодействие (соединение) кристаллитов различной природы.

При конформационном полиморфизме возможна, в принципе, и другая ситуация, когда кристаллиты разных модификаций, принадлежащие разным фибриллам, окажутся рядом при следовании поперек оси ориентации. Эту ситуацию можно смоделировать, если использовать смеси из кристаллизующихся компонентов.

Итак, для разрешения вопроса о влиянии конформационного полиморфизма на рентгенографическое определение значений E_k можно наметить следующие пути.

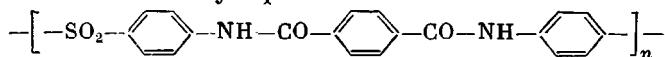
1. Исследование образцов из блок-сполимеров, в которых оба блока кристаллизуются.

2. Исследование образцов из смесей кристаллизующихся полимеров.

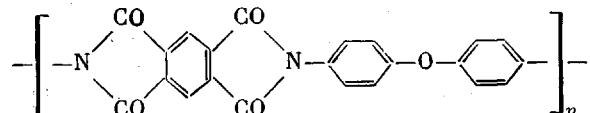
3. Исследование образцов, обработанных различным способом (например, вытянутых в различной степени или при разных температурах), чтобы варьировались относительные доли кристаллографических или мезоморфных модификаций, отличающихся конформацией цепей.

Первые два направления исследований представляют также и самостоятельный интерес.

В настоящей работе изучали волокна из смесей полисульфонамида с техническим названием «сульфон-Т»



и полииамида, полученного на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты и диаминодифенилоксида (ПМ)



Прядильные растворы получали из смеси растворов полиамидокислоты ПМ и ПСА. Исследовали серию волокон с различным содержанием ПСА (0, 10, 25, 50, 75 и 100%). В дальнейшем будем пренебрегать небольшим отличием весовой доли от объемной и возможным отличием исходной доли компонента от доли образующихся из него кристаллитов.

Фоторентгенограммы получали в камере РКВ-86а. Распределения интенсивности на рентгенограммах определяли на дифрактометре ДРОН-4,5, значения E_k' — рентгенографически по смещению большеугловых меридиональных рефлексов под действием

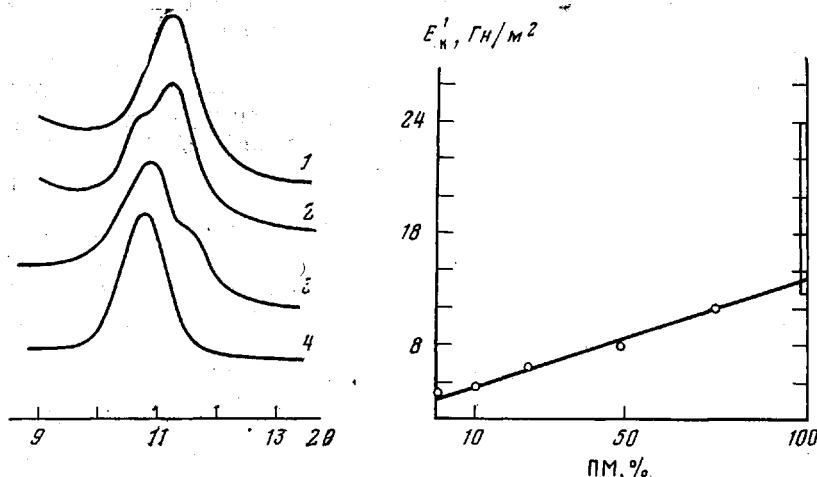


Рис. 1. Распределения интенсивности вдоль меридиана широкоугловых рентгенограмм волокон из ПСА (1), ПМ (4) и смесей ПСА : ПМ состава 75 : 25 (2), 50 : 50 (3) вблизи 4-й слоевой линии, соответствующей ПМ

Рис. 2. Зависимость эффективного модуля упругости E_k' от состава смеси ПСА : ПМ. На оси ординат справа показан разброс значений E_k для чистого ПМ, обусловленный конформационным полиморфизмом

внешней нагрузки, растягивающей волокна в соответствии с методикой Сакурада [6]. Волокна растягивали с помощью специально изготовленного динамометра, устанавливаемого непосредственно на гoniометр дифрактометра. Во всех рентгенографических исследованиях использовали $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, фильтрованное Ni.

Известно, что полиамидокислота ПМ не кристаллизуется [10], при термической обработке волокон она превращается в кристаллизующийся ПИ. После термообработки исследованных нами волокон из смесей их рентгенограммы представляли собой наложение рентгенограмм волокон из ПМ и ПСА, т. е. на кристаллитном уровне происходило разделение на фазы.

Значение c' (длины проекции составного повторяющегося звена молекулы, находящейся в кристаллической решетке, на ось волокна) составляет 16,0–16,3 Å в случае ПМ и 15,45 Å в случае ПСА. Отметим, что если бы конформация цепи ПСА была предельно вытянутой, наблюдались бы значительно большие значения c' (~17,5 Å).

Почти все достаточно интенсивные меридиональные рефлексы от кристаллических решеток ПМ и ПСА находятся вблизи друг от друга и частично перекрываются, что затрудняет проведение измерений. Исключение составляют рефлексы ПСА на 12-й слоевой линии, вблизи которых отсутствуют рефлексы ПМ; они и были выбраны для измерения смещений рефлексов под действием внешней нагрузки в образцах с содержанием

ПСА 75 и 50 %. Для образцов с содержанием ПСА 25 и 10 % эти рефлексы очень слабы; поэтому для них измерения проводили на меридиональных рефлексах ПМ на 4-й слоевой линии (рис. 1). Уже при соотношении полимеров 50 : 50 эти рефлексы значительно сильнее близлежащих рефлексов ПСА; при 25 %-ном содержании ПСА его рефлексы практически не видны на фоне сильных рефлексов ПМ и не влияют на их положение и поведение при нагружении волокон. Для образцов 100 %-ного ПСА измерения проводили на меридиональных рефлексах 2-, 4-, 6- и 12-й слоевых линиях. Для образцов 100 %-ного ПМ измерения E_k были проведены ранее [4, 5, 12].

На рис. 2 представлена экспериментальная зависимость E_k' от состава, хорошо аппроксимируемая прямой линией.

В случае последовательного соединения кристаллитов разных полимеров (или разных модификаций) модуль упругости E_k' , вычисляемый по смещению любых рефлексов, не должен зависеть от состава смеси.

В случае параллельного соединения кристаллитов должно выполняться соотношение

$$E_k' = E_{k2} + v_1(E_{k1} - E_{k2}),$$

где E_k' — эффективный модуль кристаллитов, не зависящий от принадлежности рефлекса к рентгенограмме того или иного полимера; v_1 — объемная доля кристаллитов одного из компонентов; E_{k1} и E_{k2} — модули упругости кристаллических решеток гомополимеров.

Таким образом, экспериментальные данные (рис. 2) согласуются с моделью параллельного соединения кристаллитов. Очевидно, разные полимеры образуют индивидуальные фибрillлы, расположенные параллельно.

Параллельное соединение кристаллитов, обнаруженное в данной работе, находится в полном соответствии с так называемым эффектом Юдина [16, 17]. Эффект Юдина имеет место при сдвиговом (и особенно продольном) течении бикомпонентных расплавов полимеров или растворов двух полимеров в общем растворителе и является совершенно общим явлением безотносительно к тому, способны полимерные компоненты смеси кристаллизоваться или нет. Природа его та же, что при переходе струя — волокно в растягиваемых растворах полимеров [18]. В последнем случае при достижении некоторого критического градиента скорости начинается спинодальное разделение фаз, сопровождающееся образованием нематического стержня струи и выжиманием растворителя по периферии. Этот эффект интерпретируется в терминах резкого повышения параметра взаимодействия полимер — растворитель χ под действием растягивающего поля.

Совершенно аналогичная ситуация возникает при растяжении первоначально гомогенного двухкомпонентного расплава или раствора полимеров, даже если в статических условиях параметр взаимодействия полимер — полимер $\chi_{AB} < 0,5$, что соответствует совместности [17, 19]. В динамических условиях

$$\frac{\partial \chi_{AB}}{\partial \gamma} > 0$$

(γ — градиент скорости), и система довольно быстро переходит в новое состояние с $\chi_{AB} \gg 1$, что соответствует полной несовместимости.

При наличии растворителя он выжимается, как и в более простом случае; что же до самих полимеров (как в расплаве, так и в высококонцентрированном растворе, оставшемся после удаления растворителя), то аналогом процесса выжимания является для них разделение на две фибрillлярные фазы, одна из которых играет роль матрицы, а другая — супернematica; однако единичный стержень в этом случае образуется, по-видимому, лишь тогда, когда оба полимера не кристаллизуются, а молекулярная масса одного из них очень велика (см., например, работу [20]).

В нашем случае кристаллизуются оба полимера (ПСА и ПМ), но, так как полимиду предшествует практически не кристаллизующая полиами-

докислота, на первом этапе формования образуется, очевидно, супернематическая фаза ПСА в матрице полиамидокислоты, которая, в свою очередь, фибрillизуется уже на стадии термодегидроциклизации. Иными словами, эффект Юдина автоматически обеспечивает параллельную упаковку двух типов кристаллитов.

Другой момент, который необходимо отметить — это тот факт, что при экстраполяции прямолинейной зависимости на рис. 2 к 100%-ному содержанию ПМ получается значение модуля E_k , соответствующее наименьшему из измеренных для чистого ПМ [5].

Для полииамида ПМ характерен конформационный полиморфизм [5, 12]. Наибольшим значениям E_k соответствует модификация кристаллитов с наиболее вытянутой конформацией макромолекул в виде транс-зигзага ($c' = 16,3 \text{ \AA}$), наименьшему — модификация со свернутой конформацией цепей (спираль с $c' = 16,0 \text{ \AA}$; угол поворота вокруг оси спирали при переходе от одного стержневидного участка к другому $\sim 136^\circ$); модуль E_k такой модификации соответствует экстраполяции на рис. 2, что следует из проведенных нами расчетов E_k .

Полученные результаты вполне согласуются с представлениями о том, что эффект Юдина обычно сопровождается изменениями «привычной» морфологии кристаллизации [17]. По-видимому, свернутая конформация цепей в кристаллитах ПСА способствует образованию кристаллитов ПМ с более свернутой конформацией цепи, чем обычно наблюдаемая.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР
Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
15 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, Высокомолек. соед., A19, 1419, 1977.
2. Г. И. Кудрявцев, А. М. Щетинин, В кн. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна, под ред. А. А. Конкина, «Химия», 1978.
3. Б. М. Гинзбург, Е. Т. Магдалёв, В. Н. Волосатов, Н. Р. Прокопчук, С. Я. Френкель, Механика полимеров, 1976, 771.
4. Б. М. Гинзбург, Е. Т. Магдалёв, В. Н. Волосатов, Н. Р. Прокопчук, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., B18, 918, 1976.
5. Б. М. Гинзбург, Е. Т. Магдалёв, В. Н. Волосатов, С. Я. Френкель, Механика полимеров, 1978, 781.
6. I. Sakurada, K. Kaji, J. Polymer Sci., C31, 57, 1970.
7. Ш. Туйчев, Кандидатская диссертация, Таджикский гос. ун-т им. В. И. Ленина, 1971.
8. Л. Н. Коржавин, Кандидатская диссертация, Ленинградский ин-т текстильной и легкой промышленности, 1971.
9. Н. Р. Прокопчук, Кандидатская диссертация, ИВС АН СССР, 1977.
10. Б. М. Гинзбург, Л. Н. Коржавин, Г. Палинкаш, О. Е. Прохоров, Ш. Туйчев, Механика полимеров, 1972, 1014.
11. Л. Е. Утевский, Высокомолек. соед., B14, 308, 1972.
12. Б. М. Гинзбург, Е. Т. Магдалёв, В. Н. Волосатов, Ш. Туйчев, Высокомолек. соед., A22, 520, 1980.
13. L. G. Wallner, Monatsh. Chem., 79, 279, 1948.
14. K. Kaji, I. Sakurada, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 1491, 1974.
15. K. Kaji, I. Sakurada, Makromolek. Chem., 179, 209, 1978.
16. О. В. Романкович, С. Е. Забелло, Л. В. Гржималовская, А. В. Юдин, Высокомолек. соед., B16, 607, 1974.
17. С. Я. Френкель, В кн. Смеси и сплавы полимеров, «Наукова думка», 1978, стр. 148.
18. S. Frenkel, Pure Appl. Chem., 38, 117, 1974.
19. S. Frenkel, J. Polymer Sci.; Polymer Symp., 61, 327, 1977.
20. В. А. Сальников, С. Л. Добрецов, Г. В. Бережная, Высокомолек. соед., B20, 813, 1978.

THE ELASTICITY MODULI OF CRYSTALLINE LATTICES
IN HIGH ORIENTED SYSTEMS CONSISTING OF POLYSULFONAMIDE
AND POLYIMIDE BLENDS

*Ginzburg B. M., Magdalev Ye. T., Volosatov V. N.,
Fedorova R. G., Frenkel' S. Ya.*

S u m m a r y

Fibres consisting of the crystallizable polymer blends such as polysulfonamide and polyimide, have been studied. On the wide-angle X-ray diagrams a fractionation in homopolymer phases is observed for the fibers produced from the blends. Using the well-known technique the effective elasticity moduli for crystalline lattices E_k' along the axis of a fiber, were determined. The quantity E_k' depends on the blend composition in accordance with a model of parallel packing of polysulfonamide and polyimide crystallites.
