

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

1980

№ 5

УДК 541.64:542.954

## К ВОПРОСУ О МОЛЕКУЛЯРНОМ МЕХАНИЗМЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

*Лаврентьев В. К., Троицкая А. В., Коржавин Л. Н.,  
Сидорович А. В., Френкель С. Я.*

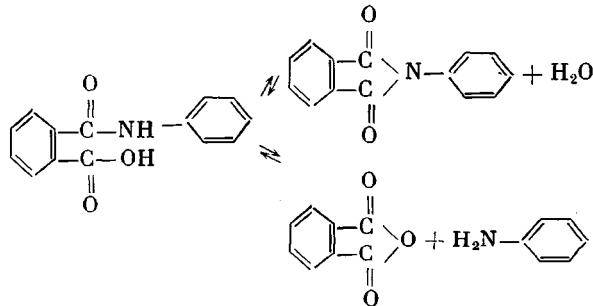
Приведены сведения о влиянии молекулярной ориентации и кристаллизации на формирование прочностных и упругих свойств полиариленимидного волокна в процессе твердофазной циклодегидратации. Показано, что при термической циклодегидратации волокно наряду с химическими факторами (имидизацией, деструкцией, ресинтезом, доциклизацией и спшиванием) в формировании прочностных и упругих свойств полиариленимидов важную роль играют физические факторы — предкристаллизация с последующей спонтанной ориентацией вдоль оси вытяжки волокна упорядоченных элементов структуры (макрофибрill), сопровождающейся конформационными переходами макромолекул за счет уменьшения числа свернутых изомеров в менее упорядоченных областях структуры.

В настоящее время большинство термостойких материалов на основе полиариленимидов [1–4] получают в две стадии. На первой стадии из растворов форполимера — полiamидокислоты (ПАК) получают волокно или пленку, а на второй стадии осуществляют реакцию циклодегидратации в твердой фазе свежесформованного волокна или пленки воздействием дегидратирующих агентов в присутствии катализаторов (химический способ), либо путем высокотемпературной обработки (термический способ).

Поскольку высокотемпературная циклодегидратация полиариленимидов (ПИ) технологически предпочтительна [3], то вопросам кинетики и механизма этого процесса в твердой фазе последнее время уделяется большое внимание [5–8]. Интерес к механизму твердофазной циклодегидратации вызван главным образом тем, что полнота проведения этой реакции во многом определяет эксплуатационные свойства полиариленимидных материалов при их работе в экстремальных условиях.

Одним из дискуссионных вопросов механизма твердофазной циклодегидратации является установление причин замедления скорости реакции по мере превращения ПАК в ПИ. Существует несколько точек зрения на природу «запределивания» скорости реакции [7, 8], однако единой концепции, объясняющей химическую и физическую природу этого явления пока нет. Практически полностью отсутствуют сведения и о молекулярном механизме твердофазной циклодегидратации.

Известно лишь, что в процессе термической циклодегидратации при превращении свободных функциональных групп в циклические структуры, которое протекает по известной схеме:



происходит также изменение прочности, удлинения при разрыве и модуля упругости волокон и пленок [9, 10]. При этом оптимальный комплекс механических свойств, как правило, реализуется при температурах обработки существенно более высоких (на 50–100°), чем температура, при которой достигается полное превращение ПАК в ПИ. Известно также, что превращение ПАК в ПИ сопровождается переходом от

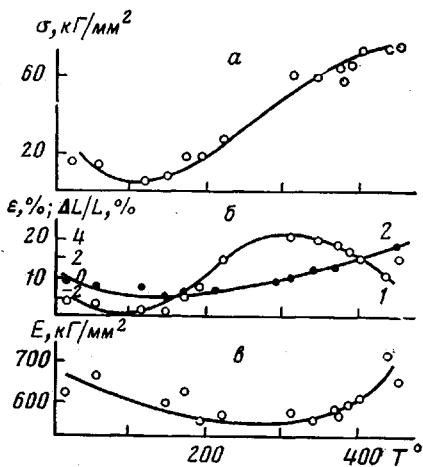


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость прочности (а), удлинения при разрыве (1) и размеров образца (2) (б) и модуля упругости (с) полиариленимидного волокна в зависимости от температуры циклодегидратации (погрешность  $\sim \pm 5\%$ )

Рис. 2. Зависимость фактора ориентации упорядоченной фазы  $F_{kp}$  (а), периода идентичности  $d$  вдоль оси с (б) и плотности волокон  $\rho$  (в) от температуры циклодегидратации полиариленимидного волокна (погрешность  $\pm 0,05\%$ )

более свернутой конформации (ПАК) к более вытянутой конформации (ПИ) макромолекул, а также связанной с этим переходом самоориентацией кристаллитов вдоль оси ориентации волокна, что проявляется в макроудлинении образца в целом [9].

Представляет интерес выявить основные закономерности механизма превращения ПАК в ПИ при термической циклодегидратации ПАК-волокон на молекулярном и надмолекулярном уровне.

На рис. 1 приведены значения прочности, удлинения при разрыве и модуля упругости волокон в зависимости от температуры циклодегидратации. Характерным является ухудшение механических свойств волокон в процессе их термообработки при невысоких температурах с последующим постепенным улучшением комплекса механических свойств при их термоциклодегидратации при температурах выше 200°. Кроме того, наблюдается усадка волокна с последующим макроудлинением (выше 200°) образца в целом.

Рентгеновские исследования показали, что уже в исходных ПАК-волокнах отчетливо выражена аморфная текстура с высокой степенью ориентации макромолекул вдоль оси вытяжки волокна, о чем свидетельствует узкий кристаллоподобный рефлекс на меридиане рентгенограммы (с полушириной 54'), соответствующий периоду идентичности ПАК  $14,95 \pm 0,05 \text{ \AA}$ . Следует отметить, что узкий кристаллоподобный рефлекс характерен для аморфных полимеров класса полиариленимидов. Согласно работе [11], возникновение таких рефлексов обусловлено мезоморфным состоянием ПАК. Средний угол разориентации макромолекул относительно оси вытяжки рассчитывали по азимутальной полуширине меридионального рефлекса  $\alpha_{cp} = 20^\circ$ . При повышении температуры циклодегидратации волокон  $\alpha_{cp}$  претерпевало значительное уменьшение при 180–220°. При дальнейшем повышении температуры циклодегидратации наблюдалось монотонное понижение значения  $\alpha_{cp}$ , которое для волокна, термообработанного при 450°, имело величину  $\alpha_{cp} = 13^\circ$ . Полученные результаты позволили рассчитать величину  $F$  – фактор ориентации упорядоченной фазы, который определяли по формуле  $F = (2 \cos^2 \alpha_{cp} + 1)/3$ .

На рис. 2 приведены зависимости параметра  $F$  и периода идентичности вдоль оси с от температуры циклодегидратации исходных ПАК-волокон. Видно, что период идентичности увеличивается с повышением температу-

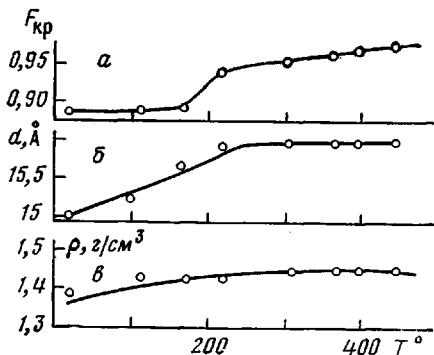


Рис. 2

ры циклодегидратации, достигая при  $220^\circ$  значения  $d=15,9\pm0,05$  Å и при дальнейшем повышении температуры не изменяется, т. е. параметр  $d$  отражает степень имидизации упорядоченной фазы. Полученные данные хорошо согласуются с результатами ИК-спектроскопических исследований, приведенных в работе [12].

Рентгеновские исследования показали, что с увеличением температуры циклодегидратации полуширина первого наблюдаемого рефлекса на меридиане изменяется незначительно ( $\sim 20\%$ ). Это свидетельствует о том, что степень упорядоченности макромолекул и размеры упорядоченных областей в продольном направлении также изменяются незначительно. Однако интенсивность самих рефлексов возрастает примерно на порядок. Это может означать, что по мере превращения ПАК в ПИ происходит либо увеличение поперечных размеров упорядоченных областей, либо возрастает их число, либо одновременно имеет место и то и другое. При этом существенно растет ориентация упорядоченной фазы вдоль оси вытяжки с одновременным увеличением плотности  $\rho_{обр}$  волокон (рис. 2).

Для исходных ПАК-волокон кривая рассеяния на экваторе содержит характерный для аморфной текстуры рефлекс. Если до температуры циклодегидратации  $220^\circ$  картина рассеяния практически не изменяется, то выше этой температуры экваториальный рефлекс начинает сужаться, разделяясь на отдельные рефлексы. У волокон, термообработанных при температурах выше  $370^\circ$ , наблюдается четкая упорядоченная структура. Например, у волокон, термообработанных при температуре  $450^\circ$ , наблюдается дифракционная картина, на которой можно выделить пять экваториальных и четыре узких меридианальных рефлекса. Такая дифракционная картина свидетельствует о наличии упорядоченных областей больших продольных и поперечных размеров. Поперечная укладка макромолекул в этих областях имеет паракристаллический характер. В продольном же направлении эти области обладают очень хорошим порядком, мала дефектность первого и второго рода [10]. Можно полагать, что продольные размеры упорядоченных областей (отдельных элементов) структуры и дальний порядок в ориентированных ПАК и ПИ-волокнах одинаковы. Различия же в надмолекулярной организации исходных ПАК и конечных ПИ-волокон заключаются в том, что в исходных ПАК-волокнах вдоль оси ориентации велика дефектность первого рода, которая постепенно, по мере увеличения температуры циклодегидратации, уменьшается за счет превращения ПАК в ПИ, сопровождающегося ужесточением цепи, кристаллизацией и самоориентацией упорядоченных элементов структуры вдоль оси вытяжки волокон. Одной из возможных причин возникновения в ПАК-волокнах дефектности первого рода может быть наличие в ПАК как *пара*-, так и *мета*-присоединения амидной группы к фенильному ядру диангидридного фрагмента ПАК, что приводит к появлению конформеров различной степени свернутости [13].

Рассмотрим более подробно вклад химических и физических факторов в формирование упругих и прочностных свойств волокон в процессе твердофазной циклодегидратации.

Известно, что на ранних стадиях циклодегидратации наряду с основной реакцией — образованием пятичленного имидного цикла [1] — возможны и конкурирующие обратные реакции. Так, в работах [8, 14, 15] показано, что основной реакцией, приводящей к понижению молекулярной массы полимера, является деструкция амидокислотной группировки с образованием низкомолекулярных фрагментов цепи с концевыми ангидридными и аминными группами, которые без выполнения определенных стерических и термических условий не могут вновь вступить в реакцию между собой.

Известно также, что полиамидокислота может проявлять полиморфизм вследствие *пара*- или *мета*-присоединения амидной группы к фенильному ядру диангидридного фрагмента ПАК [13], а сами амидокислотные

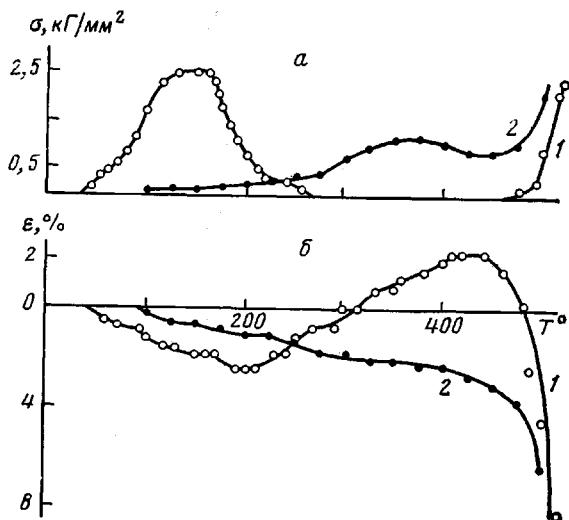


Рис. 3. Кривые изометрического нагревания (а) и термомеханические кривые (б) ПАК- (1) и ПИ-волокон (2) снятые на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин. Термомеханические кривые сняты при начальном напряжении на образце 0,3 кГ/мм<sup>2</sup>

группировки могут иметь при этом различную реакционную способность [1, 7]. Очевидно, что для образования циклической структуры более благоприятным является *пара*-присоединение амидных групп к фенильному ядру, поскольку при *мета*-присоединении для завершения образования пятичленного имидного цикла требуется перестройка конформации значительного участка цепи.

Как это видно из рис. 2, при циклодегидратации в твердой фазе волокна конформационный переход (сопровождающийся ростом периода идентичности *d* вдоль оси вытяжки волокна), связанный с превращением ПАК в ПИ, осуществляется в пределах стеклообразного состояния полимера. Рост числа спонтанно образующихся имидных циклов приводит к ужесточению как отдельных фрагментов, так и всей макромолекулы в целом. Поскольку при невысоких температурах циклодегидратации подвижность макромолекул ограничена и конформационная перестройка «неблагоприятных» участков цепи затруднена, ужесточение цепи по мере накопления имидных циклов может приводить к возникновению локальных перенапряжений на связях отдельных макромолекул и разрыву цепи по слабым связям, к тому же инициированному «обычной» деструкцией ПАК. Существенно, что при этом не происходит разориентации макромолекул в упорядоченных областях, о чем свидетельствует неизменное значение фактора ориентации *F* (рис. 2), что должно облегчить последующий «ресинтез» цепей (под «ресинтезом» мы понимаем аналогичный высокотемпературной «доконденсации» в обычных полиамидных системах процесс, приводящий к восстановлению или даже увеличению степени полимеризации по сравнению с исходной; в нашем случае этот процесс происходит одновременно с циклодегидратацией).

На кривой изометрического нагревания ПАК-волокна на начальных стадиях циклодегидратации регистрируется рост макронапряжений на образце (рис. 3), сопровождающийся усадкой волокна (рис. 1 и 3). Однако внутренние напряжения, достигающие максимального значения около 3 кГ/мм<sup>2</sup>, оказываются на три порядка ниже прочности макромолекул [16] этого полиариденимида (2000 кГ/мм<sup>2</sup>) и вряд ли несут «полную ответственность» за локальные разрывы макромолекул. Вероятнее всего, возникающие в образце напряжения обусловлены внутренней перестройкой структуры в предкристаллизационный период (уплотнением менее упоря-

доченных областей и ростом их поперечных размеров за счет более совершенной упаковки ансамбля соседних макромолекул), что и приводит к усадке образца (рис. 1, 3), увеличению его плотности (рис. 2) и, в некоторой степени, понижению упругих свойств. Заметим, что чувствительность изометрического нагревания к химическому структурированию или термическим переходам, связанным с переупаковкой цепей, хорошо известна [17, 18].

При температурах циклодегидратации волокон выше 200° наблюдается заметное улучшение всего комплекса механических свойств волокон, что также связано с химическими и физическими превращениями, происходящими в твердой фазе. Химический аспект заключается в том, что повышение температуры циклодегидратации дает возможность в полной мере проявиться подвижности макромолекул и способствует конформационной подстройке всей системы в энергетически выгодное для замыкания пятичленного имидного цикла состояние (доимидизация), а также ресинтезу полимера по концевым группам низкомолекулярных фрагментов макромолекул, ориентация которых вдоль оси вытяжки достаточно высока. Это, естественно, должно привести к повышению молекулярной массы и ужесточению системы в целом, а, следовательно, к образованию более совершенной надмолекулярной организации и улучшению механических свойств волокон.

Действительно, как это видно из рис. 2, при температурах выше 200° в упорядоченных областях волокон реализуются конформации макромолекул с периодом идентичности  $d$ , соответствующим периоду идентичности макромолекулы, у которой прошло 100%-ное замыкание имидного цикла вдоль всей цепи. Ужесточение макромолекул, как это видно из рис. 1 и 2, сопровождается самоориентацией упорядоченных и менее упорядоченных элементов структуры вдоль оси вытяжки волокна. Можно полагать, что основная доля конформационных превращений (как, впрочем, доимидизация и ресинтез полимера) главным образом осуществляется в менее упорядоченных областях структуры. Это приводит к возрастанию плотности менее упорядоченной фазы (рис. 2), сокращению ее объемной доли и соответственно росту числа и размеров упорядоченных областей в поперечном направлении. В пользу такого механизма свидетельствуют данные, полученные при оценке параметров  $U_0$  и  $\gamma$  уравнения Журкова \*. Так, при повышении температуры циклодегидратации с 220 до 370° величина энергии механического разрушения остается неизменной ( $U_0 = -40 \text{ ккал/моль}$ ), в то время как параметр  $\gamma$  уменьшается примерно вдвое (от 0,87 до 0,34  $\text{kcal} \cdot \text{мм}^2/\text{моль} \cdot \text{кг}$ ), что также свидетельствует о вкладе надмолекулярного порядка в повышение прочности волокон.

Изменение механических свойств волокон при термообработке выше 450° скорее всего связано уже с образованием межцепных спивок [1, 18, 22].

Таким образом, анализ литературных и полученных нами экспериментальных данных позволяет сделать вывод о том, что при термической циклодегидратации полiamидокислот в твердой фазе в формировании упругих и прочностных свойств волокон наряду с химическими факторами (имидизацией и деструкцией с последующим ресинтезом макромолекул, их доимидизацией и межцепной спивкой) важную, если не доминирующую, роль играют чисто физические причины. При этом изменение фазового состояния при термической циклодегидратации волокон по мере превращения ПАК в ПИ проходит по следующей схеме: при циклодегидратации происходит одновременное ужесточение макромолекул (отдельных низкомолекулярных фрагментов макромолекул), приводящее к их самоориентации (предкристаллизации) с последующей спонтанной ориентацией вдоль оси вытяжки волокна упорядоченных элементов структуры (макрифибрillard), сопровождающейся конформационными переходами

\* О структурной интерпретации этих параметров см. работы [19–21].

макромолекул за счет уменьшения числа свернутых изомеров в менее упорядоченных областях (доимидизация, ресинтез) с образованием конечной надмолекулярной структуры, в которой имеются переходящие друг в друга упорядоченные области довольно больших поперечных размеров.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
16 I 1979

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968, стр. 211.
2. В. В. Коршак. Термостойкие полимеры, «Наука», 1969, стр. 412.
3. Термо-жаростойкие и негорючие волокна, «Химия», 1978, стр. 421.
4. Научно-технические направления исследований и производство полиимидов в СССР и за рубежом, НИИТЭХим, 1976, стр. 41.
5. И. Е. Карадаш, А. Я. Ардашников, В. С. Якубович, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A19, 1914, 1977.
6. Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, Ф. С. Флоринский. Высокомолек. соед., A18, 2006, 1976.
7. М. И. Цаповецкий, Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, М. М. Котон. Докл. АН СССР, 240, 132, 1978.
8. Г. Е. Заиков, П. П. Нечаев, Е. В. Камзолкина, О. А. Мухина, Я. С. Выгодский, В сб. Труды Международного симпозиума по макромолекулярной химии, т. 3, Ташкент, 1978, стр. 21.
9. Л. Н. Коржавин, Кандидатская диссертация, Ленинград, ЛИТЛП им. С. М. Кирова, 1970.
10. Б. Вундерлих. Физика макромолекул, «Мир», 1976, стр. 506.
11. А. В. Сидорович, Ю. Г. Баклагина, И. С. Милевская, Ю. С. Надежин, В. К. Лаврентьев, А. В. Кенаров, А. Ю. Струнников, В. П. Стадник, В сб. Труды Международного симпозиума по макромолекулярной химии, т. 5, Ташкент, 1978, стр. 113.
12. А. В. Сидорович, Н. В. Ефапова, Н. В. Михайлова, Докл. АН СССР, 238, 1120, 1978.
13. В. М. Денисов, В. М. Светличный, В. А. Гиндин, А. И. Колыцов, М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, Высокомолек. соед., A21, 1498, 1979.
14. П. П. Нечаев, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., A18, 1667, 1976.
15. Е. В. Камзолкина, П. П. Нечаев, В. С. Маркин, Я. С. Выгодский, Т. В. Григорьева, Г. Е. Заиков, Докл. АН СССР, 219, 650, 1974.
16. В. И. Веттегрень, Н. Р. Прокопчук, Л. Н. Коржавин, С. Я. Френкель, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 230, 1343, 1976.
17. Н. Р. Прокопчук, В. В. Кренев, Р. Я. Резлер, А. А. Беспалов, Л. Н. Коржавин, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A19, 1605, 1977.
18. Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах под ред. Р. Ф. Бойера, «Мир», 1968.
19. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974, стр. 560.
20. С. П. Папков, Химич. волокна, 4, 52, 1965.
21. М. М. Котон, Н. Р. Прокопчук, Л. Н. Коржавин, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 230, 1110, 1976.
22. М. М. Котон, Л. А. Шиблев, Ю. Н. Сазанов, Н. Р. Прокопчук, Т. А. Антонова, Докл. АН СССР, 234, 1336, 1977.

## ON THE MOLECULAR MECHANISM OF THERMAL CYCLODEHYDRATION OF POLY(AMIDIC ACIDS) IN A SOLID PHASE

Lavrent'ev V. K., Troitskaya A. V., Korzhavin L. N.,  
Sidorovich A. V., Frenkel' S. Ya.

### Summary

The data on the influence of molecular orientation and crystallization on the development of strength and elastic properties of poly(arylene imide) fiber in the course of the solid-phase cyclodehydration have been given. It is shown that besides chemical factors (imidization, degradation, resynthesis, precyclization and cross-linking) the physical factors are also of great importance for the development of strength and elastic properties of poly(arylene imides). These factors are the precrystallization with subsequent spontaneous orientation of the ordered structure elements (macrofibrils) along the axis of fiber extension accompanied by the conformation transitions of macromolecules with decrease of the number of coiled isomers in the less ordered domains of the polymer.