

УДК 541.64 : 536.7

**ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АМОРФИЗОВАННЫХ
ЖЕСТКО- И ПОЛУЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРАХ
ПРИ НАГРЕВАНИИ**

Калашник А. Т., Папков С. П.

На примере полифениленбензимидазолтерефталамида и гидратцеллюлозы рассмотрены особенности фазовых переходов в аморфизованных жесткоцепных полимерах. Показано, что возможными путями структурных перестроек в таких полимерах при нагревании являются последовательные фазовые переходы аморфного полимера в жидкокристаллическое и кристаллическое состояния.

Полужестко- и жесткоцепные полимеры приобрели в последнее время особенно большое значение как основа для получения технических материалов. Поэтому представляет интерес рассмотрение некоторых особенностей тех фазовых превращений в этих полимерах, которые могут возникать при их получении, переработке в изделия и при эксплуатации последних.

В процессе получения указанных полимеров (выделение из реакционных сиропов) и при формировании волокон, пленок и других материалов из растворов (осаждением или испарением летучего растворителя) они часто сохраняются в аморфном состоянии, хотя термодинамически равновесному состоянию может отвечать кристаллическое или промежуточное, жидкокристаллическое фазовое состояние. Кинетика процессов оказывается в этих случаях такова, что рано наступает стеклование полимера, в котором фазовые переходы практически не происходят. Такое аморфное состояние иногда оказывается технологически менее выгодным как по причине сохранения неотрелаксированных внутренних напряжений, возникших при формировании изделия, так и вследствие необходимости достижения более совершенной структуры материала (проведение ориентационных процессов для повышения прочности или кристаллизации с целью достижения более высокого модуля упругости). В таких случаях полимерный материал подвергают нагреванию (термообработке) выше температуры стеклования. При этом наблюдают ряд важных фазовых превращений, которые целесообразно подробнее рассмотреть как в общем виде, так и на некоторых экспериментальных примерах.

Для удобства рассмотрения проблемы воспользуемся схематическим графиком, представленным на рис. 1. Здесь изображен случай, когда полимер способен переходить из аморфного в жидкокристаллическое и кристаллическое состояния, положение которых обозначено отдельными линиями. На линии температур приведены последовательно точки, при которых совершаются фазовые превращения. Исходный аморфный полимер сохраняется в этом состоянии вплоть до точки расстекловывания T_c . Здесь возможны два варианта перехода. Для легокристаллизующихся полимеров вероятен переход в кристаллическое состояние (этот переход I' обозначен на схеме пунктирной линией). Однако как известно, для очень многих полимеров скорость кристаллизации в пределах температуры стеклования очень мала. Наиболее вероятен предварительный фазовый

переход в упорядоченное состояние с более высоким минимумом свободной энергии, т. е. в жидкокристаллическое состояние, характерное для жестко- и полужесткоцепных полимеров (переход I). Отметим, что этот переход типичен и для случаев существования полимеров в двух различных кристаллических модификациях (например, при кристаллизации аморфных полиамидов). Кроме того, согласно представлениям Флори [1], для жесткоцепных полимеров предварительным условием кристаллизации является жидкокристаллическое упорядочение.

По мере повышения температуры и увеличения кинетической энергии макромолекул система попадает в область максимальной скорости кристал-

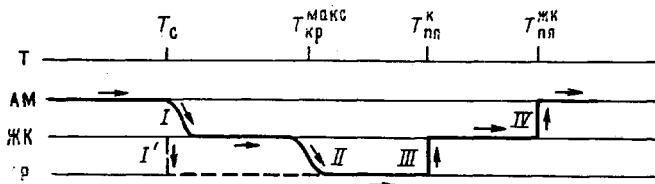


Рис. 1. Схематическое изображение фазовых переходов в аморфизованном жесткоцепном полимере (ам, жк, кр — аморфное, жидкокристаллическое и кристаллическое состояния соответственно)

лизации, которая, согласно эмпирическому правилу, находится около $\sim 0,8T_{\text{ннк}}$. Эта точка максимальной скорости кристаллизации обозначена на схеме как $T_{\text{ннк}}^{\text{макс}}$. Если полимер способен к кристаллизации, то совершается переход его в кристаллическое состояние (рис. 1, переход II). Переход в кристаллическое состояние в этой области может быть замаскирован одновременной деструкцией полимера, как это будет показано на некоторых примерах.

Повышение температуры до точки плавления кристаллитов полимера $T_{\text{ннк}}$ приводит снова к переходу в жидкокристаллическое состояние (переход III), которое теоретически должно сохраняться до достижения температуры плавления жидких кристаллов в точке $T_{\text{ннж}}$. Далее образуется изотропный расплав (переход IV), т. е. возникает аморфное состояние системы.

Для этой общей схемы переходов существует, естественно, ряд ограничений. Одно из них обусловлено термическим распадом полимера при высоких температурах и зависит от термической стойкости его. Для многих полимеров (в частности, для ароматических полиамидов и полисахаридов) температуры интенсивного термического распада лежат ниже точек плавления кристаллической решетки, которая находится в области 450–550°. Поэтому переход III в большинстве случаев не реализуется. Тем более маловероятна и реализация перехода IV, т. е. аморфизация полимера, связанная с плавлением жидких кристаллов. Для достижения этого перехода необходимо такое увеличение свободного объема системы, при котором жесткие цепи могут размещаться произвольно друг относительно друга.

Ясно, что для жестко- и полужесткоцепных полимеров это может быть достигнуто при таких высоких температурах, которые значительно превосходят область интенсивного термического распада полимеров, что отличает их от низкомолекулярных жидкокристаллических систем или от термостабильных полимерных жидких кристаллов, содержащих боковые мезогенные группы.

Вся область фазовых превращений в жестко- и полужесткоцепных полимерах очень мало изучена. Поэтому для иллюстрации описанной выше

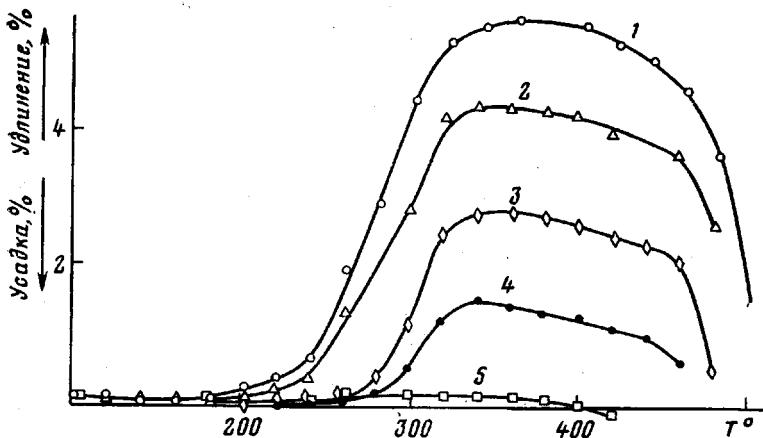


Рис. 2. Температурная зависимость деформации ПБИ: 1 – исходный образец, 2–5 – образцы с предварительным нагреванием до 250, 270, 280 и 330° соответственно

общей схемы мы ограничимся пока лишь несколькими экспериментальными примерами.

Одним из удобных методов исследования фазовых превращений является измерение деформации полимеров (в виде волокон или пленок) при нагревании, особенно для констатации перехода в жидкокристаллическое состояние, как это было показано в работах [2–4]. Самопроизвольное удлинение образца аморфного полимера свидетельствует в этом случае о протекании процесса взаимного упорядочения макромолекул [4].

В качестве объектов исследования взяли пленки полифениленбензимидазол-терефталамида (ПБИ) и гидратцеллюозные волокна. Пленки ПБИ готовили по методике [4]. Характеристическая вязкость ПБИ, определенная в 98%-ной серной кислоте, составляла 7,5 дL/g, степень полимеризации гидратцеллюозы – 425. Исходные пленки ПБИ имели аморфную структуру, степень кристалличности гидратцеллюозы составляла ~30%. Методика эксперимента по изучению деформационных свойств пленок и волокон описана нами ранее [4]. В настоящей работе рассматривали деформационный процесс пленок ПБИ, находящихся под небольшим напряжением, создаваемым нагрузкой, прилагаемой к пленке для ее расправления. С целью выявления фазовых переходов, о которых говорилось выше, нагревание образцов ПБИ проводили непрерывно с линейным подъемом температуры до 220° (начало процесса самоудлинения). Начиная с этой температуры каждый последующий образец нагревали на 10° выше предыдущего, затем повторно все образцы подвергали непрерывному нагреванию от комнатной температуры до температуры термического распада полимера, который на деформационной кривой проявляется в виде усадки в области высоких температур. Такой эксперимент позволил определить особенности перехода системы из жидкокристаллического состояния в кристаллическое, которые при непрерывном нагревании не выявляются на деформационной кривой.

Экспериментальные данные представлены на рис. 2 в виде зависимости деформации от температуры. Как видно из рисунка, образец без предварительного нагревания начинает удлиняться при температуре 210°. Процесс удлинения заканчивается при температуре около 330–340°. Однако образцы с предварительным нагреванием ведут себя по иному. В этом случае их можно разделить на две группы. Первую группу составляют образцы с предварительным нагреванием до 250°. Эти образцы при повторном нагревании имеют такую же начальную температуру удлинения, что и образец без предварительного нагревания, т. е. 220°, хотя абсолютная величина удлинения уменьшается (рис. 2, кривая 2). Вторую группу составляют образцы с предварительным нагреванием выше 250°. Для этих образцов начальной температурой удлинения является 280° (рис. 2, кривые 3, 4). Построенная по этим данным зависимость деформации от темпе-

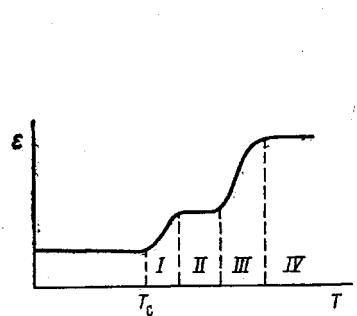


Рис. 3

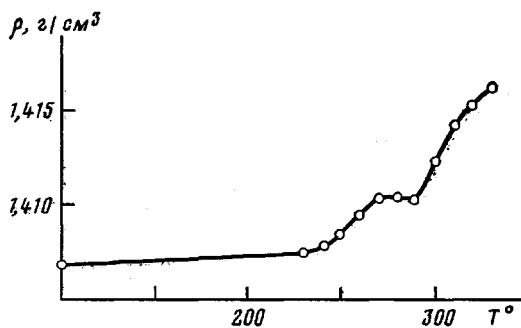


Рис. 4

Рис. 3. Фазовые переходы в ПБИ при нагревании: I – переход в мезофазное (жидкокристаллическое) состояние; II – область существования мезофазы; III – кристаллизация полимера, IV – область существования кристаллической фазы

Рис. 4. Изменение плотности ПБИ с температурой

ратуры имеет вид, представленный на рис. 3. Здесь первая ветвь удлинения обусловлена переходом полимера в упорядоченное (жидкокристаллическое) состояние. Затем наблюдается горизонтальный участок, свидетельствующий об отсутствии прироста деформации. Это – область существования мезофазы. При дальнейшем подъеме температуры ($280\text{--}320^\circ$) и небольших нагрузках обнаруживается новая ветвь удлинения образца, которая обязана своим появлением снижению вязкости мезофазы при повышенных температурах. В указанных условиях даже небольшие нагрузки вызывают заметную деформацию образцов. В этой области температур происходит существенное улучшение ориентации макромолекул полимера и его кристаллизация. По своей природе удлинение является вязким течением, причем протекающая при этом ориентация может стимулировать кристаллизацию [4]. Образцы с предварительным нагреванием выше 330° при повторном нагревании не деформируются вплоть до температуры термического распада полимера (рис. 2, кривая 5). Это свидетельствует о том, что при первичном нагревании все фазовые превращения осуществились. В таком образце может наблюдаться только упругая деформация. Если бы образец можно было расплавить до химического распада, то наблюдался бы вторичный переход полимера в жидкокристаллическую фазу и плавление последней. Однако на практике это трудно осуществить, поскольку температура плавления кристаллитов лежит выше температуры интенсивного термического распада полимера.

Вообще переход от жидкокристаллической фазы в кристаллическую должен проходить через аморфизацию полимера, как это в принципе характерно для всех переходов из одного упорядоченного состояния в другое. Однако поскольку оба фазовых перехода – аморфизация и кристаллизация – проходят одновременно, проследить за этим экспериментально очень трудно.

Рассмотренный механизм преобразования аморфного полимера подтверждается также данными по измерению плотности образцов ПБИ, приведенными на рис. 4. Хорошо виден рост плотности в области температур перехода в жидкокристаллическое состояние, запределяние кривой роста плотности в области температур, где не наблюдаются фазовые переходы, и последующее резкое увеличение ее при ориентационной кристаллизации.

Аналогичные фазовые переходы наблюдаются на целлюлозе – полимере, имеющем важное практическое значение. Сегмент Куна, дающий представление о равновесной жесткости макромолекул, для целлюлозы равен 100 \AA [5, 6]. При такой длине сегмента Куна степень асимметрии макромолекул целлюлозы находится в тех пределах, в которых, согласно теоре-

тическим представлениям, существует возможность перехода полимера в жидкокристаллическое состояние. Как известно, для концентрированных растворов эфиров целлюлозы переход в мезофазу обнаружен экспериментально [7]. Способность гидратцеллюлозных волокон к спонтанному удлинению при их нагревании выше температуры стеклования указывает на переход ее аморфной части в упорядоченное состояние. Один из возможных вариантов интерпретации самоудлинения целлюлозы мог бы заключаться в предположении о продолжении ее кристаллизации. Однако в области температур, где происходит спонтанное увеличение длины волокна, не наблюдается существенного увеличения степени кристаллично-

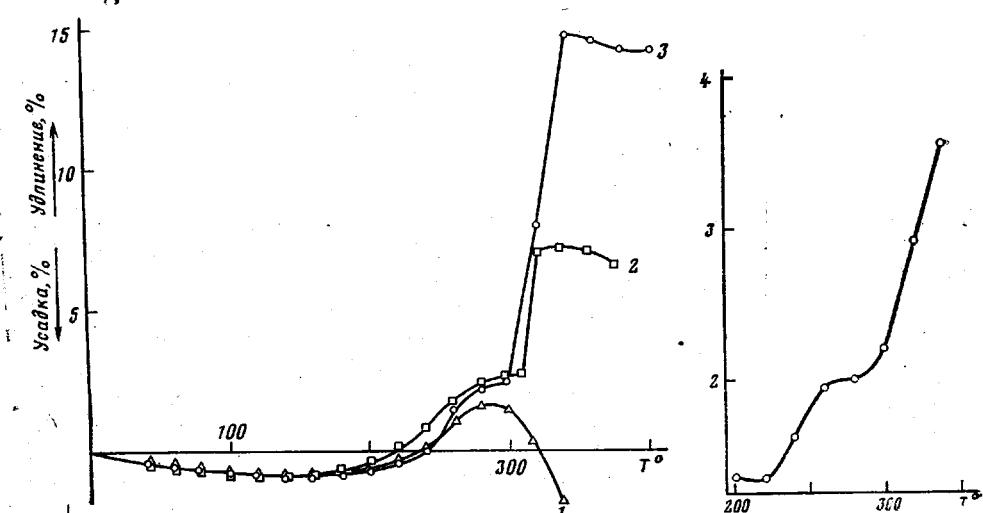


Рис. 5

Рис. 6

Рис. 5. Температурная зависимость деформации гидратцеллюлозных волокон. Напряжение в волокне $\sigma = 10^5$, Па: 1 – 2,0; 2 – 6,2; 3 – 34

Рис. 6. Изменение величины дихроизма полосы поглощения 1158 см^{-1} D в зависимости от температуры нагревания гидратцеллюлозного волокна

сти целлюлозы. Кроме того, известно, что область плавления кристаллитов целлюлозы лежит в пределах $450\text{--}500^\circ$ [8] и соответственно максимальные скорости кристаллизации должны находиться выше 300° . Указанные температуры значительно превышают ту область температур, где проявляется спонтанное удлинение. Поэтому наиболее вероятным является все же отнесение процесса увеличения длины гидратцеллюлозного волокна в области температур стеклования к жидкокристаллическому упорядочению, хотя полной реализации этого процесса препятствует частичная кристалличность целлюлозы. Переход аморфной части целлюлозы в жидкокристаллическое состояние представляется наиболее вероятным еще и потому, что для этого состояния, имеющего меньшую степень порядка, чем кристаллическое, оказывается достаточной та подвижность, которая создается вблизи температуры расстекловывания полимера.

Остановимся подробнее на деформационных явлениях в целлюлозе. При изучении фазовых переходов в целлюлозе обычно возникают трудности, связанные с ее низкой термической устойчивостью. Уже вблизи своей точки стеклования, равной 220° [9], она подвержена химическим изменениям. Однако при быстром нагревании (>50 град/мин) удается избежать существенного химического превращения вплоть до температуры 300° . Например, образцы гидратцеллюлозы, имевшие до нагревания степень полимеризации 425, при быстром нагревании до 300° в инертной среде со-

хранили свой цвет и растворимость в кадоксене. Их степень полимеризации снижалась при этом лишь вдвое.

Нагревание гидратцеллюлозных волокон при небольших нагрузках (1% от разрывной нагрузки) позволяло наблюдать деформационную кривую (рис. 5, кривая 1). При приближении к температуре стеклования происходит прирост длины, достигающий максимума при температуре 280°. Дальнейшее повышение температуры приводит к усадке волокна благодаря деструкции полимера. Увеличение нагрузки на волокно позволяет выявить еще один максимум в области температур ~300°. При этом член выше нагрузка, тем в большей степени растет указанный максимум. При некоторых критических нагрузках волокно обрывается. В области промежуточных нагрузок длина волокна стабилизируется из-за образования карбонизованного остатка (рис. 5, кривые 2 и 3). Кривые деформации целлюлозы при повышенных нагрузках напоминают схематическую кривую для ПБИ, представленную на рис. 3. По-видимому, сходство это не только внешнее, и удлинение волокна в области 220–280° обусловлено фазовым переходом гидратцеллюлозы в жидкокристаллическое состояние. На эту часть деформации, как это видно из рисунка, нагрузка существенного влияния не оказывает. После завершения фазового перехода деформационный процесс прекращается вплоть до температур 280–300°, где вязкость мезофазы существенно снижается (рис. 5, кривые 2, 3). Здесь начинается быстрое увеличение длины образца, обусловленное течением полимера, находящегося в мезофазном состоянии. Этот процесс можно наблюдать только при нагружении образца. Нагрузка приводит к его растяжению, воздействие которого сводится к ускорению ориентации макромолекул и опережению влияния деструкционного процесса. Удлинение волокна как в первой, так и во второй области сопровождается улучшением ориентации макромолекул вдоль оси волокна. Ориентационные явления также имеют ступенчатый характер, повторяющий деформационную кривую. При этом во второй области наблюдается существенное улучшение ориентации по сравнению с первой. Данные по ориентации приведены на рис. 6, где в качестве критерия ориентации выбрана величина дихроизма полосы 1158 см⁻¹ в ИК-спектре целлюлозы, относящейся к валентным колебаниям связей С—О.

Возможно, что описанный механизм структурных перестроек аморфизованных образцов полужестко- и жесткоцепных полимеров при нагревании, заключающийся в последовательном переходе из аморфного состояния в жидкокристаллическое с последующим преобразованием в кристаллическое состояние, является общим. Это наблюдается в ПБИ. В некоторых случаях, как это характерно для целлюлозы, существует лишь стадия перехода в жидкокристаллическое состояние, в котором полимер может быть подвергнут частично ориентационным процессам, а последующие переходы не могут быть реализованы из-за относительно низкой термической устойчивости полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Flory P. J. Phase equilibria in Solutions of rodlike particles.— Proc. Roy. Soc. A, 1956, v. 234, N 1, p. 73.
2. Калашник А. Т., Папков С. П. О спонтанном удлинении гидратцеллюлозных волокон.— Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 6, с. 455.
3. Калашник А. Т., Волохина А. В., Семенова А. С., Кузнецова Л. К., Папков С. П. Деформационные свойства полифенилен-1,3,4-оксадиазольных волокон в условиях высоких температур.— Химич. волокна, 1977, № 4, с. 51.
4. Калашник А. Т., Папков С. П., Кудрявцев Г. И., Бобровницкая Н. И., Милькова Л. П. Об особенностях деформационного поведения жесткоцепных полимеров.— Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2000.
5. Henley D. Macromolecular study of cellulose in the solvent cadoxen.— Arkiv kemi, 1961, v. 18, N 3, p. 327.
6. Лавренко П. Н., Уринов Э. У., Горбунов А. А. Концентрационная зависимость се-

- диментации молекул жесткоцепочных полимеров.— Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 11, с. 859.
7. Камиё К., Окадзима К. Модификация волокон.— Сэнти Кагаку, J. Text. Mach. Soc. Japan, 1978, Т. 31, № 10, с. 69.
8. Nordin S., Nyren J., Back E. Note on molten cellulose produced in a laser beam.— Svensk papperstidn., 1973, v. 76, N 8, p. 609.
9. Каргин В. А., Козлов П. В., Ван Най-чан. О температуре стеклования целлюлозы.— Докл. АН СССР, 1960, т. 130, № 3, с. 356.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
25.VII.1980

PHASE TRANSFORMATIONS IN AMORPHISIZED RIGID
AND SEMIRIGID POLYMERS UNDER HEATING

Kalashnik A. T., Papkov S. P.

S u m m a r y

The features of phase transitions in amorphisized rigid polymers have been studied for polyphenylenebenzimidazolterephthalamide and hydrated cellulose as examples. It is shown that the possible ways of structural rearrangements in these polymers under heating are the subsequent phase transitions of amorphous polymer into liquid-crystalline and crystalline states.