

УДК 541.64:539.2

**ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ НА ПРОЦЕССЫ  
САМОУПОРЯДОЧЕНИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ТЕМПЕРАТУРЫ  
НА АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИАМИДЫ**

***Шаблыгин М. В., Никитина О. А., Белоусова Т. А.,  
Кудрявцев Г. И.***

На примере поли-*n*-бензамида, поли-*n*-фенилентерефталамида и полиамидбензимидазола показано, что водородная связь между амидными группировками в значительной мере определяет процессы самопроизвольных ориентационных перестроек в цепях полимеров. Найдена зависимость между предварительной упорядоченностью и температурной доориентацией, которая наиболее резко проявляется при значении среднего угла разориентации ниже  $30-26^\circ$ , а также значения энергий активации процессов ориентационных перестроек. В отличие от гибкоцепных полиамидов для жесткоцепных ароматических систем с увеличением температуры происходит возрастание общей энергии H-связей за счет уменьшения стерических причин, препятствующих эффективному образованию межмолекулярных связей.

Существование некоторых жесткоцепных ароматических полиамидов в жидкокристаллическом (ЖК) состоянии во многом способствует проведению эффективных ориентационных процессов при получении на основе этих полимеров волокон с высокими прочностными характеристиками. Наибольшее распространение получили технологические методы переработки жесткоцепных полимеров в волокна из их растворов с использованием ЖК-состояния полимеров. В этом случае подбором режимов формования удается миновать процессы ориентационного вытягивания волокон при воздействии механических усилий [2]. Сохранение в определенной степени ориентационного порядка макромолекул при осаждении полимера из анизотропного раствора является необходимым условием формирования совершенной молекулярной организации полимера для получения высоких механических свойств волокон. Другой возможностью спонтанного упорядочения макромолекул является термообработка полимеров. Эта область остается малоизученной, за исключением исследования структурных изменений в ароматических полиамидах [3-5] и описания механического «самоудлинения» для полиариленоксдиазолов [6].

Так было показано, что для предварительно ориентационного поли-*n*-бензамида (ПБА) или поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) (полученных из анизотропных растворов) под действием температуры возможно увеличение ориентации макромолекул [3] и изменение характера реализации межмолекулярных H-связей [4]. Однако в большинстве случаев общая энергия этого специфического взаимодействия может даже уменьшаться [5]. Наблюдаемые эффекты требовали нахождения причин, вызывающих явления «самоорганизации» макромолекул жесткоцепных полимеров под действием температуры.

Настоящая работа посвящена ИК-спектральному изучению механизма ориентационных явлений в жесткоцепных ароматических полиамидах под действием температуры.

Образцы полимеров были получены и охарактеризованы согласно работе [7]. Полимеры исследовали в виде пленок и волокон, полученных из изотропных и анизотропных растворов полимеров в амидных растворителях и серной кислоте. Были изучены хорошо кристаллизующиеся ПБА и ПФТА с симметричными фрагментами чередующихся мономерных единиц, а также плохо кристаллизующийся полиамидбензимидазол (ПАБИ) с несимметричным фрагментом и со статистическим чередованием звеньев типа «голова – голова» («хвост – хвост») и «голова – хвост». ИК-поляризационные спектры получали на приборе UR-20 с селеновым поляризатором.

Температурные исследования проводили с помощью печки, помещенной в спектральный аппарат. Различную степень ориентации исходных пленок получали варьированием условий формования: состава осадительной ванны, ее температуры, типа раствора (изотропный или анизотропный) и природы растворителя ( $H_2SO_4$  или ДМАА). Для количественных расчетов ориентационных явлений, вычисляемых для разных полос поглощения, была использована величина фактора ориентации [8]  $S = \frac{2 \cos^2 \alpha + A}{\sin^2 \alpha + A}$ . Средний угол разориентации находили из зависимости [9]

$$R_{||} = \frac{2 \cos^2 \alpha + A}{\sin^2 \alpha + A}, \text{ где } R_{||} - \text{дихроизм данной полосы поглощения, } A = \frac{2 \sin^2 \theta}{2 - 3 \sin^2 \theta}.$$

В конечном виде  $S = \frac{(R_{||}-1)(2+3A)}{2(2+R_{||})}$ . Значения угла между изменением момента

перехода и осью макромолекулы  $\theta$  были вычислены для образцов с максимальной ориентацией, для которых, по данным рентгеновской дифракции,  $\alpha < 6^\circ$ . Для полос поглощения 1020, 1290, 1660 и 3295 см<sup>-1</sup> (соответственно скелетные колебания *пара*-замещенного бензольного фрагмента и полосы амид III, амид I, амид A)  $\theta = 11; 14,5; 78$  и  $73^\circ$ .

Температурные исследования образцов с различной степенью ориентационного порядка показали, что наблюдается зависимость между эффективностью доориентационных процессов и предварительной ориентацией макромолекул полимера. Формованием из заведомо изотропных растворов ПФТА, ПБА и ПАБИ в жесткие осадительные ванны ( $H_2O$ ) можно получить неориентированные пленки, которые в результате прогрева характеризуются возникновением слабой ориентации, причем ее эффективность зависит от условий

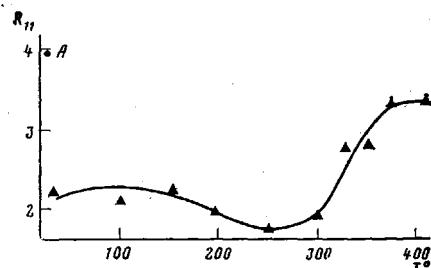


Рис. 1

Рис. 1. Изменение дихроизма полосы 1020 см<sup>-1</sup> ПФТА в зависимости от температуры, A – значение  $R_{||}$  после охлаждения образца до 20°

Рис. 2. Относительное изменение интенсивности полосы 3380 см<sup>-1</sup>  $D_T/D_{20}$  ПФТА в зависимости от температуры для изотропной (2) и анизотропной пленок (1). A и B – значения  $D_T/D_{20}$  после охлаждения изотропной и анизотропной пленок соответственно

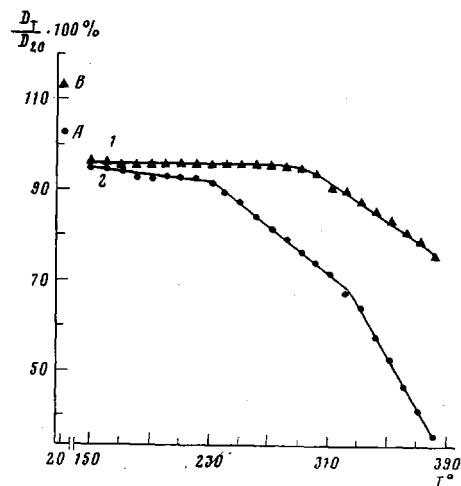


Рис. 2

фиксации размеров пленки при термообработке. С увеличением начального ориентационного порядка увеличивается эффективность ориентационных процессов, однако для полимеров с различной способностью к кристаллизации эффективность протекания ориентационных явлений может быть различна. Так, для хорошо кристаллизующихся ПФТА и ПБА некоторое улучшение общей ориентации начинается выше 280–320°. Из рис. 1 видно, что вплоть до 250° наблюдается даже тенденция к дезориентационным процессам, однако выше 300° происходит спонтанная ориентация макромолекул полимера. Именно для этой области температур, согласно рентгенографическим данным, начинаются кристаллизационные процессы. Учитывая то обстоятельство, что полоса поглощения 1020 см<sup>-1</sup> отвечает колебаниям молекулярных группировок в неупорядоченных и в упорядоченных участках примерно в одинаковой степени, можно предположить, что улучшение ориентации выше 300° проходит в основном в кристаллизующихся участках полимера. Действительно, для образца ПФТА после его термообработки ориентация цепей для упорядоченных областей характеризуется

увеличением фактора ориентации  $S$  до 0,86 (средний угол разориентации  $\approx 15^\circ$ ). При этом величина фактора общей ориентации, по данным дихроизма полосы  $1020 \text{ см}^{-1}$ , изменяется от 0,3 до 0,5. Можно предположить, что именно кристаллизационные процессы выше  $300^\circ$  мешают дальнейшему увеличению ориентационного порядка для кристаллизующихся ПФТА и ПБА. На рис. 2 представлено изменение интенсивности в максимуме полосы амид А ( $3295 \text{ см}^{-1}$ ) в зависимости от температуры для изотропной и анизотропной пленок. Интенсивность поглощения этой полосы обычно характеризует энергию образования межмолекулярной Н-связи между амидными группировками. Обычно для всех полос ИК-спектров с повы-

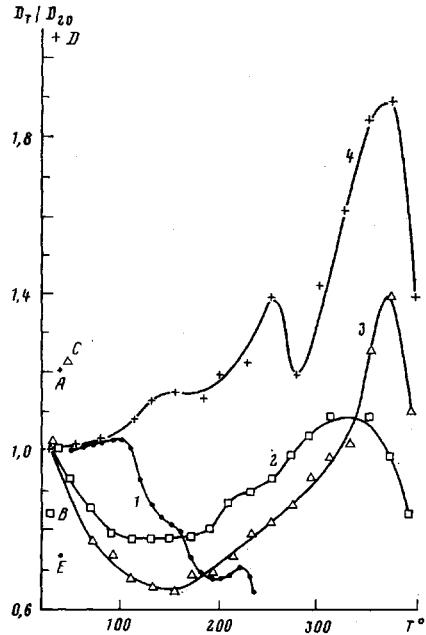


Рис. 3

Рис. 3. Относительное изменение интенсивности полос  $3300 \text{ см}^{-1}$   $D_T/D_{20}$  ПКА (1) и  $3295 \text{ см}^{-1}$  ПАБИ (2–4) в зависимости от температуры; образец 2 получен из изотропного раствора; 3 – получен из изотропного раствора осаждением в мягкую осадительную ванну и вытянут пластификационно в 2 раза; 4 – получен из анизотропного раствора осаждением в жесткую осадительную ванну. Точки A, B, C, D – значения  $D_T/D_{20}$  после охлаждения соответствующих образцов до  $20^\circ$  в системе медленного охлаждения, E – то же при быстром охлаждении

Рис. 4. Изменение дихроизма полосы  $1020 \text{ см}^{-1}$  ПАБИ в зависимости от температуры для образцов с разной предварительной упорядоченностью. Образцы 1–5 получены различными способами осаждения из изотропных (1, 2) и анизотропных (3–5) растворов

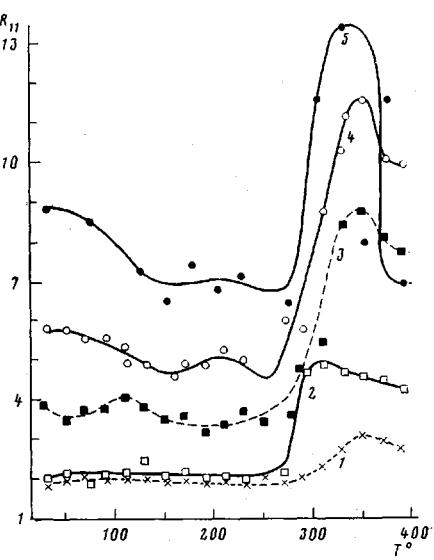


Рис. 4

шением температуры наблюдается уменьшение интегрального поглощения, что связано, в частности, с изменением набора колебательно-вращательных состояний данных связей. Для полосы амид А изотропной пленки ПФТА имеет место монотонное уменьшение интенсивности поглощения, которое резко ускоряется выше  $230^\circ$  и особенно выше  $310^\circ$ . В случае анизотропного состояния этого полимера интенсивность полосы амид А не изменяется вплоть до  $300^\circ$  и только выше этой температуры начинается уменьшение интенсивности этой полосы. Наблюдающееся постоянство интенсивности полосы амид А для образца ПФТА с предварительной ориентацией макромолекул на самом деле означает увеличение коэффициента поглощения в пределах  $150$ – $300^\circ$  (с учетом необходимости уменьшения интенсивности поглощения при увеличении температуры). Поэтому можно полагать, что для образцов жесткоцепных ароматических полiamидов при увеличении температуры в определенных условиях (существование предварительной упорядоченности) увеличивается энергия образования Н-связей между амидными группировками. Измерениями механических потерь показано

[10], что в области температур 260—280° наблюдается релаксационный переход, связанный с изменением подвижности в цепях ПФТА, вероятно, за счет колебательно-торсионных движений бензольных фрагментов. Конкуренция между диполь-дипольным взаимодействием бензольных ядер и Н-связями амидных группировок приводит к преобладанию последних, в результате чего с повышением температуры для жесткоцепных ароматических полiamидов наблюдается увеличение эффективности Н-связей. По-видимому, именно благодаря этому явлению происходят процессы самоупорядочения под действием температуры.

При уменьшении температуры до 20° интенсивность полосы амид А в максимуме сначала восстанавливается, а затем увеличивается на 8—20% (рис. 2), однако полуширина этой полосы резко уменьшается, что было отмечено ранее [11]. Таким образом, в результате кристаллизации при высокой температуре общая энергия Н-связей после охлаждения полимера уменьшается. Иная картина наблюдается для плохо кристаллизующегося ПАБИ. На рис. 3 приведены соответствующие изменения в максимумах полос амид А для гибкоцепного поликарапроамида (ПКА) и жесткоцепного ПАБИ. В случае ПКА до 110—120° наблюдается некоторое увеличение интенсивности этой полосы, что может быть связано с повышением кристалличности полимера. При  $120 < T < 200$ ° имеет место монотонное уменьшение поглощения, что определяется ослаблением Н-связей в аморфных областях гибкоцепного полiamида. Наибольшие эффекты увеличения межмолекулярного взаимодействия замечены для ПАБИ. Температура стекловаления этого полимера невелика (280—320°) по сравнению с ПФТА (выше 500°) [11]. Именно выше этой температуры наблюдается наиболее резкое увеличение интенсивности поглощения полос, связанных с образованием Н-связей (амид А и амид I), причем этот эффект тем больше, чем выше предварительная ориентация макромолекул полимера.

Если пленки жесткоцепных полимеров подвергнуть охлаждению после соответствующих температурных воздействий по режиму отжига, то для ПБА и ПФТА, как отмечалось выше, интегральная интенсивность полос амид А будет меньше, чем до прогрева. В случае ПАБИ, у которого затруднена кристаллизация, интегральная интенсивность резко возрастает и тем больше, чем совершенней предварительная ориентация. Так для образца с углом разориентации  $\alpha > 45^\circ$  (рис. 3, кривая 2) после прогрева имеет место даже уменьшение интенсивности полосы амид А. Для образца ПАБИ с лучшим предварительным порядком ( $\alpha \approx 35^\circ$ ) после охлаждения наблюдается увеличение интенсивности поглощения полосы амид А. Но наибольший эффект увеличения интенсивности (а следовательно, и энергии Н-связи между активными группировками полимера) прослеживается для образцов ПАБИ с максимально возможной предварительной упорядоченностью. На кривой 4 (рис. 3) приведены соответствующие температурные зависимости для образца с предварительной ориентацией  $\alpha \approx 23^\circ$ . Видно, что интенсивность поглощения возрастает почти в 2 раза. Наибольший эффект увеличения интенсивности полосы амид А, а значит и энергии образования Н-связей, приходится на область 320—350°. Именно в этом температурном интервале наиболее сильно проявляются ориентационные эффекты (рис. 4). Выше 350° наблюдается уменьшение как энергии Н-связей, так и ориентации макромолекул. Сопоставление данных между предварительной ориентацией макромолекул ароматического ПАБИ и доориентацией после термообработки позволило выявить зависимости, представленные на рис. 5. Рассмотрение взаимосвязи между факторами ориентации для термообработанных и нетермообработанных образцов показывает, что при некотором значении предварительной ориентации ( $S > 0,2$ ) эффект доориентации максимальен. Обращает на себя внимание факт более раннего ускорения доориентационного эффекта для более упорядоченных участков макромолекул (кривая 2 на рис. 5 построена при измерении дихроизма полос амид I и амид А, отвечающих валентным колебаниям связей C=O и N—H, вовлеченным в межмолекулярную Н-связь). Известно, что для жесткоцепных полимеров термодинамически равновесным является их анизотропное состояние, которое, однако, может быть достигнуто не во

всех случаях. Если полимер находится в изотропном или слабоориентированном состоянии, то даже выше его температуры стеклования эффекты доориентации затруднены или просто невозможны по кинетическим соображениям. Изучение кинетики ориентационных перестроек непосредственно при заданной температуре позволило оценить величину активационного барьера процесса ориентации  $\Delta U = 42 - 63$  кДж/моль для образца с высокой предварительной ориентацией ( $S > 0,2$ ) и  $> 80$  кДж/моль для образца с низким уровнем предварительной ориентации ( $S < 0,1$ ). На основании рассмотренных данных можно представить схему потенциальной энергии для системы ароматических полиамидов (рис. 6). Специфика межмолекулярного взаимодействия ван-дер-ваальсова типа между бензольными ядрами

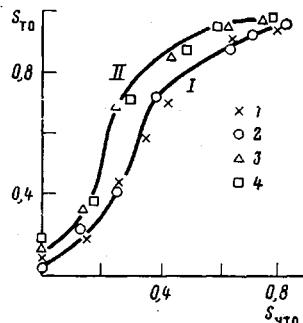


Рис. 5

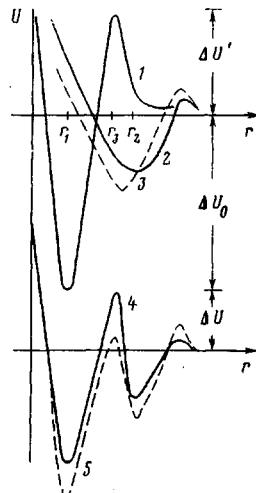


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость факторов ориентации  $S$  для термообработанных ( $S_{\text{то}}$ ) и нетермообработанных образцов ( $S_{\text{нто}}$ ): I – рассчитано по полосам 1020 (1) и 1260 см<sup>-1</sup> (2), отвечающим суммарной ориентации цепей полимера; II – рассчитано по полосам 3290 (3) и 1660 см<sup>-1</sup> (4), отвечающим более упорядоченной части полимера

Рис. 6. Схема потенциальных энергий, отвечающих межмолекулярным взаимодействиям ароматических полиамидов: 1 – ван-дер-ваальсово взаимодействие; 2 – водородная связь для неупорядоченного изотропного состояния макромолекул; 3 – то же, что и 2, но для анизотропного состояния; 4 – общий вид кривой для изотропного состояния; 5 – то же, что и 4 для анизотропного состояния

ми в полиамидах такова (кривая 1), что, несмотря на значительный выигрыш энергии  $\Delta U_0$  в ее минимуме существует потенциальный барьер  $\Delta U'$ , преодоление которого требует значительной энергии. Минимум потенциальной энергии при образовании межмолекулярной связи характеризуется большим равновесным расстоянием между соседними молекулами по сравнению с ван-дер-ваальсовым взаимодействием, т. е.  $r_2 > r_1$ . Совместное действие двух видов взаимодействий приводит к некоторому уменьшению величины  $|\Delta U_0|$  за счет Н-связей, а также уменьшению величины  $\Delta U'$ , и общая гипотетическая кривая потенциальной энергии будет иметь вид, представленный на рис. 6 (кривые 4, 5). Для изотропного состояния жесткоцепного полимера снижение величины энергии активации  $\Delta U'$  недостаточно, поскольку для расстояния  $r_3$  энергия Н-связи невелика (кривая 2). Для упорядоченного состояния потенциальная энергия Н-связи (кривая 3) характеризуется более глубоким минимумом. В этом случае значение  $\Delta U$  становится минимальным и создаются энергетически оправданные условия для большего сближения молекул друг относительно друга на расстояние  $r < r_3$ . Действие Н-связей, сводится, вероятно, к взаимному «подтягиванию» частей соседних макромолекул друг к другу и тем самым к снижению активационного барьера спонтанного самоупорядочения. Повышение температуры выше 200–250° способствует увеличению энергии

Н-связей и тем самым процессу усредненного сближения молекул, несмотря на разориентирующее действие температурного поля. В конечном итоге соотношение скоростей самоупорядочения на молекулярном уровне, увеличение размеров надмолекулярных образований и скорости дезориентирующего действия температуры этих образований определяет способность ароматического жесткоцепного полимера к процессам спонтанного самоупорядочения. Таким образом, как для лиотропных переходов [7], так и для термотропных явлений перехода полимера в мезоморфное состояние существование специфического межмолекулярного взаимодействия за счет Н-связей способствует процессам самоупорядочения макромолекул. Однако в обоих случаях существование Н-связи является тем достаточным условием, которое наряду с необходимостью жесткости молекулярных цепей и с определенным конформационным набором дает возможность перехода полимера в определенных температурно-концентрационных интервалах в нематическую фазу. Основные отличия связаны с кинетикой протекания этих процессов, которые резко затруднены для твердого состояния полимера по сравнению с соответствующими растворами. Только повышение температуры выше температуры стеклования приводит к возможности термотропных переходов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кудрявцев Г. И., Щетинин А. М. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна. М.: Химия, 1978, с. 79.
2. Ельяшевич Г. К., Куличихин В. Г., Куличихин С. Г., Малкин А. Я., Фихман В. Д., Френкель С. Я. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров. М.: Химия, 1980, с. 280.
3. Литовченко Г. Д., Калмыкова В. Д., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, с. 905.
4. Шаблыгин М. В., Пахомов П. М. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, с. 612.
5. Кудрявцев Г. И., Шаблыгин М. В., Худошев И. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, с. 868.
6. Калашник А. Т., Волохина А. В., Семенова А. С., Кузнецова Л. К., Папков С. П. Химич. волокна, 1977, № 4, с. 51.
7. Шаблыгин М. В., Белоусова Т. А., Никитина О. А., Бондарева Л. В., Бондаренко О. А., Волохина А. В., Токарев А. В., Кудрявцев Г. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6.
8. Цветков В. Н. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 6, с. 894.
9. Эллиот А. Инфракрасные спектры и структура полимеров. М.: Мир, 1972, с. 159.
10. Бруセンцова В. Г., Кузнецова Л. К., Сорокин В. Е., Никитина О. А., Федорова Н. П., Осипов Н. П. Химич. волокна, 1982, № 3, с. 36.
11. Ефимова С. Г., Шаблыгин М. В., Иовлева М. М., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, с. 69.

Научно-производственное  
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию  
3.XII.1980

#### EFFECT OF HYDROGEN BOND ON SELFORDERING PROCESSES IN AROMATIC POLYAMIDES UNDER THE ACTION OF TEMPERATURE

*Shablygin M. V., Nikitina O. A., Belousova T. A., Kudryavtsev G. I.*

#### Summary

It has been shown for poly-*p*-benzamide, poly-*p*-phenylene terephthalamide and polyamide benzimidazole that the hydrogen bond between amide groups affects essentially the processes of spontaneous orientational rearrangements in polymer chains. The dependence between preliminary ordering and temperature postorientation was found being most pronounced for the value of the average angle of disorientation below 30–25°. The values of activation energies of processes of orientational rearrangements were determined. Unlike the flexible polyamides for rigid polyamides the total energy of H-bonds was increased with enhancing of temperature as a result of decreasing of steric hindrances preventing the effective formation of these intermolecular bonds.