

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПОЛУЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРАХ

*Калашник А. Т., Папков С. П., Кожина Г. В.,  
Бобровницкая Н. И., Кудрявцев Г. И., Щетинин В. М.*

Полимеры с повышенной жесткостью макромолекулярных цепей (полужесткокцепные полимеры) при определенных условиях могут образовывать мезоморфные структуры [1, 2]. К этому классу принадлежит большинство термостойких полимеров, имеющих большое практическое значение, что и объясняет повышенный интерес к ним. Эти полимеры, как правило, являются неплавкими, или плавятся с разложением и поэтому перерабатываются через растворы. Степень асимметрии их макромолекул такова, что технологически приемлемые исходные концентрации растворов не достигают критических значений для перехода в анизотропное состояние. При формировании волокон или пленок происходит осаждение полимера и удаление растворителя, что приводит к повышению концентрации вплоть до чистого полимера, и такой переход в мезофазу оказывается в принципе возможным [3]. Однако по кинетическим причинам полимер остается в неравновесном аморфном состоянии или же переход его в мезофазу оказывается неполным. Для получения стабильной структуры он подвергается нагреванию, в процессе которого происходят фазовые превращения.

В настоящем сообщении рассмотрены фазовые переходы в поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксациазоле (ПОД) и полифениленбензимидазолтерефталамиде (ПБИ). Результаты экспериментов, изложенные здесь, являются продолжением работ, опубликованных нами ранее [4–7]. В этих работах отмечены трудности, которые возникают при обнаружении и идентификации мезоморфного состояния. В частности, такой косвенный метод констатации перехода в мезофазу, как линейная дилатометрия, не дает возможности избежать внешних силовых воздействий на изучаемый образец. Например, при исследовании волокон или пленок необходимо обеспечить их распрямление путем приложения определенных нагрузок или помещения в капилляр. В последнем случае трение образца о стенки капилляра вносит определенные трудно учитываемые погрешности. Во избежание этих неблагоприятных факторов в настоящей работе для изучения особенностей фазовых переходов мы применили также акустический метод, который позволяет судить о происходящих изменениях структурного (фазового) состояния по скорости распространения звука в материале.

Методика эксперимента заключалась в следующем. Из 4%-ных растворов ПОД в 98%-ной  $H_2SO_4$  и растворов ПБИ в ДМАА такой же концентрации получали пленки<sup>1</sup>. После промывки и сушки из пленок вырезали образцы в виде полосок размером 5×100 мм. Полоски помещали в ампулы, размеры которых обеспечивали свободное размещение образца, и подключали их к вакуумной системе. Образцы вакуумировали, чтобы избежать влияния окислительных процессов на фазовые превращения. После достижения вакуума 1,33 Па каждый образец нагревали при постоянной температуре в течение 15 с. Перед извлечением образца ампулу охлаждали до комнатной температуры.

Нагревание образцов ПБИ проводили в области 200–360° через каждые 10°, образцов ПОД – в области 300–460° с интервалами в 20°. Выбор границ нагревания для каждого полимера обусловливался температурами стеклования, выше которых можно наблюдать фазовые превращения. Следовательно, минимальная температура нагревания соответствовала температуре стеклования или была немного ниже ее, а максимальная температура являлась температурой начала термического распада, как в случае ПОД, или температурой, при которой прекращаются структурные преобразования, как в случае ПБИ. Критерием перехода в мезоморфное состояние служили изменения фактора среднемолекулярной ориентации  $a$  и модуля упругости  $E$ , полученные из акустических измерений при нагревании образцов в свободном состоянии в указанных выше условиях.

<sup>1</sup> Характеристическая вязкость полимеров, определенная в серной кислоте, составляла для ПОД 3,2, для ПБИ – 7,8 дL/g.

Скорость звука определяли импульсным методом при частоте 200 кГц и комнатной температуре. Расстояние (база) между излучателем и приемником составляло 69,5 мм. Время прохождения акустического импульса в образце измеряли осциллографически. Фактор ориентации рассчитывали по формуле Мозли [8]. Поскольку степень упорядоченности образца, который не подвергался нагреванию, неизвестна, величины  $a$  не являются абсолютными, а только отражают его изменение при нагревании. Положительное изменение  $a$  свидетельствует о протекании самопроизвольных процессов упорядочения полимера. Абсолютная величина прироста дает представление о степени улучшения ориентации макромолекул полимера.

На рис. 1, *a* представлены данные по изменению модуля упругости  $E$  и фактора ориентации  $a$  пленок ПОД. Температурная зависимость этих величин носит немонотонный характер. В области температур 300–340° наблюдается рост  $E$  и  $a$ , при более высокой температуре происходит их понижение. Минимум приходится на температуру 380°, и, наконец, более существенный (чем в первой области) прирост  $E$  и  $a$  наблюдается при

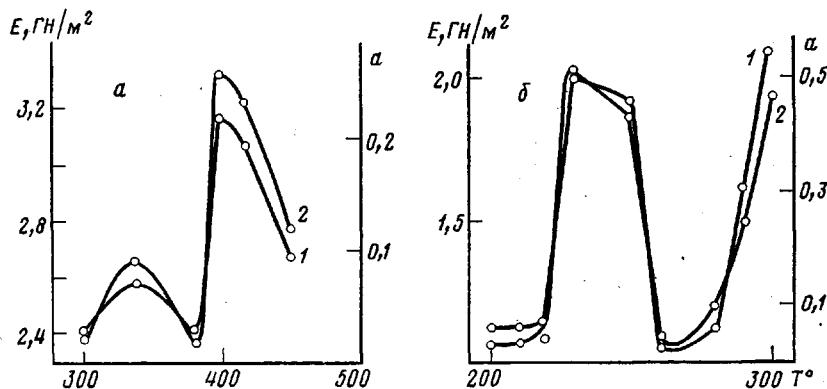


Рис. 1. Температурная зависимость модуля упругости  $E$  (1) и фактора ориентации  $a$  (2) для пленок ПОД (*a*) и ПБИ (*b*)

380–400°. При дальнейшем подъеме температуры деструкционные процессы приводят к уменьшению этих величин. Аналогичную зависимость  $E$  и  $a$  от температуры можно видеть на рис. 1, *b* для ПБИ. Различие между этими двумя полимерами заключается только в том, что в ПБИ структурные превращения протекают при более низких температурах и ярче выражены. Так, максимальный прирост  $a$  пленки ПБИ при 230° составляет 0,5; для ПОД его прирост даже в максимуме не столь существен.

Перейдем к обсуждению природы наблюдаемых структурных перестроек. Еще раз подчеркнем, что они стимулируются только температурой. Ранее подобные зависимости некоторых свойств, связанных с фазовыми переходами, были обсуждены для полиимидов [6]. Так как рост  $a$  и  $E$ , свидетельствующий об упорядочении полимера, в первой температурной зоне не сопровождается кристаллизацией, можно сделать заключение, что это упорядочение является результатом перехода полимера в жидкокристаллическое состояние с образованием нематической текстуры с преимущественным расположением макромолекул вдоль направления предварительной ориентации, но с произвольными разворотами звеньев вдоль макромолекулярной цепи, как это было показано рентгенографически в работе [5].

Следующий более существенный рост фактора ориентации, наблюдаемый при повышении температуры, обусловлен кристаллизацией полимера. Для кристаллического фазового состояния характерно более высокое значение  $a$ , чем для жидкокристаллического состояния. Соответственно более высокое значение имеет и модуль упругости, рассчитанный из акустических данных.

Как и любой переход из одного упорядоченного состояния в другое, в данном случае переход из жидкокристаллического в трехмерное кристаллическое состояние должен сопровождаться промежуточной аморфизацией полимера. Причины и следствия фазовых переходов в полужесткоцепенных полимерах по схеме жидкокристаллическая фаза — аморфное состояние — кристаллическая фаза обсуждались нами в работах [5, 7]. Существо таких фазовых переходов заключается в следующем. Термодинамическому равновесию отвечает переход в кристаллическое состояние. Но скорость перехода зависит от температуры. Она достигает максимального значения при относительно высоких температурах. Поэтому при более низких температурах может образовываться жидкокристаллическая фаза, которая энергетически более стабильна, чем исходное аморфное состояние. Этот переход от аморфного в жидкокристаллическое состояние протекает выше температуры стеклования, т. е. при появлении подвижности полимера (первый участок кривых рис. 1).

При температуре выше  $350^\circ$  для ПОД и  $280^\circ$  для ПБИ начинают появляться зародыши кристаллической фазы, более стабильной по отношению к жидкокристаллическому состоянию. Это приводит к образованию смешанной системы, в которой наряду с мезофазой существуют зародыши кристаллической фазы и участки аморфной фазы, поскольку кристаллизация происходит не непосредственно (путем прямой перестройки жидкокристаллической фазы), а через частичную аморфизацию ее.

Смешанному фазовому составу отвечает и частичная разориентация полимера, которая выражается в образовании минимума на кривой фактора ориентации  $a$  — температура. Положение этого минимума по температуре обусловлено кинетически. Но при постоянных условиях нагревания для каждого полимера минимум проявляется приблизительно при одной и той же температуре.

На рис. 1 эти минимумы, отвечающие смешанному фазовому составу, наблюдаются при  $250$  и  $380^\circ$  для ПБИ и ПОД соответственно. Далее скорости кристаллизации приближаются к максимальным, и резко возрастают как  $a$  так и  $E$ . При очень высоких температурах начинается термический распад полимера (резкое понижение  $a$  и  $E$ ). Важно отметить, что такие переходы находят свое отражение и в бимодальном характере изменения прочности волокон в зависимости от температуры обработки, как это было установлено для волокон на основе ПОД в работе [9].

Интересно сопоставить результаты акустических исследований с данными дилатометрических экспериментов. Известно, что довольно простым, но тем не менее весьма информативным методом для изучения мезофазных переходов в блочном полимере является изучение деформационного поведения образцов при нагревании. Переход в анизотропное состояние сопровождается спонтанным удлинением образца. На рис. 2 приведены деформационные кривые для ПБИ и ПОД. Процесс удлинения образцов охватывает ту же область температур, в которой происходят фазовые превращения, иллюстрируемые кривыми на рис. 1. Однако этапы фазовых превращений на кривых деформации менее ярко выражены и, как видно из рис. 2, прирост длины образцов наблюдается не только в первой температурной области, в которой собственно и осуществляется жидкокрис-

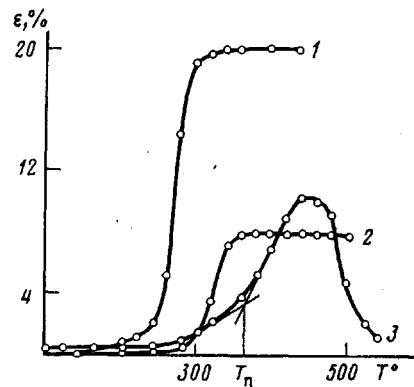


Рис. 2. Температурная зависимость свободной деформации пленок ПБИ (1, 2) и ПОД (3). Различие в деформационном поведении пленок ПБИ обусловлено разными условиями их осаждения (пленка 1 получена с применением более жесткого осадителя)

тальческий переход, но продолжается и при превращении мезофазы через аморфную в кристаллическую фазу. При этом изменяется наклон кривой, что свидетельствует об изменении скорости процесса. На кривой 3 рис. 2 проведены касательные, точку пересечения которых можно считать началом интенсивного преобразования жидкокристаллической фазы в кристаллическую. Отметим попутно, что на участке появления смешанной фазовой структуры полимера и частичной разориентации макромолекул, вызванной фазовыми перестройками, значительно увеличивается податливость системы. При приложении к образцу небольших нагрузок, не превышающих 0,1% от разрывного усилия, наблюдается своеобразное течение полимера, выражющееся в резком увеличении длины образца, как это следует из кривых на рис. 2. Подробнее этот вопрос мы рассмотрели в работе [5].

До сих пор мы обсуждали случай, когда исходный полимер (пленка, волокно) сохраняет неравновесное аморфное состояние, а дальнейшие фазовые превращения происходят при ее нагревании. Наличие неравновесного аморфного состояния в таком полимере и последующего перехода в более равновесное состояние при нагревании подтверждается и путем измерения сигнала ЭПР. В исходном аморфизованном полимере макромолекулы находятся в неупорядоченном неравновесном состоянии. Неравновесные изгибы макромолекул, обусловленные стремлением системы асимметричных частиц к минимальному объему, иногда проявляются в виде электронных эффектов и поэтому могут быть зафиксированы экспериментально. Например, в случае ПБИ неравновесные изгибы макромолекул приводят к появлению сигнала ЭПР, который при нагревании системы выше температуры стеклования исчезает благодаря переходу макромолекул в равновесное упорядоченное состояние [10].

Однако при некоторых условиях осаждения полимера из раствора первая стадия упорядочения (переход в мезоморфное состояние) реализуется уже в процессе получения волокон и пленок. Тогда следует ожидать, что на деформационных кривых будет отсутствовать тот участок, который связан с предварительным переходом аморфного полимера в мезофазу, а проявится только непосредственный переход из одного упорядоченного состояния (жидкокристаллического) в кристаллическое. Естественно, этот переход также обусловлен возникновением смешанного фазового состояния, в котором наряду с мезофазой и зародышами кристаллической фазы будут присутствовать участки аморфизованного полимера. Соответственно этому система должна показывать повышенную податливость (течение) при небольших нагрузках до завершения кристаллизации. Ясно, что при этом область заметного прироста длины будет сдвинута в сторону более высоких температур, а участок деформации, характерный для перехода в жидкокристаллическое состояние, будет отсутствовать. Например, на рис. 2 приведены кривые деформации двух образцов ПБИ, удлинение которых начинается при разных температурах. Эта интересная область структурных превращений в полужесткоцепных полимерах, определяемая условиями осаждения полимера, подлежит дальнейшему более подробному изучению.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 3.
2. Сидорович А. В., Кувшинский Е. В., Котон М. М., Адррова Н. А., Баклагина Ю. Г., Ефанова Н. В., Надеждин Ю. С. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 6, с. 1382.
3. Папков С. П. Хим. волокна, 1973, № 1, с. 3.
4. Калашник А. Т., Волохина А. В., Семенова А. С., Кузнецова Л. К., Папков С. П. Хим. волокна, 1977, № 4, с. 51.
5. Калашник А. Т., Папков С. П., Кудрявцев Г. И., Бобровницкая Н. И., Милькова Л. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2000.
6. Калашник А. Т., Папков С. П., Милькова Л. П., Бобровницкая Н. И., Довбий Е. В., Щетинин А. М., Френкель Г. Г. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 6, с. 412.
7. Калашник А. Т., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 10, с. 2302.

8. Moseley W. W. J. Appl. Polymer Sci., 1960, v. 3, № 9, p. 216.
9. Волохина А. В., Худошев И. Ф., Батикьян Б. А., Семенова А. С., Иванова Р. С., Толкачев Ю. А., Краснов Е. П. Хим. волокна, 1975, № 5, с. 14.
10. Калашник А. Г., Доббий Е. В., Милькова Л. П., Кожина Г. В., Панков С. П., Щегтинин В. М., Колот В. Н., Кудрявцев Г. И. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 2, с. 127.

Научно-производственное  
объединение «Химволокно»

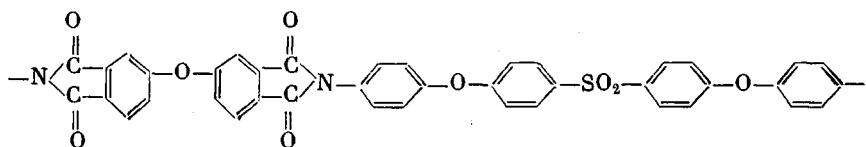
Поступила в редакцию  
3.V.1982

УДК 541.64:532.135

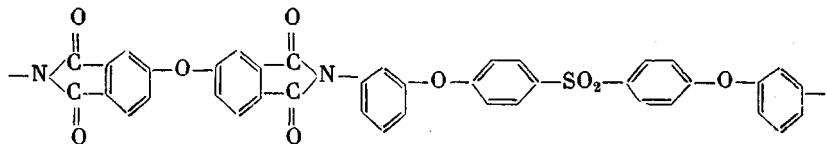
## ПРИРОДА ТЕКУЧЕСТИ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ

*Сидорович А. В., Каллистов О. В., Кудрявцев В. В.,  
Лаврентьев В. К., Светличный В. М., Силинская И. Г.,  
Александрова Е. П., Котон М. М.*

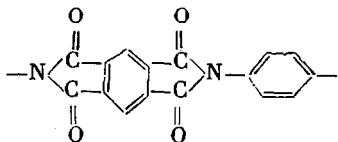
Ароматические полииимида — класс термостойких полимеров, имеющих важное значение для использования в различных отраслях техники благодаря ценному сочетанию механических, электрических и термомеханических свойств в широком интервале температур [1]. Однако все описанные ранее ароматические полииимида не обладали ярко выраженной способностью к переходу в вязкотекущее состояние, а в большинстве случаев такие переходы не наблюдались вообще. Придание вязкотекущих свойств ароматическим полииимидаам значительно расширит их применение в промышленности, облегчив переработку. В работе [2] описан синтез полимеров, полученных на основе диангидрида 3,3'-, 4,4'-тетракарбоксидифенилосида и двух различных диаминов 4,4'-бис-(4"-аминофенокси)дифенилсульфона (ДФО-СОД-*n*)



и 4,4'-бис-(3-аминофенокси)дифенилсульфона (ДФО-СОД-*m*)



Полимеры указанной структуры при сохранении высокой термостойкости, характерной для ароматических полииимида, обладают способностью к текению. Цель настоящей работы — установление природы появления текучести в этих полииимидах. Для сравнения исследовали не обладающий текучестью полифениленпиромеллитимид (ПМ-ПФ)



Изучение проводили как на форполимерах, соответствующих полiamидокислотах (ПАК), так и на конечных продуктах после имидизации. Молекулярные массы ПАК,