

© 1991 г. Т. А. Белоусова, О. И. Романко, А. Т. Кацашник,  
С. И. Бандурян, Н. П. Окромчедидзе, А. С. Семенова

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
СТРУКТУРНЫХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ  
В ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕН-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛЬНЫХ  
ВОЛОКНАХ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

ИК-спектроскопическое исследование волокон на основе поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазола, предварительно термообработанных в интервале температур от комнатной до 420°, обнаруживает экстремальное резкое увеличение преимущественно продольной ориентации при 260 и 380°, связанное с распрямлением макромолекул. Спонтанная самопроравильная продольная ориентация макромолекул интерпретирована как проявление ЖК-свойств. Переход в ЖК-состояние обеспечивает в соответствии с характером спектров волокон и температурных зависимостей спектральных параметров образование упорядоченной полимерной структуры, менее совершенной при 260° (ниже  $T_c$ ) и наиболее совершенной при 380° (выше  $T_c$ ).

Изучение термостойких волокнообразующих полимеров представляет большой интерес в связи с их широким использованием в промышленности. Одним из представителей этого класса полимеров является полиоксадиазол (ПОД). Свойства этого полимера и волокон на его основе, полученных в различных условиях, изучены рядом методов и описаны в литературе. Известно, что волокна на основе ПОД обнаруживают бимодальную зависимость прочности от температуры их обработки [1]. При температурном воздействии полимер претерпевает ряд переходов, которые связывают с фазовыми превращениями [2]. Представляет интерес исследование структурных изменений ПОД на молекулярном уровне. Метод ИК-спектроскопии обеспечивает такую возможность.

С помощью обычного и поляризованного ИК-излучений исследовали волокна на основе ПОД, полученные из растворов в серной кислоте [3], по мокрому способу, исходные и термообработанные в свободном состоянии в течение 10–30 мин в интервале температур 200–420° с последующим быстрым охлаждением. Образцы волокон укладывали на КВг-стекло по возможности в параллельный монослой. В качестве иммерсии использовали вазелиновое масло и записывали дифференциальные спектры без поляризатора и при поляризации излучения вдоль и поперек оси волокна на приборе «Спекорд М-80», компенсируя поглощение иммерсии. Ввиду сложности полной компенсации поглощения вазелинового масла рассчитывали ИК-дихроизм полос, свободных от влияния иммерсионной жидкости, по формуле:  $R=D_{\parallel}/D_{\perp}$ , где  $D_{\parallel}$ ,  $D_{\perp}$  – оптические плотности полос поглощения в максимуме при параллельно и перпендикулярно поляризованном излучении соответственно.

На рис. 1 приведены диаграммы изменения дихроизма основных полос поглощения от температуры предварительной обработки волокна. Как видно из представленных данных, температурные зависимости дихроизма полос поглощения характеризуются резкими экстремальными изменениями. Наиболее однозначно поведение π-полос поглощения: при 260 и 380° дихроизм всех полос экстремально возрастает и характеризуется максимальными значениями. Что касается σ-полос, то часть из них (1110, 965, 855  $\text{cm}^{-1}$ ) при 260 и 380° также обнаруживает максимальную ориентацию, а для других полос 1590, 1285  $\text{cm}^{-1}$  максимум ориентации наблюдается при 220 и 360°. Температуры 220 и 360° отмечены также инверсией дихроизма π-полосы 1565  $\text{cm}^{-1}$ .

Рассматривая отнесение указанных выше полос поглощения следует отметить, что полосы 1565, 1590  $\text{cm}^{-1}$  связаны с колебаниями связей C=C,

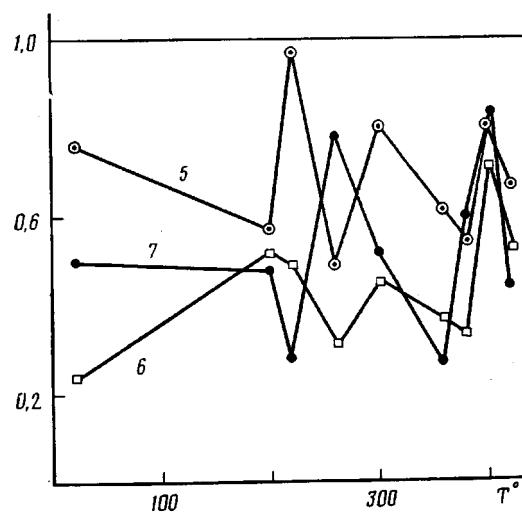
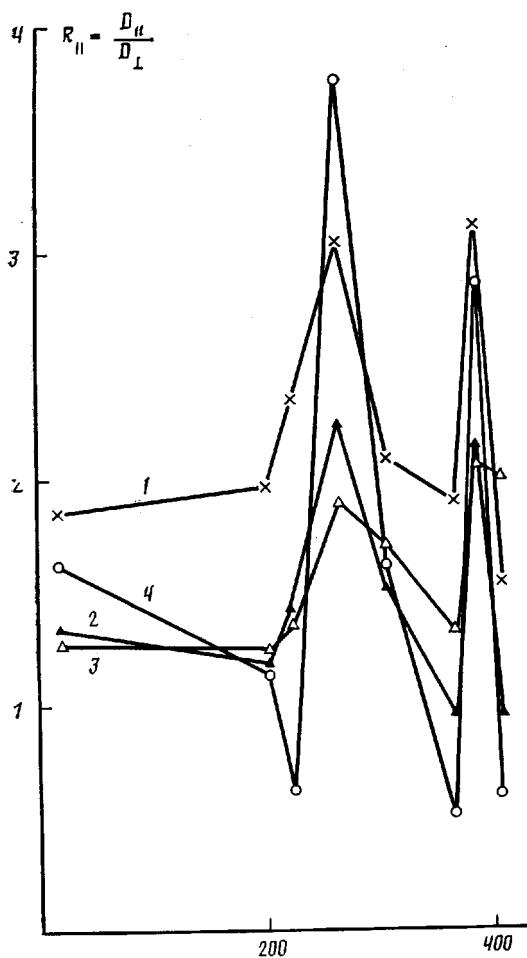


Рис. 1. Зависимость ИК-дихроизма основных  $\pi$ - (1-4) и  $\sigma$ - (5-7) полос поглощения в спектрах ПОД-волокон от температуры их предварительной обработки: 1020 (1), 1080 (2); 1270 (3); 1565 (4); 965 (5); 1110 (6) и 1590  $\text{cm}^{-1}$  (7)

$C=N$  [4, 5], хорошо разрешены, являются сильными и почти равными по интенсивности. Полоса поглощения  $1285\text{ cm}^{-1}$  наиболее вероятно обусловлена колебаниями связей  $C-O$ , а полоса  $855\text{ cm}^{-1}$  – деформационными колебаниями  $CH$  бензольного кольца с  $n$ -замещением. Отнесение остальных полос поглощения  $965$ ,  $1020$  и  $1080\text{ cm}^{-1}$  менее определено. В этой области могут проявляться колебания  $C-C$ ,  $C-O$  и  $C-O-C$ , т. е. эта область обусловлена преимущественно скелетными колебаниями цепи.

Резкие изменения дихроизма полос поглощения в спектрах волокон, термообработанных в свободном состоянии, и кооперативный характер этих изменений, очевидно, обусловлены структурными преобразованиями в полимере при термообработке. Полученные данные свидетельствуют по меньшей мере о четырех структурных переходах ПОД при повышении температуры его обработки от  $200$  до  $420^\circ$  в соответствии с резко выраженным дискретным характером изменений спектральных характеристик. На основании приведенных данных можно предположить, что структурные переходы в процессе термообработки, описываемые одинаковым поведением полос поглощения, идентичны по своей природе, но глубина превращений и характеры образующихся при этом надмолекулярных структур, по-видимому, существенно различны. О различном уровне межмолекулярного взаимодействия в ПОД свидетельствуют, в частности, некоторые соответственные изменения характера полос поглощения в спектрах волокон по мере повышения температуры их обработки.

В связи с тем что на основании полученных экспериментальных данных по изучению ИК-дихроизма ПОД-волокон невозможно однозначно определить геометрию молекулы ПОД, для идентификации природы наблюдаемых структурных переходов обратимся к литературным данным. Известно, что ПОД легко кристаллизуется. Исходное волокно аморфной структуры уже на стадии пластификационной вытяжки начинает кристаллизоваться. Однако интенсивная кристаллизация наблюдается выше  $380^\circ$  [1] или при действии 72%-ной серной кислоты с образованием кристаллосольватов [6].

Известны две кристаллические модификации ПОД: низкотемпературная  $\beta$  и высокотемпературная  $\alpha$ , причем возможен переход из  $\beta$ - в  $\alpha$ -форму [7]. Таким образом, на основании анализа литературных данных и в соответствии с полученными данными по экстремальному возрастанию ориентации на температурной зависимости дихроизма большинства полос поглощения (рис. 1), а также по качественно хорошо разрешенным спектрам волокна переход при  $380^\circ$  наиболее однозначно следует отнести к кристаллизации. В пользу такой интерпретации свидетельствуют также результаты расчетов относительной оптической плотности в максимуме основных полос поглощения в спектрах исходного и термообработанных волокон, записанных без поляризатора, которые в виде диаграммы представлены на рис. 2. В качестве внутреннего стандарта выбрана полоса  $855\text{ cm}^{-1}$ , в наименьшей степени подверженная изменениям. Как видно, экстремальное увеличение относительной оптической плотности почти всех полос поглощения в спектре волокна, обработанного при  $380^\circ$ , свидетельствует о структурном переходе в полимере при этой температуре, обусловленном кристаллизацией. Аналогично, принимая во внимание идентичность температурных изменений дихроизма полос поглощения, а также данные по изменению оптической плотности полос поглощения, представленные на рис. 2, следует констатировать упорядочение и при  $260^\circ$ . Этот переход также сопровождается резким увеличением ориентации, оцениваемой по изменению дихроизма большинства полос поглощения и экстремальному возрастанию их относительной оптической плотности в максимуме.

Спектр волокна, термообработанного как при  $260$ , так и  $380^\circ$ , отличается хорошо разрешенными интенсивными, узкими полосами поглощения. Однако некоторые различия между этими спектрами по степени разрешения полос, соотношению интенсивностей некоторых из них и величине эк-

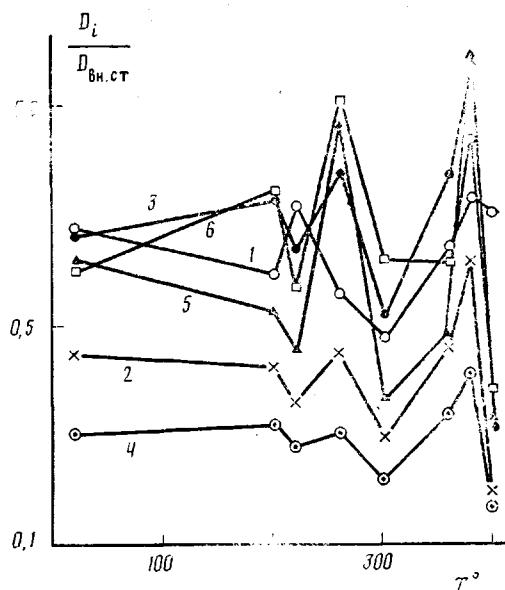


Рис. 2. Зависимость относительной оптической плотности основных полос поглощения в спектрах ПОД-волокон от температуры их предварительной обработки: 965 (1), 1020 (2), 1080 (3), 1270 (4), 1565 (5) и  $1590 \text{ см}^{-1}$  (6)

стремального возрастания относительной оптической плотности полос, более низкой при  $260^\circ$  по сравнению с  $380^\circ$ , дают основание считать, что глубина упорядочения и характеры образующихся соответственно указанным температурам обработки структур различаются. Поскольку до  $260^\circ$  трудно предположить полное расстекловывание ПОД (температура стеклования ПОД  $T_c = 350 - 370^\circ$  [1]), образующаяся при этом надмолекулярная структура, по-видимому, не является совершенной, трехмерной. Не исключено, что при этом образуется низкотемпературная  $\beta$ -модификация с двумерным слоевым порядком [7].

Таким образом, в кристаллическом (упорядоченном) состоянии полимер характеризуется сильной продольной ориентацией, обусловленной, очевидно, высокой степенью асимметрии макромолекул. Поскольку прогрев волокна осуществлялся в свободном состоянии, эти факты могут быть связаны с самопроизвольным распрямлением полимерной цепи или фрагмента цепи, что по-видимому, в соответствии с жесткоцепной природой полимера является термодинамически наиболее выгодным его состоянием. В пользу распрямления молекулярных цепей ПОД в процессе обработки волокна как при  $260$ , так и  $380^\circ$ , косвенно свидетельствует также сильное рассеяние в средней области спектров волокон, обработанных только при этих температурах, в параллельно поляризованном излучении. Этот факт, по-видимому, является следствием существенной разницы между показателями преломления вдоль и поперек оси волокна, обусловленной значительным различием ориентации в этих двух направлениях [8].

В соответствии со строением элементарного звена макромолекулы ПОД более высокая асимметрия цепи может быть реализована изменением ее конформации, увеличивающим цепь сопряжения, например, в результате образования *транс-транс*-изомеров, которые по данным работы [9], более вытянутые по сравнению с *цис-транс*-изомерами. Энергетически конформационный переход обеспечивается, по-видимому, положительным мостиковым эффектом, возникновение которого предопределется строением макромолекулярной цепи, в которой в качестве мостикового звена между фениленовыми кольцами выступают гетероатомы оксадиазольного цикла,

обладающие неподеленной электронной парой и усиливающие передачу электронных влияний [10]. Можно предположить, что при  $260^\circ$  обеспечивается подвижность коротких сегментов цепи, содержащих лишь единицы атомов, по-видимому, в наименее упорядоченных, аморфных областях полимера. При этом вследствие самопроизвольного *транс-транс*-перехода цепь сопряжения увеличивается лишь фрагментарно. При  $380^\circ$ , по всей видимости, энергия оказывается достаточной для обеспечения подвижности молекулярной цепи, содержащей десятки атомов. Протяженность цепи сопряжения в соответствии со стремлением ее к термодинамически наиболее выгодному распрямленному равновесному состоянию увеличивается. По данным рентгеноструктурного анализа [8], период вдоль цепи кристаллитов возрастает с  $14,1 \text{ \AA}$  при  $260$  до  $14,6 \text{ \AA}$  при  $380^\circ$ . Согласно данным работы [2], о распрямлении макромолекул ПОД при температурном воздействии можно судить по самопроизвольному увеличению длины волокна в процессе его нагревания в свободном состоянии в интервале температур  $220$ – $400^\circ$ .

Поскольку резкое самопроизвольное изменение ориентации является каноническим критерием идентификации ЖК-состояния, наблюдаемые нами эффекты сильной продольной ориентации и распрямления макромолекул свидетельствуют о том, что процессам кристаллизации ПОД при  $260$  и  $380^\circ$  предшествует ЖК-упорядочение. Предпосылками проявления термотропного механизма образования ЖК-порядка являются: неравновесное состояние полимера, которое реализуется, как правило, при его быстром осаждении в момент формования волокна из раствора [11], а на молекулярном уровне – полужесткоцепная природа макромолекул ПОД, обеспечивающая возможность вращения атомных групп в макромолекуле с последующим ожесточением ее за счет увеличения цепи сопряжения в результате конформационного перехода.

В соответствии с полученными данными кристаллизации ПОД при  $380^\circ$  и упорядочение, наблюдаемое при  $260^\circ$ , становятся возможными в условиях эксперимента в результате предварительно протекающих процессов ЖК-перехода, более глубокого и полного при температуре, близкой к  $380^\circ$ , и локального при  $260^\circ$ .

Неравновесное состояние предопределяет, по всей видимости, и структурные переходы, констатируемые по экстремальному увеличению ориентации  $\sigma$ -полос  $1590$  и  $1285 \text{ cm}^{-1}$  и инверсии дихроизма полосы  $1565 \text{ cm}^{-1}$  при  $220$  и  $360^\circ$ , которые являются, по-видимому, конформационными.

При температурах обработки волокна выше  $380^\circ$  характер приведенных на рис. 1 и 2 зависимостей повторяется. Однако существенные качественные изменения спектров полимера, термообработанного выше  $380^\circ$ , дают основание предполагать, что наряду со структурными изменениями происходят и химические превращения полимера. В связи с этим интерпретация спектров волокон, обработанных в этой температурной области, усложняется.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волохина А. В., Худошев И. О., Батикьян Б. А., Семенова А. С., Толкачев Ю. А., Краснов Е. П. // Хим. волокна. 1975. № 5. С. 14.
2. Калашник А. Т., Папков С. П., Кожина Г. В., Бобровницкая Н. И., Кудрявцев Г. И., Щетинин В. М. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 8. С. 561.
3. Окромчебидзе Н. П., Раскина А. Б., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И. А. с. 163514 СССР. // Б. И. 1976. № 45. С. 225.
4. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М., 1957. С. 319.
5. Применение спектроскопии в химии/Под ред. Веста В. М., 1959. 658 с.
6. Попик Н. И., Никитина О. А., Шаблыгин М. В., Ефимова С. Г., Семенова А. С., Пожалкин Н. С. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 668.
7. Милькова Л. П., Романов В. В., Пожалкин Н. С., Крученин Н. П., Куличихин В. Г., Шаблыгин М. В. // Хим. волокна. 1986. № 3. С. 32.
8. Збинден Р. // Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М., 1966. С. 264.
9. Попик Н. И., Шаблыгин М. В., Вилков Л. В., Семенова А. С., Кравченко Т. В. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 1. С. 38.

10. Швайка О. П., Корженевская Н. Г. // Структура органических солей, реакционная способность и механизмы реакций. Киев, 1988. С. 150.  
 11. Папков С. П. // Хим. волокна. 1977. № 3. С. 7.

Научно-производственное  
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию  
16.10.90

УДК 541.64:539.2

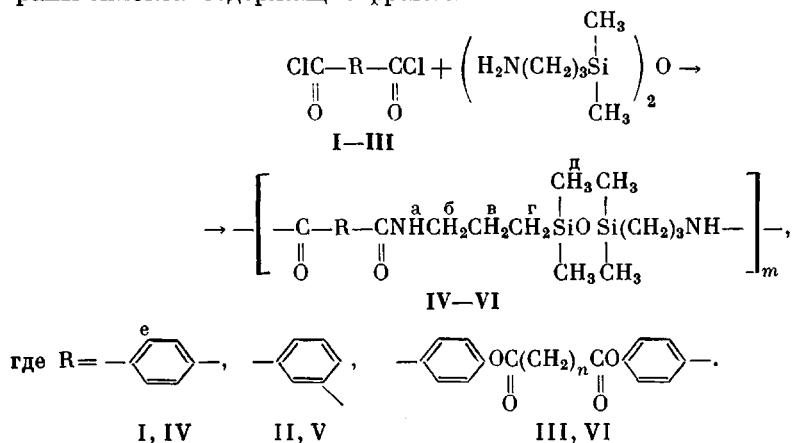
© 1991 г. В. В. Зуев, С. С. Скороходов

## СИЛОКСАНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИЭФИРОАМИДЫ КАК ПРИМЕР НОВОГО КЛАССА ТЕРМОТРОПНЫХ МЕЗОМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Синтезированы новые алкиленароматические ЖК-полиамиды, содержащие силоксановые фрагменты и не имеющие мезогенного фрагмента в традиционном понимании.

Открытие мезоморфных полимеров [1], мезофаза которых образуется и является устойчивой благодаря наличию пространственной сетки межцепных водородных связей, ставит задачу выявления структурных факторов, определяющих способность полимеров к образованию такого рода мезофаз. Первооткрыватель подобных систем Арони полагал, что критически важным является геометрическое положение в полимере групп, способных к образованию водородных связей. В частности, им было показано, что в арилсодержащих найлонах нарушение регулярности строения вследствие образования статистических сополимеров, появление заместителей в метиленовых фрагментах, а также изгибы в ариленовых фрагментах (например, при использовании в качестве сомономера метилен- или этилен-бис-(анилина)) приводят к отсутствию мезоморфизма [1]. Возникает вопрос, насколько строги эти ограничения?

Ранее нами было показано, что при наличии в полимере иных центров образования водородных связей, кроме амидных групп, возможно проявление мезоморфизма в полимерах с изгибом в ариленовых фрагментах [2]. Цель настоящей работы — синтез мезоморфных полимеров, в развязке которых содержатся заместители. В качестве таких развязок нами были выбраны силоксансодержащие фрагменты



Дихлорангидрид III синтезировали по известной методике [3]. Дихлорангидриды I и II и бис-аминопропилтетрасилоксан получали от Союзреак-