

УДК 541.64

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПОЛИОКСАДИАЗОЛЕ

О.И. Романко

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация
e-mail: olrom49@yandex.ru

Физико-химическими методами исследованы особенности фазовых превращений в полужесткоцепном (поли-пара-фенилен-оксадиазоле) полимере (ПОД). Установлены температурные интервалы фазовых превращений в зависимости от строения макромолекулярной цепи полимера, а также возможность проявления двух типов кристаллической структуры. Рассмотрены особенности протекания конкурирующих фазовых превращений и деструкции ПОД различного состава, рассчитаны значения термодинамических параметров этих процессов.

Ключевые слова: полимер, термостойкость, термический анализ, термомеханический анализ, рентгеноструктурный анализ, фазовый переход, полиоксадиазол, оксалон, арсенол.

PHASE TRANSFORMATION CHARACTERISTICS IN POLYOXADIAZOLE

O.I. Romanko

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation
e-mail: olrom49@yandex.ru

The article presents the research into the phase transformation characteristics in the semirigid polymer (poly-para-phenilen-oxadiazol (POD)) which are analyzed by using some physical-chemical methods. It discusses the determined temperature intervals during the phase transformation due to the polymer macromolecular chain structure. The possible manifestation of the crystal structure in its two types is considered. Competing phase transformation characteristics as well as different POD destruction processes are analyzed. Values of the thermodynamic parameters of these processes were calculated.

Keywords: polymer, thermostability, thermal analysis, thermomechanical analysis, X-rays analysis, phase transformation, polyoxadiazol, oxalon, arsenol.

Введение. Изучение процессов, происходящих в полимерных материалах при изменении температуры, — важная составляющая научных исследований. В особой мере это относится к полимерам с повышенной жесткостью макромолекулярных цепей (их называют полужесткоцепными полимерами), которые имеют большое практическое значение в качестве термостойких материалов [1, 2], не теряющих своих физических и химических свойств до высоких температур (более 350 °С). Термостойкие полимеры при особых условиях могут образовывать структуры различного типа, они являются неплавкими или

плавятся с разложением, поэтому их перерабатывают через растворы (например, в волокнистые или нетканые материалы для изготовления спецодежды) [3].

Постановка задачи. Цель работы — исследование особенностей и углубление знаний о фазовых превращениях полимеров подобного типа на примере поли-пара-фенилен-1,3,4-оксадиазол (ПОД). Задача работы — анализ экспериментальных данных физико-химических исследований, изучение фазовых процессов, происходящих в полимере сложной структуры при изменении температурных полей.

Свойство термостойкости возможно для полимеров при наличии в цепи гетероцепных фрагментов, ароматических колец и гетероциклов. К этому классу относится ПОД, химическое строение и основные физико-механические характеристики которого приведены ниже [4]:

	$-[-C-O-C-C_6H_6-]_n$
Строение элементарного звена	$\begin{array}{c} \quad \\ N-N \end{array}$
Прочность при разрыве, г/денье (23 °С).....	4,1... 8,0
Относительное удлинение при разрыве, % (23 °С)	9,7... 10,0
Термостойкость, °С	350... 450

Методы исследования и объекты. Исследования проводились с помощью термического анализа на приборе дериватограф (фирма “МОМ”, Венгрия), массы образцов составляли 100 мг, скорость нагрева 2... 20 К/мин. Отдельные эксперименты проведены без доступа воздуха с использованием прибора ДТА-500 (фирма “Тереус”, Германия), масса образцов составляла 25 мг, скорость нагрева та же. Структурные исследования выполнялись методом дифракции рентгеновских лучей на $CuK\alpha$ -излучении, меридиональную и экваториальную дифракции записывали на дифрактометре ДРОН-2,0 со сцинтилляционным счетчиком (во ВНИИПВ). ПОД исследовался в виде гомополимера, в цепи которого только звенья терефталевой кислоты (ТФК), и сополимеров с изофталевой кислотой (ИФК) в различном соотношении. Из 5 %-ных растворов ПОД в 98 %-ной серной кислоте получали пленки осаждением в дистиллированную воду (характеристическая вязкость 3,2 дл/г). Волокна были получены во ВНИИПВ по методикам, изложенным в работе [5].

Обсуждение результатов. Для приблизительной оценки жесткости макромолекул ПОД было использовано уравнение Притыкина и Аскадского путем расчета параметра S (числа повторяющихся звеньев в сегменте макромолекулы) [6]: $S = \sum_i \Delta E_i^s / \sum_i \Delta E_i$, где $\sum_i \Delta E_i^s$ — сумма эффективной энергии когезии сегментов; $\sum_i \Delta E_i$ — сумма эффективных мольных энергий когезии.

Расчетные значения параметра S для ПОД различного состава приведены ниже:

ПОД:	
на основе гомо-ТФК	182
сополимер ТФК:ИФК = 70 : 30	163
сополимер ТФК:ИФК = 50 : 50	148
гомополимер ИФК	106

Сочетание в цепи различного числа звеньев ТФК и ИФК дает возможность изменять параметр гибкости, вследствие чего повышается вероятность проявления различных типов структурных перестроек, которые по кинетическим причинам были “заморожены” в неравновесном состоянии при получении блочного полимера. Степень асимметрии макромолекул ПОД и (соответственно, жесткость) достаточно

высока ввиду наличия фенильных колец и оксадиазольных циклов, причем наличие в цепи фрагментов ИФК уменьшает жесткость макромолекулярной цепи.

Для создания стабильной структуры полимер подвергается нагреву (термической обработке), в процессе которого происходят многочисленные фазовые превращения в зависимости от вида и жесткости полимера [7]. В принципе для ПОД как для полужесткоцепного полимера этот процесс либо не реализуется, либо реализуется частично при формировании волокна из раствора в результате преждевременного стеклования полимера [8]. Этот процесс может осуществиться только при достижении области β -релаксационного перехода.

Экспериментальные кривые ДТА пленки и волокон ПОД различного состава приведены на рис. 1. Анализируя поведение кривых ДТА, можно отметить следующее: в аморфном полимере (пленка) последовательно за β -процессом проявляется обширный

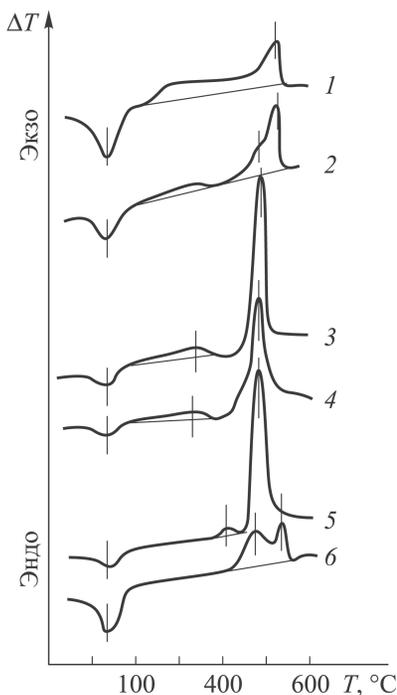
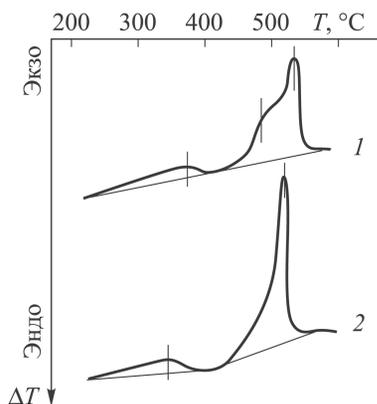


Рис. 1. Экспериментальные кривые ДТА пленки и волокон ПОД различного состава в вакууме:

1 — волокно на основе гомо-ТФК; 2 — пленка на основе гомо-ТФК; 3 — волокно на основе сополимера ТФК:ИФК = 70:30; 4 — волокно на основе сополимера ТФК:ИФК = 50:50; 5 — волокно на основе гомо-ИФК; 6 — механическая смесь волокон ТФК:ИФК = 70:30

Рис. 2. Кривые ДТА термически обработанного (1) и свежесформованного (2) волокон на основе гомо-ТФК



экзотермический эффект, охватывающий довольно широкий диапазон значений температур (280...380 °С), где по кривым ДТА можно интерпретировать структурное превращение. При ориентировании полимера (кривая 2) этот процесс менее заметен. Сополимер ТФК:ИФК = 70 : 30 гораздо менее способен к кристаллизации (кривая 3), у сополимера ТФК : ИФК = 50 : 50 отчетливо проявляется раздвоение экзотермического эффекта. На кривой ДТА механической смеси полимеров в соотношении ТФК : ИФК = 70 : 30 это явление особенно сильно (кривая б). Следует отметить, что для всех образцов в пределах указанного температурного интервала не было установлено изменения массы согласно кривым термогравиметрии [9].

Проявление экзотермического плеча кристаллизации на кривых ДТА сополимера возможно только для волокон, прошедших стадию термовытягивания (рис. 2), что свидетельствует о благоприятном протекании процесса термической обработки даже для слабо кристаллизующихся полимеров. Изучение волокон с различной степенью ориентации макромолекул (или нагрев с дополнительной ориентацией) показало, что характер протекания процессов изменяется. Волокна, не подвергавшиеся термической обработке, могут либо совсем не проявлять тепловой эффект кристаллизации (сополимер ТФК : ИФК = 70 : 30), либо в небольшой степени (исходное гомо-ТФК), тогда как волокна, прошедшие стадию термовытягивания, в том и другом случае способны к кристаллизации. Тепловой эффект, сопровождающий переход в другое структурное образование при условии предварительного ориентирования волокон, либо существенно уменьшается, либо совсем исчезает (кривая 2, см. рис. 2). Поскольку эти превращения могут частично завершиться в процессе ориентации полимера при технологическом процессе получения волокон, при повторном нагреве готовых волокон данный эффект не обнаруживается. Согласно экспериментам, было высказано следующее предположение: раздвоение экзотермических эффектов связано с преобразованием упорядоченных структур полимера.

С применением подхода графического разделения накладывающихся экзотермических эффектов были рассчитаны значения энтальпии кристаллизации полимера на основе гомо-ТФК в виде волокна и пленки как исходных образцов, так и образцов после отжига [10]:

Энтальпия ΔH кристаллизации/деструкции, кДж/кг

ПОД на основе ТФК:	
пленка	60/146
свежесформованное волокно	150/110
термообработанное волокно (300 °С)	145/110
термообработанное волокно (500 °С)	160/100
ПОД на основе сополимера ТФК: ИФК = 70 : 30:	
пленка	-/90
свежесформованное волокно	-/240
термообработанное волокно (300 °С)	120/225
термообработанное волокно (500 °С)	165/180
ПОД на основе гомо-ТФК (после отжига):	
3 ч при температуре 450 °С	120/50
5 мин при температуре 485 °С	165/120

Согласно приведенным данным, ориентирование материала влияет как на тепловые эффекты кристаллизации, увеличиваясь при переходе от пленки к волокнам, так и на снижении тепловых эффектов процессов деструкции ориентированных образцов по отношению к пленке. Способность ПОД к последующей кристаллизации увеличивается в процессе получения волокон, особенно при термовытягивании полимера при различной температуре.

Для выяснения природы описываемых экзотермических процессов в дополнение к ДТА-исследованиям использовался метод дифракции рентгеновских лучей в области больших углов. Проведение рентгеноструктурного анализа ПОД-волокон подтверждает наличие особенностей прохождения такого процесса упорядочения. Меридиональные дифрактометрические кривые при значениях угла $2\Theta = 40^\circ \dots 57^\circ$ образцов ПОД-волокон на основе гомо-ТФК, нагретого в ячейке прибора при различной температуре, приведены на рис. 3. На дифрактограмме непрогретого волокна (кривая 1) можно видеть размытые максимумы при значениях $2\Theta = 45, 49,4$ и $53,3^\circ$. Дифракционные максимумы при значениях угла $49,4$ и $53,3^\circ$ могут относиться к двум структурным модификациям полимера: менее завершенной (низкотемпературной) и более упорядоченной (высокотемпературной). Таким образом, соотношение между этими максимумами характеризует степень перехода полимера в соответствующую структуру. Нагрев

полимера до температуры 330 °С приводит к разрушению низкотемпературной модификации, при этом высокотемпературная модификация, частично присутствующая в исходном полимере (максимум $2\Theta = 49,4^\circ$), еще не образуется. Эти процессы могут свидетельствовать о нарушении порядка вдоль осей макромолекул, когда боковой порядок также не улучшается, то можно утверждать об аморфизации полимера.

Кристаллизация ориентированного полимера в высокотемпературной модификации начинается лишь при температуре более 400 °С (кривая 4, см. рис. 3).

По мере повышения температуры интенсивность максимума в области $2\Theta = 49,4^\circ$ возрастает, а максимум в области $2\Theta = 53,3^\circ$ исчезает. Дальнейшее возрастание температуры замедляет процесс кристаллизации, при температуре более 480 °С процесс приостанавливается вследствие интенсивного разложения полимера, о чем свидетельствует снижение интенсивности рефлекса на дифрактограммах (кривая 6). При кратковременном нагреве полимера в виде волокна до температуры 500 °С кристаллическая структура полимерного волокна сохраняется, несмотря на то, что при этой температуре полимер по данным термогравиметрии теряет 30 % массы и меняет цвет (чернеет).

Анализ совместных экспериментальных данных показал, что до температуры 380 °С ПОД не кристаллизуется. При температуре более 400 °С аморфный полимер при медленном нагреве может кристаллизоваться в высокотемпературной модификации. При быстром нагреве могут образоваться два типа модификации [11], что согласно кривым ДТА иллюстрируется раздвоением экзотермических эффектов (см. рис. 1). Отжиг образцов при высоких значениях температуры дает возможность формирования высокотемпературной модификации.

Обзор и анализ кривых ДТА в сочетании с результатами рентгеновского анализа показал, что преобразование структуры ПОД различного состава и способов получения протекает в широком высокотемпературном интервале, где при температуре более 400 °С интенсивные процессы сшивания и термической деструкции макромолекул конкурируют с фазовыми превращениями. Образование “мостичных” связей между макромолекулами тормозит и сглаживает процесс кристаллизации, делая сегменты макромолекулярных цепей ПОД неподвижными. Кроме того, проведенные исследования свидетельствуют

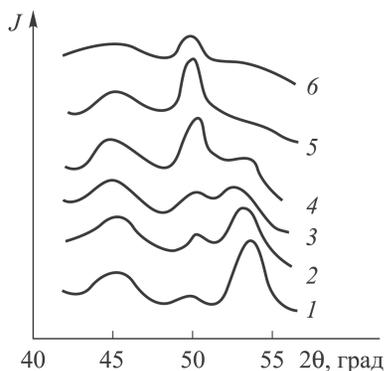


Рис. 3. Меридиональные дифрактометрические кривые ПОД-волокон, нагретых в вакууме при температуре 20 (1), 200 (2), 330 (3), 440 (4), 480 (5) и 500 (6) °С

о значительном влиянии на структурные превращения ПОД степени предварительной ориентации макромолекул, которая отсутствует у пленки и задается в процессе получения волокон различного состава. Это выражается в увеличении интенсивности экзотермических процессов кристаллизации у текстурированных систем (волокна) по сравнению с интенсивностью таких процессов у неструктурированных пленок. Расчет значений параметров совершенства образующихся кристаллитов ПОД возможен в дальнейших исследованиях.

Заключение. Экспериментальными физико-химическими методами исследованы фазовые переходы в полужесткоцепном ПОД различного состава и структуры. Определено значение параметра жесткости его макромолекулярных цепей для гомополимера на основе ТФК, сополимеров ТФК и ИФК. Термический анализ образцов ПОД выявил два экзотермических эффекта структурных превращений в широком диапазоне значений температуры. Рентгеновская дифракция в больших углах подтвердила температурные диапазоны фазовых переходов полимера. Рассчитаны значения параметров тепловых эффектов конкурирующих процессов кристаллизации и деструкции ПОД.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дресвянина Е.Н.* Влияние эксплуатационных воздействий на свойства высоко-термостойких полиоксадиазольных нитей арселон, арселон-С: Автореф. дисс. . . . канд. техн. наук. 05.19.01. СПб., 2008. 16 с.
2. *Берикетов А.С.* Компьютерная технология конструирования химической структуры и прогнозирование свойств термостойких полимеров: Автореф. дисс. . . . д-ра хим. наук 02.00.06. Нальчик, 2000. 47 с.
3. *Высокотемпературные ПОД-волокна и нити арселон, арселон-С: свойства и применение* // Дизайн. Материалы. Технологии. 2008. № 1. С. 53.
4. *Бюллер К.-У.* Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984. 1056 с.
5. *Волохина А.В.* Модифицированные термостойкие волокна. Обзор ВНИИПВ // Химические волокна. 2003. № 4. С. 49.
6. *Притыкин Л.М., Аскадский А.А., Гальперн Е.Г., Коршак В.В.* О возможности оценки термодинамической гибкости макромолекул по энергии когезии их сегментов // Высокомолекулярные соединения. 1985. А27. № 1. С. 24.
7. *Перепечкин К.Е., Дресвянина Е.Н., Пакивер Э.А.* Термические характеристики высокопрочных и термостойких ароматических нитей // Химические волокна. 2008. № 3. С. 72.
8. *Перепечкин К.Е., Макарова Р.А., Дресвянина Е.Н., Трусов Д.Ю.* Высокотемпературные ПОД-волокна и нити арселон: принципы получения, свойства и применение. Аналитический обзор // Химические волокна. 2004. № 5. С. 8.
9. *Романко О.И.* Расчет основных кинетических параметров процесса релаксации полимеров // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2004. № 2 (13). С. 121.
10. *Романко О.И.* Количественный термический анализ полимерных систем // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2001. № 2 (7). С. 107.
11. *Папков С.П., Калашиник А.Т.* Механизмы и кинетика фазовых переходов в жесткоцепных полимерах // Высокомолекулярные соединения. 1984. 26А. № 11. С. 2043.

REFERENCES

- [1] Dresvyanina E.N. Vliyanie ekspluatatsionnykh vozdeystviy na svoystva vysokotermostoykikh polioksadiazol'nykh nitey arselon, arselon-S [Influence of Operational Impacts on the Properties of Highly Thermostable Arselon Polyoxadiazole Filaments, Arselon-C]. Avtoref. diss. kand. tekhn. nauk [Cand. tehn. sci. diss. abstr.]. SPb., 2008. 16 p.
- [2] Beriketov A.S. Komp'yuternaya tekhnologiya konstruirovaniya khimicheskoy struktury i prognozirovaniye svoystv termostoykikh polimerov [Computer Aided Technology for Designing Chemical Structure and Prediction of Heat-Resistant Polymer Properties]. Avtoreferat diss. doct. tekhn. nauk [Dr. tehn. sci. diss. abstr.]. Nal'chik, 2000. 47 p.
- [3] High-Temperature Polyoxadiazole Fibers and Arselon Yarns, Arselon-C: Properties and Applications. *Dizayn. Materialy. Tekhnologii* [Design. Materials. Technology], 2008, no. 1, p. 53 (in Russ.).
- [4] Byuller K.-U. Russ. ed.: Teplo- i termostoykie polimery [Heat-Resistant and High-Temperature Polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1984. 1056 p.
- [5] Volokhina A.V. Modified Heat-Resistant Fibers. Review of VNIIPV. *Khimicheskie volokna* [Fibre Chemistry], 2003, no. 4, p. 49 (in Russ.).
- [6] Pritykin L.M., Askadskiy A.A., Gal'pern E.G., Korshak V.V. On the Possibility of Assessing the Thermodynamic Flexibility of Macromolecules by the Cohesive Energy of Their Segments. *Vysoko-molekulyarnye soedineniya* [Polym. Sci., Ser. A], 1985, A27, no. 1, p. 24 (in Russ.).
- [7] Perepechkin K.E., Dresvyanina E.N., Pakshver E.A. Thermal Characteristics of High Strength and Heat Resistant Aromatic Filaments. *Khimicheskie volokna* [Fibre Chemistry], 2008, no. 3, p. 72 (in Russ.).
- [8] Perepechkin K.E., Makarova R.A., Dresvyanina E.N., Trusov D.Yu. High-Temperature Polyoxadiazole Fibers and Arselon Yarns: Production Principles, Properties and Application. Analytical Review. *Khimicheskie volokna* [Fibre Chemistry], 2004, no. 5, p. 8 (in Russ.).
- [9] Romanko O.I. Computation of Main Kinetic Parameters of Polymer Relaxation. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2004, no. 2, p. 121 (in Russ.).
- [10] Romanko O.I. Quantitative Thermal Analysis of Polymeric Systems. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2001, no. 2, p. 107 (in Russ.).
- [11] Papkov S.P., Kalashnik A.T. Mechanisms and Kinetics of Phase Transitions in Hard Domain Polymers. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [Polym. Sci., Ser. A], 1984, 26A, no. 11, p. 2043 (in Russ.).

Статья поступила в редакцию 10.06.2014

Романко Ольга Ильинична — канд. хим. наук, доцент кафедры “Химия” МГТУ им. Н.Э. Бауман. Автор более 80 научных работ в области термического анализа полимерных систем, исследования физико-химических характеристик жидкокристаллических полимеров.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

Romanko O.I. — Cand. Sci. (Chem.), assoc. professor of “Chemistry” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 80 publications in the field of thermal analysis of polymeric systems, study of physicochemical characteristics of liquid-crystal polymers.

Bauman Moscow State Technical University, 2-ya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation.

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Романко О.И. Об особенностях фазовых превращений в полиоксадиазоле // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2015. № 3. С. 120–128.

Please cite this article in English as:

Romanko O.I. Phase transformation characteristics in polyoxadiazole. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2015, no. 3, pp. 120–128.

Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана

Сдано в набор 15.04.2015

Подписано в печать 25.05.2015

Формат 70 × 108/16

Усл.-печ. л. 11,2

Уч.-изд. л. 11,98

Заказ

Отпечатано в типографии МГТУ им. Н.Э. Баумана