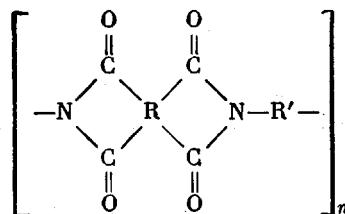


УДК 678.675:539.21

**О СВЯЗИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИИМИДОВ
С ИХ СТРОЕНИЕМ**

*A. П. Рудаков, М. И. Бессонов, Ш. Туйчиев,
М. М. Котон, Ф. С. Флоринский, Б. М. Гинзбург,
С. Я. Френкель*

Ароматические полиииды — гетероциклоценные полимеры строения



содержат в радикалах R и R' ароматические ядра. Последние могут быть одиночными, конденсированными или разделенными группировками типа —O—, —S—, —SO₂—, —CH₂— и т. д.

Полиииды обладают высокой термостойкостью и весьма разнообразны по физическим свойствам. В работах [1—3] предлагалось классифицировать полиииды по строению. За основной признак было принято наличие и расположение относительно имидных циклов указанных выше группировок, которые разрывают цепь сопряжения и играют роль внутренних «шарниров», допускающих возможность взаимного вращения соседних жестких элементов цепи. Полиииды делятся на четыре группы. Полимеры группы А не содержат в повторяющемся звене шарниров, группы Б и В — содержат их только в R или R' соответственно, группы Г — имеют шарниры в R и R' одновременно. В примерах, приведенных в табл. 1, роль шарниров играют простые эфирные связи —O—.

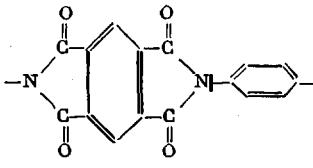
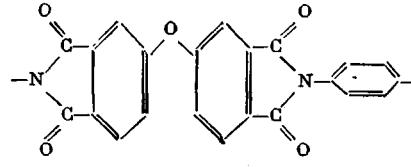
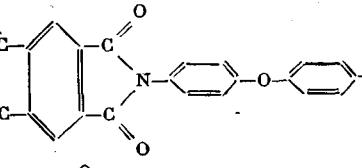
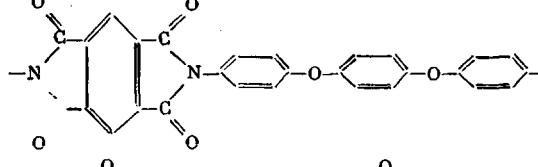
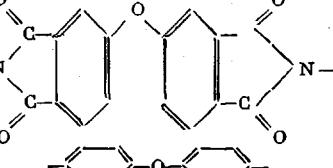
При такой классификации в каждой группе оказываются полимеры, сходные не только по строению, но и по физическим свойствам.

При переходе от группы к группе некоторые свойства полииидов, особенно если ограничиваться комнатной температурой, изменяются незначительно или достаточно плавно. К ним относятся прочность на разрыв, диэлектрические характеристики, плотность, модуль упругости (табл. 1).

Некоторые свойства полииидов, в частности, эластичность, оцениваемая по разрывному удлинению ε_p , и способность к температурным физическим переходам изменяются от группы к группе очень резко. Так, полимеры группы Б даже при наличии в радикале R двух или трех связей —O— имеют ε_p не более 10 %. У полимеров группы В достаточно одной эфирной связи в R', чтобы удлинение при разрыве достигло 100 % и более. Способность размягчаться и плавиться характерна только для полииидов группы Г. Представители групп Б и В, даже если они содержат в звене несколько шарниров, этой способностью не обладают. Эти эффек-

Свойства ароматических полимида (пленки, термообработанные до 300—350°)

Таблица 1

Поли- мер, №	Примеры строения мономерного звена	Плотность, г/см ³ , 20°	Прочность, кГ/см ² , 20°	Удлине- ние при разрыве, % 20°	Физические переходы	Склонность к структурированию, 400°	Модуль упругости, 20°/400°, кГ/см ²
A I		1,42—1,48	1000—2000	2—8	Не наблю- дается	—	~100000/~30000
B I		1,41—1,46	1000—2000	4—10	Не наблю- дается	—	~60000/~10000
B	I		1,35—1,42	1000—2000	До 100	Не наблю- дается	Высокая, $U \sim 10-20$, ккал/моль
	II						
Г I		1,32—1,42	1000—2000	До 200	$T_p, T_{пл} > 180^\circ$	Низкая, $U \sim 30-60$, ккал/моль	~30000/10—100

ты подчеркивают правомерность и необходимость учета места расположения «гибких» связей в полиимидном звене [4]. Объяснение их требует дополнительных соображений.

Повышенную эластичность полиимидов группы В (полипиромеллитимидов), по-видимому, можно связать с вторичными превращениями, имеющими место для этих полимеров при термообработке выше 300° (структурообразование с частичным распадом имидных циклов [5] или «доимидизация» по концевым группам [6], т. е. с химическими взаимодействиями макромолекул в конденсированном состоянии.

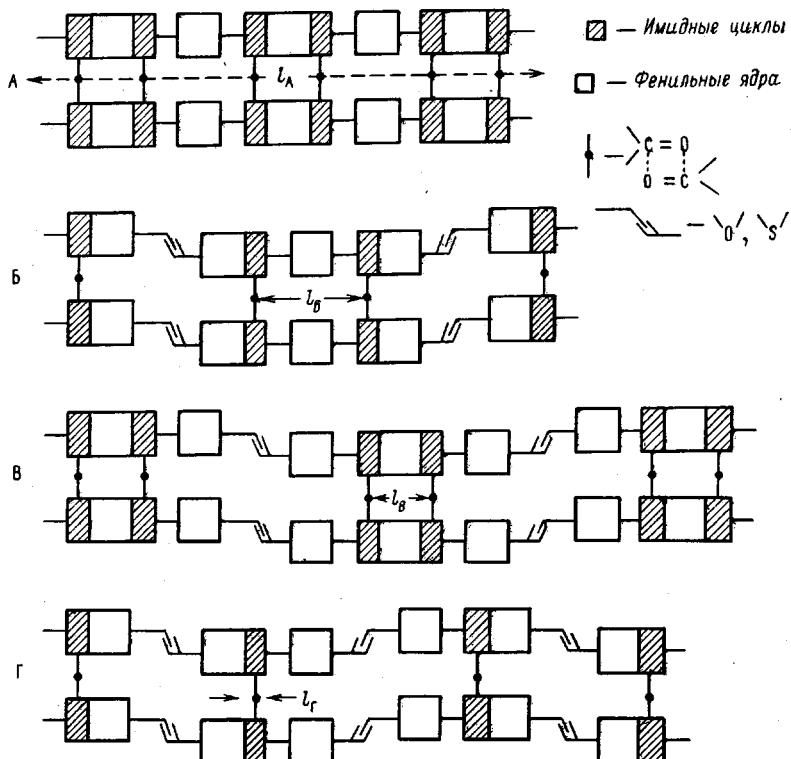


Рис. 1. Схематические модели взаимодействующих пар макромолекул для полиимидов четырех групп

Объяснение различной способности полиимидов отдельных групп к температурным переходам может быть сведено, как ниже показано, к учету физических межмолекулярных взаимодействий.

Известно, что температурные физические переходы в полимерах сопровождаются существенными изменениями конформаций цепей. С этой точки зрения неплавкость и неспособность к размягчению полиимидов группы А, естественно, связана с отсутствием в их цепях внутренних шарниров, допускающих возможность конформационных перестроек. Эти возможности в принципе имеются для всех остальных групп полиимидов. Однако, как уже отмечалось, в действительности только полиимиды группы Г могут при нагревании переходить в высокоэластическое состояние [2] и испытывать фазовые превращения первого рода [7].

Подвижность макромолекул в конденсированном состоянии регулируется не только собственно строением цепи (заторможенностью вращения внутренних шарниров), но и межмолекулярными взаимодействиями. Для полиимидов последние сводятся к взаимодействиям между ароматическими ядрами и между полярными группами С=О. По-видимому, в первую оч-

рьдь важен учет более дальнодействующих взаимодействий между полярными группами.

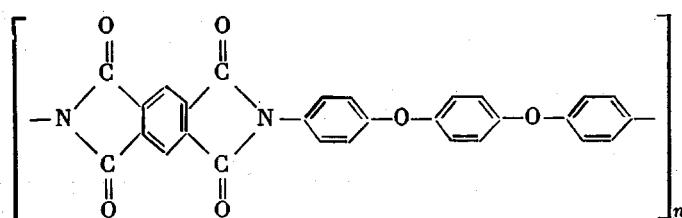
Будем считать, что полярные взаимодействия можно моделировать свободными шаровыми шарнирами, а гибкие связи в цепи — угловыми шарнирами. Тогда взаимодействующие пары макромолекул полииimidов разных групп можно изобразить следующими схематическими моделями (рис. 1).

Модель А не допускает изменения формы цепей. У моделей Б и В это возможно за счет вращения вокруг угловых шарниров. Однако так как в этих случаях жесткие участки цепей всегда связаны двумя шаровыми шарнирами, допустимы только строго согласованные изменения формы соседних цепей по всем их участкам, т. е. статистически маловероятные. В модели Г каждый шаровой, межцепной шарнир разделен не менее, чем одним угловым, внутрицепным. Это обеспечивает наибольшее число степеней свободы и наименьшую зависимость конформации данной цепи от конформации соседних, так как отдельные соответственные жесткие элементы двух соседних цепей могут в определенных пределах смещаться независимо друг от друга. Это можно продемонстрировать и на пространственных механических моделях полииimidных цепей, изготовленных с учетом валентных углов и межатомных расстояний. Мерой гибкости моделей может быть расстояние l между крайними шаровыми шарнирами, присоединенными к одному жесткому участку цепи. Из рис. 1 видно, что

$$l_A \gg l_B > l_V \gg l_G$$

Этот грубый качественный анализ показывает, что изменение способности к температурным переходам при перестановке внутрицепных гибких связей, зафиксированное классификацией полииimidов по группам, связано, в первую очередь, с изменением ограничений, накладываемых на подвижность систем цепей межмолекулярными взаимодействиями, а не с гибкостью отдельных макромолекул.

Сильные межцепные взаимодействия, моделируемые на рис. 1 шаровыми шарнирами, должны приводить к отсутствию существенных сдвиговых нарушений, по крайней мере в ориентированных полииimidных системах. Различные макромолекулы должны располагаться строго упорядоченно по отношению друг к другу в направлении оси ориентации. Об этом свидетельствует наблюдаемое на текстуррентгенограммах полииimidных волокон большое число слоевых линий, распределение интенсивности вдоль которых дискретно, а не непрерывно. В качестве примера на рис. 2 приведена рентгенограмма волокна из полииимида ПФГ строения



Ось волокна наклонена по отношению к пучку рентгеновых лучей. Отчетливо видно большое количество (более 10) резких дискретных рефлексов точно на меридиане. Отсюда следует, что чисто сдвиговые нарушения порядка весьма малы. Оценка величин компонент тензора нарушения порядка Δ_{13} и Δ_{23} , характеризующих именно сдвиговые нарушения [8], показывает, что они не превышают 0,4 Å при общей длине повторяющегося звена порядка 22 Å.

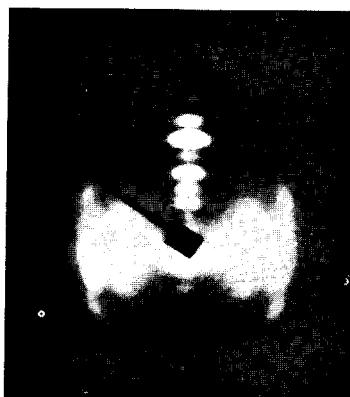


Рис. 2. Текстуррентгенограмма волокна из полииамида ПФГ (CuK_{α} -излучение, фильтрованное Ni). Расстояние образец — пленка около 50 м.м. Плоскость, проходящая через оси рентгеновского пучка и волокна, вертикальна; ось волокна наклонена к пучку приблизительно на 15°

К статье | В. А. Каргина |, Т. И. Соголовой и др., к стр. 649

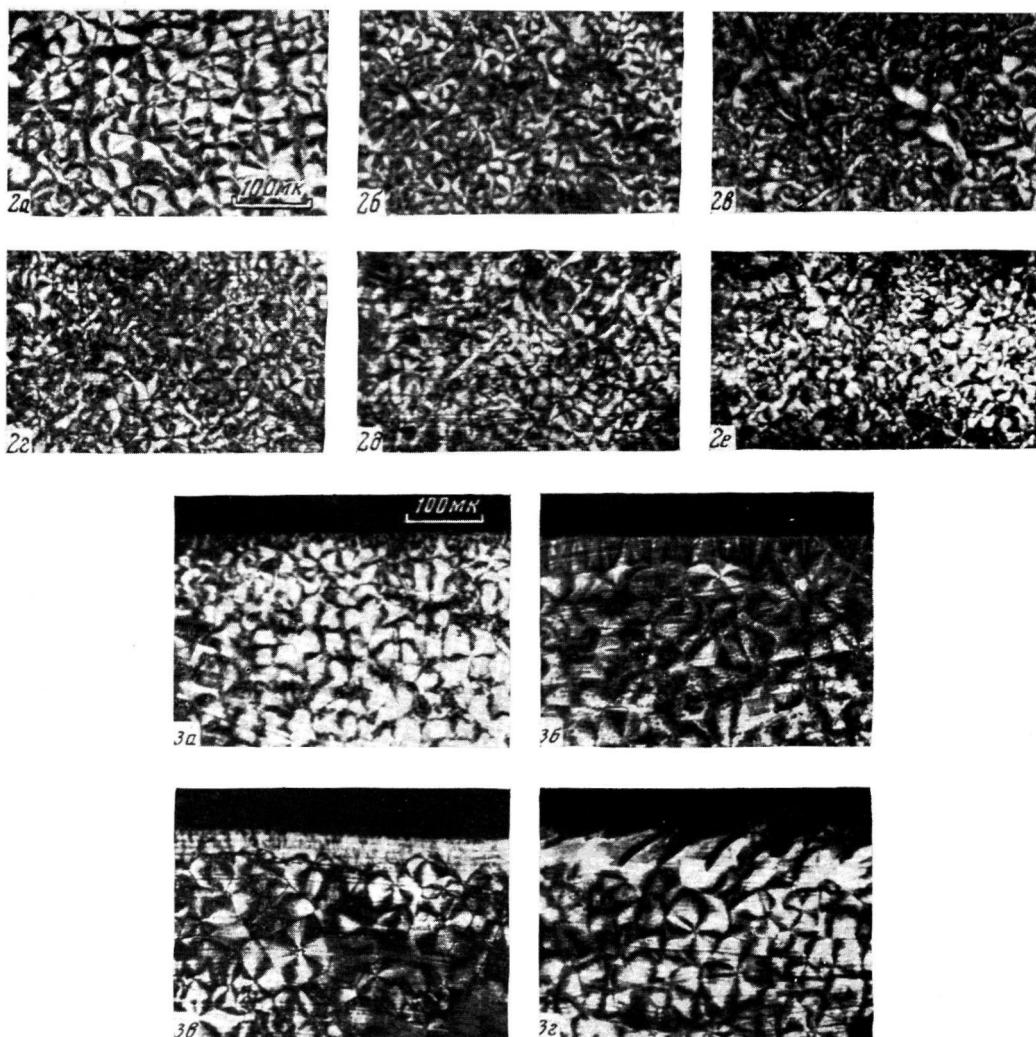


Рис. 2. Микрофотографии срезов блоков исходного капролона (а—е) и содержащего 0,5 вес.% талька (е—е). Температура начала полимеризации: а, е — 185; б, д — 137, в, е — 125°
Рис. 3. Микрофотографии срезов (изготовленных перпендикулярно поверхности) образцов капролона, полученных полимеризацией на стали (а); тefлоне (б); на подложке из алюминиевой фольги до (в) и после 150 час. истирания (г)

Заметим, что большое количество резких рефлексов на меридиане вообще характерно для текстуррентгенограмм волокон из полиимидов. Это связано не только с большой длиной повторяющегося звена, но и с высокой регулярностью макромолекул вдоль основной цепи. Кроме того, на рентгенограммах волокон имеется значительное количество независимых рефлексов и линий двумерной дифракции, параллельные меридиану. Подробное рассмотрение специфических структурных характеристик полиимидных волокон будет предметом отдельного сообщения.

Выше подчеркивалось, что при рассмотрении свойств полиимидов следует считаться с полярными взаимодействиями. Об этом же свидетельствуют данные о растворимости. Большинство полиимидов не растворяется в органических растворителях. Однако в сильнополярных растворителях, например нитробензоле, растворимость может быть достигнута путем изменения строения цепи, приводящего к существенному ослаблению межмолекулярных взаимодействий. Это обеспечивается введением в цепь полиимидов типа В объемистых боковых групп [9] (резко снижается плотность) или большого количества гибких связей в радикалы R и R' одновременно для полиимидов типа Г (падает концентрация полярных C=O-групп). К необходимости учета полярных взаимодействий приводит также анализ термомеханических свойств полиимидов. В табл. 2 сопоставлены температуры размягчения T_p и рассчитанные концентрации C=O-групп для кислородсодержащих полиимидов типа Г. Видно, что T_p монотонно понижается при уменьшении концентрации C=O-групп и определяется только последней (не меняется при перестановке группировок $-O-\text{C}_6\text{H}_4-$, сравните 2 и 3, 4 и 5 в табл. 2). Уменьшение концентрации C=O-групп при введении в цепь звеньев $-O-\text{C}_6\text{H}_4-$ можно, следуя Журкову [10], рассматривать, как процесс, аналогичный пластификации*. Можно считать, что наличие каждого такого дополнительного звена эквивалентно разрыву двух полярных межмолекулярных связей (по обе стороны от данного имидного цикла). Приняв структуру с наименьшим числом эфирных связей, в которой каждый участок между соседними $-O-$ связями содержит имидные циклы (полимер 1 в табл. 2), за исходную, можно ввести мольный показатель пластификации n , характеризующий долю таких участков, лишенных возможности образовывать полярные межцепные связи (табл. 2). Оказалось, что показатель n и депрессия температуры размягчения $-\Delta T_p$ связаны линейной зависимостью (рис. 3). Точно такой результат был получен в [10] при изучении размягчения полярных линейнооцененных полимеров, пластифицированных «внутренне» (введением в цепь неполярных участков) и «внешне» (введением низкомолекулярного пластификатора). Пользуясь формулами, приведенными в работе [10], можно по рис. 3 оценить энергию U межмолекулярных узлов. В расчете на одну C=O-группу каждого цикла получается, что $U \approx 5 \text{ ккал/моль}$ — величина достаточно разумная, учитывая, что C=O обладает одним из наибольших для полярных групп дипольным моментом [11].

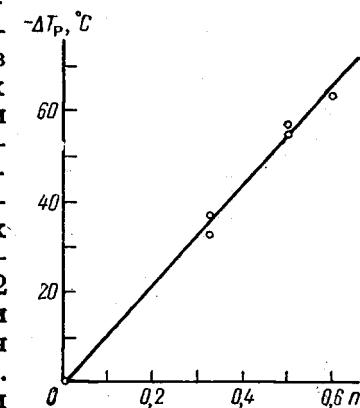


Рис. 3. Зависимость понижения температуры размягчения от мольного показателя внутренней пластификации для кислородсодержащих полиимидов группы Г

Журкову [10], рассматривая, как процесс, аналогичный пластификации*. Можно считать, что наличие каждого такого дополнительного звена эквивалентно разрыву двух полярных межмолекулярных связей (по обе стороны от данного имидного цикла). Приняв структуру с наименьшим числом эфирных связей, в которой каждый участок между соседними $-O-$ связями содержит имидные циклы (полимер 1 в табл. 2), за исходную, можно ввести мольный показатель пластификации n , характеризующий долю таких участков, лишенных возможности образовывать полярные межцепные связи (табл. 2). Оказалось, что показатель n и депрессия температуры размягчения $-\Delta T_p$ связаны линейной зависимостью (рис. 3). Точно такой результат был получен в [10] при изучении размягчения полярных линейнооцененных полимеров, пластифицированных «внутренне» (введением в цепь неполярных участков) и «внешне» (введением низкомолекулярного пластификатора). Пользуясь формулами, приведенными в работе [10], можно по рис. 3 оценить энергию U межмолекулярных узлов. В расчете на одну C=O-группу каждого цикла получается, что $U \approx 5 \text{ ккал/моль}$ — величина достаточно разумная, учитывая, что C=O обладает одним из наибольших для полярных групп дипольным моментом [11].

* В отличие от непосредственно пластификации в этом случае происходит некоторое изменение химического строения цепи. В первом приближении им можно пренебречь. Такие случаи в [10] также рассматривались.

Таблица 2

Термомеханические характеристики полимида группы Г

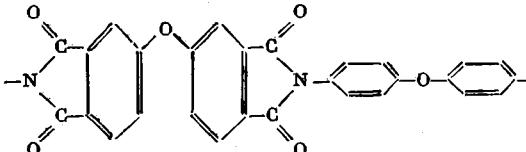
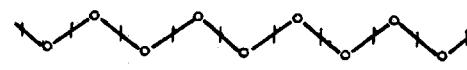
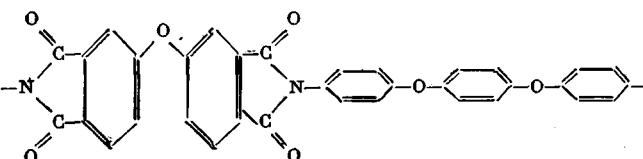
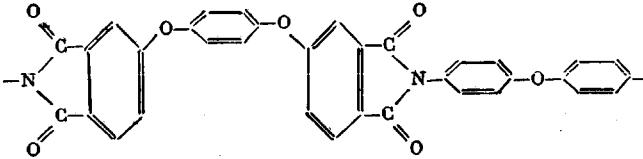
Полимер, №	Строение цепи	Концентрация групп, $C=O, \text{ а/с}$			Схема цепи (участки, заблокированные полярными связями, перечеркнуты)
		$T_g, ^\circ\text{C}$	Моллярный показатель пластификации, n		
1		0,236	265	0	
2		0,198	228	0,33	
3		0,198	232	0,33	

Таблица 2 (продолжение)

Полимер, №	Строение цепи	Концентрация групп $C=O$, г/г	T_g , °С	Мольный показатель пластификации, η	Схема цепи (участки, заблокированные полярными связями, перечеркнуты)	
					Полимер 4	Полимер 5
4		0,170	210	0,50		
5		0,170	208	0,50		
6		0,149	202	0,60		

Выводы

1. Рассмотрена классификация полиимидов по строению, учитывающая порядок расположения отдельных элементов в повторяющемся звене.

2. Показано, что способность к температурным физическим переходам у полиимидов определяется не только гибкостью цепей, но и ограничениями, обусловленными межмолекулярными, в первую очередь, полярными взаимодействиями.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиими́ды — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968.
2. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, Н. А. Адрова, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 172, 899, 1967.
3. М. М. Котон, А. П. Рудаков, С. Я. Френкель, Вестник АН СССР, 1966, № 8, 56.
4. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, А. И. Мжельский, А. А. Аскадский, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, Докл. АН СССР, 182, 851, 1968.
5. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Е. И. Покровский, Е. Ф. Федорова, Докл. АН СССР, 161, 617, 1965.
6. Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек соед., Б9, 587, 1967.
7. В. Е. Смирнова, А. П. Рудаков, Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Ф. С. Флоринский, Докл. АН СССР, 174, 1352, 1967.
8. Е. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963.
9. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Высокомолек. соед., 8, 809, 1966.
10. П. Н. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
11. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд-во АН СССР, 1955.

CORRELATION OF PHYSICAL BEHAVIOR OF POLYIMIDES WITH THEIR STRUCTURE

*A. P. Rudakov, M. I. Bessonov, Sh. Tutchiev,
M. M. Koton, F. S. Florinskii, B. M. Ginsburg,
S. Ya. Frenkel*

Summary

Some physical properties of aromatic polyimides (e.g. ability to soften at heating) are determined not with the number groups acting as intramolecular «hinges» but with the order of their sequence in the chain. It means that mobility of the system of polyimide chains in condensed phase is determined not only with flexibility of the single chains but also it is affected with restrictions imposed with intramolecular interactions. From the analysis of mechanical models and of the data on the softening temperatures it has been inferred that the major interactions are the ones between C=O groups of imide cycles.