

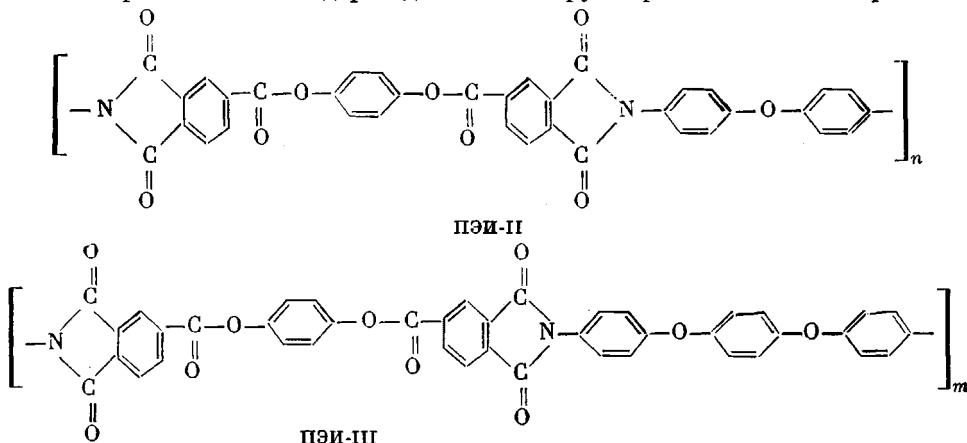
УДК 541.64:539

СТРУКТУРА И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ПОЛИЭФИРАМИДОКИСЛОТ В ПРОЦЕССЕ ИХ ИМИДИЗАЦИИ

*Н. А. Адррова, А. И. Артиюхов, Ю. Г. Баклагина,
Т. И. Борисова, М. М. Котон, Е. В. Кувшинский,
А. Мирзаев, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин,
А. В. Сидорович*

Полиэфиримиды — новый класс гетероцепочных полимеров, которые могут представить значительный интерес для получения термостойких пленок, волокон и других материалов. Синтез полиэфиримидов — двухстадийный процесс. На первой стадии получают полиэфиримидокислоту (ПЭАК), затем, под действием высоких температур или дегидратирующих агентов, проводят внутримолекулярную циклизацию, переводящую ПЭАК в форму полиэфиримида (ПЭИ) [1].

Образование имидных циклов существенно меняет физические свойства полимера. Цель настоящей работы — изучение структурных изменений и релаксационного поведения ПЭАК в процессе имидизации, а также выработка критериев оценки глубины реакции имидизации. В процессе имидизации внутри- и межмолекулярные преобразования ПЭАК (внутримолекулярная циклизация, кристаллизация и т. п.) были изучены нами с применением методов ИК-спектроскопии, рентгенографического анализа, термомеханических, диэлектрических и дилатометрических измерений. При этом мы имели возможность не только определить вид атомных группировок, участвующих в данной перестройке цепи, но и оценить их подвижность, необходимую и достаточную для осуществления того или иного структурного преобразования. Объектами исследования были выбраны полимеры, полученные на основе *n*-фенилен-бис-триметиллитат-диангидрида и ароматических диаминов: 4,4'-диаминодифенилового эфира и бис-4-аминофенилового эфира гидрохинона (ПЭАК-II и ПЭАК-III соответственно) [2]. Повторяющиеся звенья соответствующих ПЭИ отличаются числом ароматических ядер в диаминной группировке и имеют строение:



Экспериментальная часть

Образцы ПЭАК-II и ПЭАК-III были приготовлены выпариванием 10%-ных растворов в диметилформамиде на металлической или стеклянной подложке. Толщина образцов, использованных для ИК-спектроскопических измерений, составляла 3—15 мк, для диэлектрических — 10—20 мк, а для дилатометрических и термомеханических исследований применяли пленки толщиной 30—50 мк. Рентгеновскому анализу подвергали пленки толщиной 3—50 мк. После суточного пребывания в комнатных условиях пленки ПЭАК подвергали вакуумированию (10^{-2} мм) при постепенном повышении температуры до 70° в течение 14 суток. В дальнейшем образцы приготовленных таким образом пленок будем называть исходными. Для обнаружения возможного влияния остаточных количеств диметилформамида в исходной пленке были проведены контрольные измерения диэлектрических характеристик порошкообразных ПЭАК-III, полученных экстракцией из раствора. Совпадение температурно-частотных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ пленочных и порошкообразных образцов ПЭАК-III свидетельствует об отсутствии заметных количеств диметилформамида в исследуемых пленках.

Термическую имидизацию ПЭАК производили нагреванием исходных пленок до различных температур (до 400°) со скоростью ~1 град/мин. Химическую имидизацию проводили в течение 3 суток при 20° выдерживанием исходных пленок в растворе бензол — пиридин — уксусный ангидрид, взятых в объемном соотношении 15 : 1 : 1. Затем образцы выдерживали при 10^{-2} мм при 40° в течение 3 суток.

ИК-спектры регистрировали с помощью спектрометра UR-10.

Рентгенографические исследования выполнены на дифрактометрах ДРОН и УРС-50И, используя $Cu K\alpha$ -излучение, монохроматизованное Ni или кристалл-монохроматором, а также с помощью камеры РКВ.

Дилатометрические и термомеханические измерения проведены на установке [3]. Температурно-частотные зависимости $\tan \delta$ и электрической емкости образцов ПЭАК и ПЭИ изучены в диапазоне частот 0,4—10 кГц при —170—200°. Измерения выполнены с помощью мостовой аппаратуры.

Измерения всех исследовавшихся характеристик проводили либо в процессе непрерывного нагревания, либо после предварительной выдержки образца в течение 30 мин. при заданной температуре.

Результаты и их обсуждение

ИК-спектры исходных и термообработанных образцов ПЭАК-II и ПЭАК-III обнаруживают существенные изменения в зависимости от температуры прогревания. В результате прогревания уменьшается интенсивность полос 1665 и 1545 см⁻¹ (колебания C=O и NH в амидокислотной группировке) и появляются новые полосы при 1780, 1725 (колебания C=O в имидном цикле) и 1390 см⁻¹ (колебания C—N в имидном цикле). На рис. 1 представлено изменение относительной интенсивности названных полос поглощения в зависимости от температуры. Прогревание до 90° видимых изменений в данной области спектра не вызывает. Резкое уменьшение интенсивности полос 1665 и 1545 см⁻¹ и возрастание полос 1780 и 1390 см⁻¹ наступает в результате прогревания образцов при 90—210°. Следовательно, изменение ИК-спектров свидетельствует о преобразовании амидокислотной группировки в имидный гетероцикл, которое происходит в интервале температур 90—210°. При прогревании образцов ПЭАК-II и ПЭАК-III при температурах выше 220° наблюдается некоторое падение интенсивности полос 1780 и 1390 см⁻¹, что может указывать на разрыв имидных циклов [1]. Изменение интенсивности полос поглощения ПЭАК-II и ПЭАК-III при нагревании образца непосредственно в ходе измерений аналогично приведенному на рис. 1, но максимальная глубина имидизации достигается при 180°.

Как видно из рис. 1, в области 210—220° имидизация достигает максимального значения. Условно приняв отношение $(D/D_{1020})_{\max}$ для полос 1780 и 1390 см⁻¹ за 100%-ную имидизацию, можно рассчитать степень имидизации i по формуле

$$i = \frac{D/D_{1020}}{(D/D_{1020})_{\max}} \cdot 100,$$

где D — оптическая плотность полосы 1780 (или 1390) см^{-1} , D_{1020} — оптическая плотность полосы 1020 см^{-1} , взятой в качестве внутреннего стандарта. Результат такой оценки приведен на рис. 2 в виде кривых $i = \varphi(t)$, где t — время выдержки образца при $T = \text{const}$. Наибольшая скорость имидизации наблюдается в самом начале прогревания образца. Повышение температуры не только ускоряет прохождение реакции, но и увеличивает максимально достижимые при данной температуре значения i (кривые 1—4). Выше 220°, как отмечалось, может происходить разрыв имидных циклов, в результате чего величина i не достигает 100%-го значения (кривые 5, 6).

Химический способ имидизации ПЭАК-II и ПЭАК-III, согласно изменениям указанных выше полос на ИК-спектрах, приводит к внутримолекулярной циклизации 70—80% амидокислотных групп.

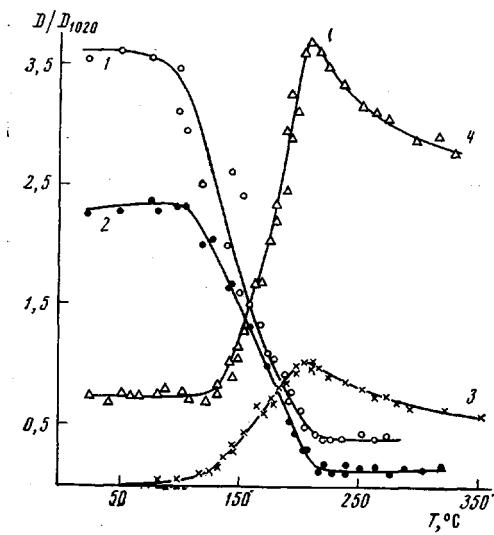


Рис. 1

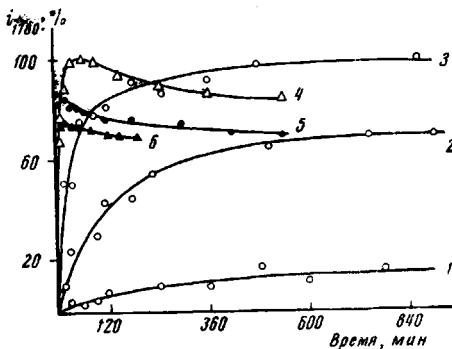


Рис. 2

Рис. 1. Изменение относительных оптических плотностей в зависимости от температуры предварительного прогревания ПЭАК-II при 1665 (1), 1545 (2), 1780 (3) и 1390 см^{-1} (4)

Рис. 2. Зависимость степени имидизации i от времени выдержки образца ПЭАК-II при 100 (1), 140 (2), 180 (3), 220 (4), 250 (5) и 300° (6)

При этом i можно повысить путем последующего прогревания образцов в режимах, которые используют при термической имидизации.

Помимо изменения интенсивности полос поглощения, связанных с процессом циклизации, в ИК-спектрах ПЭИ-II обнаружены новые полосы 560, 605, 728, 800 и 880 см^{-1} , а также расщепление полос, связанных с колебаниями С—О в эфирной группировке (1235 на 1250 и 1210 см^{-1} , 1180 на 1185 и 1175 см^{-1} , 1100 на 1120, 1100 и 1060 см^{-1}) (рис. 3). Интенсивность этих полос растет при термообработке образцов вплоть до 300°. Аналогичные изменения происходят также в спектрах ПЭИ-III. Такое поведение полос можно связать с появлением упорядоченности в расположении молекул ПЭИ [4]. Действительно, на рентгенограммах образцов ПЭИ-II и ПЭИ-III, прогретых до 220—228°, на фоне двух диффузных гало, характерных для исходных образцов, появляются четкие рефлексы. Исчезновение аморфных гало и появление более четких отражений от образцов, прогретых до 300°, свидетельствует о дальнейшей упорядоченности в расположении молекул и образовании кристаллитов.

Плотность образцов ПЭАК, определенная гидростатическим взвешиванием при 20°, монотонно растет с повышением температуры прогрева.

$T, ^\circ\text{C}$	20	50	100	150	200	250	300	350
Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	1,300	1,310	1,325	1,340	1,355	1,371	1,389	1,405

Результаты дилатометрических и термомеханических исследований ПЭАК-II представлены на рис. 4.

Относительное удлинение $\Delta l / l_0$ исходных образцов ПЭАК-II в зависимости от температуры проходит четыре характерных участка: возрастание ($20-80^\circ$), спад ($80-190^\circ$), скачкообразный подъем ($200-210^\circ$) и при более высоких температурах — линейный рост (кривая 1). При последующем охлаждении того же образца зависимость $\Delta l / l_0 = \phi(T)$ описывается двумя отрезками прямых, наклон которых меняется при 220° (кривая 2). При повторных циклах нагревание — охлаждение рассматриваемые зависимости совпадают с кривой 2, причем излом при 220° постепенно сглаживается.

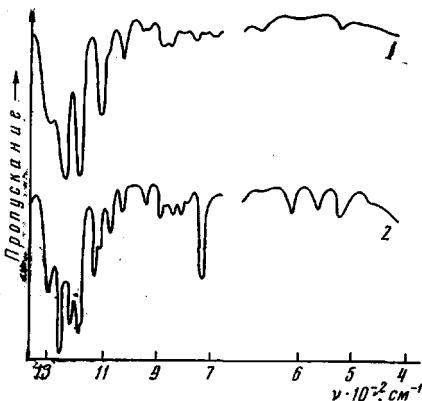


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры поглощения ПЭАК-II при комнатной температуре (1) и при 350° (2)

Рис. 4. Температурные зависимости относительного удлинения и податливости (J) образцов ПЭАК при растягивающем усилии 50 кГ/см^2 :

1, 2 — нагревание и охлаждение образца ПЭАК-II, прогретого ранее до 70° ; 3, 4 — то же для образца ПЭАК-III, подверженного химической имидизации; 5 — податливость образца ПЭАК-II, ранее прогретого до 70° ; 6 — то же, до 300° в течение одного цикла измерений (нагревание — охлаждение); 7 — то же, до 300° , в течение трех циклов измерений

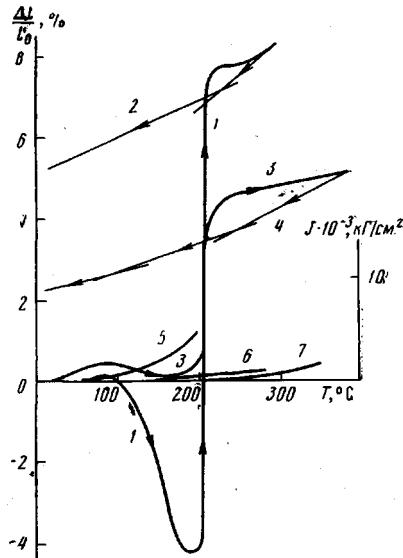


Рис. 4

Для образцов ПЭАК-III, обработанных дегидратирующим раствором, зависимости $\Delta l / l_0 = \phi(T)$ при первом и последующих циклах нагревания — охлаждения имеют качественно те же закономерности, что и описанные выше. Отличия заключаются в том, что участок сокращения длины образца при $80-190^\circ$ выражен слабее, а кривая охлаждения имеет два излома (при 100 и 210°), которые ослабляются при последующем нагревании (кривые 3, 4). Область сокращения длины образца ($80-190^\circ$) совпадает с температурным интервалом, в котором по данным термомеханических измерений (рис. 4, кривая 5) податливость J резко возрастает вследствие перехода пленки ПЭАК-II в высокоэластическое состояние*.

* Податливость определяется по формуле

$$J = \frac{\Delta l - \Delta l_T}{l_0} \cdot \frac{1}{\sigma_0 \left(1 + \frac{\Delta l - \Delta l_T}{l_0} \right)},$$

где Δl — общая величина деформации, Δl_T — поправка на тепловое расширение, определенная из дилатометрической кривой, l_0 — начальная длина образца, σ_0 — напряжение на начальное сечение образца.

При температурах минимума дилатометрической кривой ($180-190^\circ$), согласно ИК-спектроскопическим данным, при непрерывном нагревании достигается максимальная степень имидизации. О структурных перестройках свидетельствует смещение начала подъема кривой податливости в сторону высоких температур при переходе к образцам, подвергнутым более длительной термообработке (рис. 4, кривые 6, 7). Учитывая данные рентгенографического анализа, резкое увеличение длины образца при $200-210^\circ$ можно связать с началом взаимной укладки цепей ПЭИ [5].

Рис. 5. Температурные зависимости относительного удлинения образца ПЭАК-III: 1 — нагревание, 2 — охлаждение

Рис. 6. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ (1-7) и электрической емкости c (1'-3') образцов ПЭАК при частоте 1 кГц :
 1, 1' — ПЭАК-II, исходный образец;
 2, 2' — ПЭАК-II, предварительно прогретый до 180° и 3, 3' — до 400° . 4 — ПЭАК-II, исходный, выдержаный в течение 7 (а), 15 (б) и 45 мин. (в) при 132° ; 5 — ПЭАК-III, исходный; 6, 7 — ПЭАК-III, предварительно прогретый до 180 и 400°

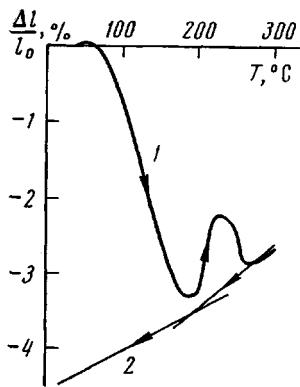


Рис. 5

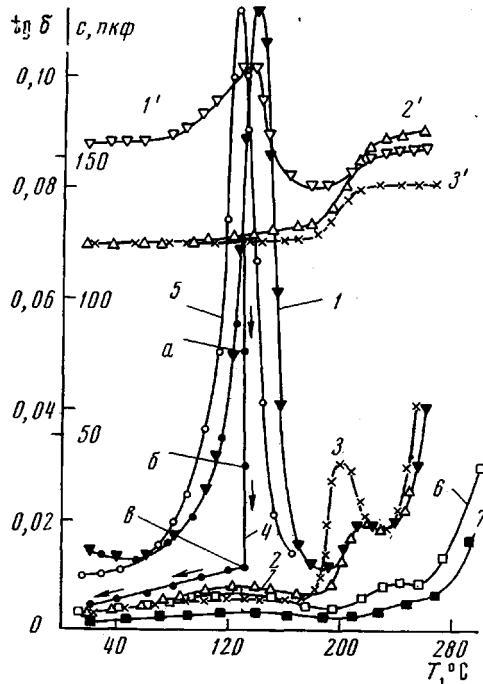


Рис. 6

Дилатометрические кривые, полученные при обратном или повторных ходах, соответствуют тепловому расширению уже имидизованных образцов, причем изломы зависимости $\Delta l / l = \varphi(T)$ при $220-230^\circ$ следует принять за температуру стеклования ПЭИ. Различие между кривыми 6 и 7 на рис. 4 объясняется степенью кристалличности образцов.

При термической имидизации ПЭАК-III на дилатометрической кривой (рис. 5) ярко выражен участок сокращения, а эффект взаимной ориентации цепей (подъем кривой в области $200-220^\circ$) меньше по величине (длина образца не достигает исходной) и проявляется он не так четко, как при термической имидизации ПЭАК-II. Температура стеклования ПЭИ-III несколько ниже, чем у ПЭИ-II, что следует из кривой 2, имеющей излом при 200° .

Явления имидизации ПЭАК и взаимной ориентации цепей ПЭИ были изучены нами также методом диэлектрических потерь. На рис. 6 представлены температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ и электрической емкости c пленочных образцов ПЭАК-II и ПЭАК-III, исходных и прогретых до 180 и 400° . Температурный ход $\operatorname{tg} \delta$ исходных образцов обнаруживает прохождение через максимум. Соответствующий процесс не является чисто релаксационным: температура $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ не зависит от частоты. При темпера-

туре максимума $\text{tg } \delta$ наступает понижение электрической емкости образца, обусловленное уменьшением диэлектрической проницаемости полимера.

В образце, прогретом до 180° , область $\text{tg } \delta_{\max}$ по сравнению с предыдущими образцами значительно подавлена и смешена к 150° . Емкость этого образца при нагревании до 80° несколько уменьшается, что свидетельствует об отсутствии диэлектрической релаксации при этих температурах, а при температуре выше 80° несколько возрастает. Температура $\text{tg } \delta_{\max}$ зависит от частоты.

Дополнительное прогревание пленок при более высоких температурах (до 400°) практически не вносит изменений в температурно-частотные координаты $\text{tg } \delta_{\max}$ по сравнению с кривой для образца, прогретого до 180° (рис. 6, кривые 2, 3, 6, 7).

Падающая ветвь области $\text{tg } \delta_{\max}$ зависит от скорости нагревания образца. Если образец выдержать при постоянной температуре, близкой к температуре $\text{tg } \delta_{\max}$, то величина $\text{tg } \delta$ уменьшается во времени. На рис. 6 (кривая 4) показано изменение $\text{tg } \delta$, которое наблюдается при выдерживании образца при температуре 132° в течение 7, 15 и 45 мин. В результате 45-минутного прогревания $\text{tg } \delta$ падает до значений, близких к кривой 2. При последующем повышении или понижении температуры величины $\text{tg } \delta$ совпадают с теми, которые наблюдались для образца, предварительно прогретого до 180° .

Аналогичные зависимости $\text{tg } \delta$ и емкости образцов наблюдались ранее при прогревании полiamидокислот различного строения [6].

Характер изменения $\text{tg } \delta$ и емкости образцов ПЭАК в области 100 — 160° позволяет связать их с релаксацией дипольной поляризации ПЭАК и с имидизацией последней. Реакция имидизации ПЭАК, которая начинается практически при 80° , достигает значительной скорости при температуре, при которой сегментальная подвижность молекул становится значительной. С началом сегментального движения макромолекул ПЭАК связана и релаксация дипольной поляризации ПЭАК, которая обусловливает рост $\text{tg } \delta$ и емкости исходных образцов.

Имидизация ПЭАК трансформирует полярные группы, меняя кинетические характеристики сегментального движения молекул: увеличивается кинетическая жесткость цепи, и дипольно-сегментальный процесс сдвигается в сторону более высоких температур. Резкий спад величин $\text{tg } \delta$ и емкости ПЭАК-II и ПЭАК-III при 132 и 129° соответственно, а также наблюданную при этих температурах зависимость $\text{tg } \delta$ от времени, можно связать с уменьшением числа релаксаторов в единице объема, имеющих структуру еще неимидизированной ПЭАК. Прогревание пленок ПЭАК до 160 — 180° существенно подавляет область $\text{tg } \delta_{\max}$ при 130 — 160° . Однако и в таких образцах рассматриваемый процесс релаксации дипольной поляризации существует, что свидетельствует о наличии в макроцепи нециклизованных амидокислотных групп. 100%-ная термическая имидизация ПЭАК-II и ПЭАК-III в соответствии с вышеизложенными результатами диэлектрических исследований, оказывается недостижимой. Промежуточные режимы прогревания (при меньших температурах или более кратковременные) дают образцы частичной имидизации, с более высокими значениями $\text{tg } \delta_{\max}$ остаточной области дипольных потерь.

Изменение диэлектрических свойств ПЭАК-II и ПЭАК-III в результате циклизации макромолекул было изучено также и для образцов, выдержанных в дегидратирующем растворе. В соответствии с результатами, полученными методами ИК-спектроскопии и дилатометрическим, пониженные значения $\text{tg } \delta_{\max}$ при 80 — 160° также свидетельствуют о более низких степенях имидизации при химической обработке образца по сравнению с термической. Возможно, это связано с затрудненностью диффузии дегидрирующих агентов в глубину пленки. Циклизация цепи может быть продолжена, если химически имидизованные пленки подвергнуть терми-

ческой обработке. Прогревание пленки до 200° в течение 15 мин. и 250° в течение 30 мин. понижает $\text{tg } \delta_{\max}$ в рассматриваемой области до значений, меньших, чем это было достигнуто действием только прогревания образцов.

Так же, как и в полiamидокислотах пиромеллитимида, в ПЭАК-II и ПЭАК-III наблюдается близость температур областей $\text{tg } \delta_{\max}$ в неимидизированной ПЭАК и в соответствующем полизэфиримиде. Следовательно, времена релаксации дипольной поляризации сегментов ПЭАК в нециклизованном и циклизованном полимерах близки. Если имидизация по цепи молекулы проходит статистически, то указанная особенность времени релаксации может быть связана с тем, что ответственный за дипольную поляризацию кинетический сегмент, несущий амидокислотные полярные группы, содержит одну повторяющуюся единицу цепи.

Процессы упорядоченности цепей ПЭАК, наблюдавшиеся по данным рентгенографии, ИК-спектров и дилатометрии, можно связать с проявлением подвижности полярных участков макромолекул в соответствующем интервале температур. Этот вид подвижности диэлектрический метод отмечает появлением второй области $\text{tg } \delta_{\max}$ при $200-240^{\circ}$. Так как аналогичная область $\text{tg } \delta_{\max}$ в других полимидах, не содержащих сложноэфирных групп, отсутствовала, можно предположить, что кинетическая единица, ответственная за предкристаллизационную упорядоченность макромолекул данных полимеров, включает сложноэфирные группировки, выполняющие «шарнирные» функции при внутреннем вращении.

Авторы выражают искреннюю благодарность за выполнение ряда измерений Н. Г. Жировой, З. Г. Малеевой и Л. А. Нуриевой.

Выводы

1. Методами ИК-спектроскопии, дилатометрическим, диэлектрическим и термомеханическим изучены структура и свойства двух полизэфиримидокислот (ПЭАК) в процессе внутримолекулярной циклизации (имидизации) их макроцепей. Указанные методы могут быть использованы в качестве критерии завершенности реакции имидизации.

2. Методами ИК-спектроскопии и дилатометрии показано, что максимальная имидизация ПЭАК достигается в области температур $180-210^{\circ}$. Дальнейшая термообработка ($220-230^{\circ}$), по рентгенографическим данным, приводит к кристаллизации полизэфиримидов. При этом в ИК-спектрах происходит расщепление полос $1235, 1170$ и 1100 см^{-1} и появление новых: $500, 605, 728, 800$ и 880 см^{-1} .

3. Установлению кристаллического порядка в полизэфиримидах предшествует появление подвижности участков макромолекул, включающих сложноэфирные группы, что фиксируется диэлектрическим методом.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
2 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиими́ды — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968.
- Н. А. Адрова, М. М. Котон, А. Мирзаев, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Высокомолек. соед., А13, 764, 1971.
- А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Заводск. лаб., 25, 1124, 1959.
- В. Н. Никитин, Б. З. Волчек, Успехи химии, 37, 504, 1968.
- The Science and Technology of Polymer Films, v. I, ed. by Orville. J. Sweeting, Interscience Publisher.
- М. И. Бессонов, Т. И. Борисова, А. П. Рудаков, Сб. Синтез, структура и свойства полимеров, изд-во «Наука», 1970, стр. 94.

**STRUCTURE AND RELAXATION PROPERTIES OF POLY(ESTER AMIC ACIDS)
DURING THEIR IMIDIZATION**

***N. A. Adrova, A. I. Artyukhov, Yu. G. Baklagina, T. I. Borisova,
M. M. Koton, E. V. Kuushinskii, A. Mirzaev, N. V. Mikhailova,
V. N. Nikitin, A. V. Sidorovich***

S u m m a r y

The structure and properties of two poly(ester amic acids) (PEAA) based on *p*-phenylene-*bis*-trimetilate dianhydride and aromatic diamines: 4,4'-diaminodiphenyl ether and hydroquinone *bis*-4-aminophenyl ether have been investigated during intramolecular cyclization (imidization) of their macrochains using IR-spectroscopy, x-ray diffraction analysis, dilatometry and dielectric and thermomechanical methods. The greatest degree of intramolecular transformations is observed as the result of thermal imidization or chemical imidization followed by heating at elevated temperatures. According to x-ray diffraction and dilatometric data, the amorphous structure of PEAA is replaced by the pre-crystallization state of the orientation ordering of molecules, changing into crystalline packing at the temperature over 220°. The pre-crystallization order is preceded by the appearance of the mobility of molecular segments containing ester groups acting as hinges, which has been established by the dielectric method.
