

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

№ 7

1974

УДК 541.64 : 547(553+585)

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИЭФИРИМИДНОЙ ПЛЕНКИ,
ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ДИАНГИДРИДА
n-ФЕНИЛЕН-бис-ТРИМЕЛЛИТАТА
И 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛСУЛЬФИДА

*H. А. Адрозов, А. И. Артиухов, Ю. Г. Баклагина,
Т. И. Борисова, М. М. Гомон, Н. В. Михайлова,
В. Н. Никитин, А. В. Сидорович*

Методами ИК-спектроскопии, рентгенографическим, термомеханическим и диэлектрическим изучены структура и релаксационное поведение полиэфиримида, полученного на основе *n*-фенилен-бис-тремеллитата и 4,4'-диаминодифенилсульфида (ПЭИС-П). Показано, что в процессе термообработки химически и термически имидизованных пленок ПЭИС-П возникает упорядоченная структура с аксиально плоскостной ориентацией кристаллитов. При вытяжке и термообработке пленок ПЭИС-П возникает высокоориентированная кристаллическая структура. Определены параметры элементарной ячейки ПЭИС-П и предложено конформационное строение макромолекулы.

Среди известных в настоящее время термостойких гетероциклических высокомолекулярных соединений значительный интерес представляют полиэфиримиды, обладающие ценным комплексом физико-механических свойств. Эти свойства определяются молекулярной и надмолекулярной структурой полимера, подвижностью макроцепей, а также и внутримолекулярными взаимодействиями функциональных групп.

В отличие от ранее изученных нами полиэфиримидов [1-3] полимер, полученный на основе *n*-фенилен-бис-тремеллитата и 4,4'-диаминодифенилсульфида (ПЭАКС-П), и соответствующая ему полиэфиримидокислота ПЭАКС-П содержат в диаминной компоненте вместо кислорода атом серы, что, как будет видно ниже, приводит к специфическим свойствам этого полимера.

В данной статье приведены результаты исследования структуры и релаксационного поведения ПЭАКС-П и ПЭИС-П методами ИК-спектроскопии, рентгенографическим, термомеханическим и диэлектрическим.

Экспериментальная часть

Пленки ПЭАКС-П изготавливали формованием пленки на металлическую или стеклянную подложку из раствора полимера в ДМФА. Полученные пленки сушили при $60^{\circ}/10^{-2}$ тор до постоянного веса. Циклизацию ПЭАКС-П проводили химическим и термическим способами [1]. Пленки термообрабатывали как в вакууме, так и в воздушном термостате. Рентгеновские исследования выполняли на ориентированных образцах химически имидизованной пленки ПЭИС-П, вытянутой при 230° на 170%, и термически имидизованной пленки, вытянутой на 190%. Кристаллизацию пленок производили путем дополнительного прогрева ПЭИС-П при 386° .

Результаты и их обсуждение

Процесс термической имидизации ПЭАКС-П по данным ИК-спектроскопии, дилатометрии и диэлектрических потерь протекает в той же области температур, что и у полиэфиримида ПЭИ-П, в основном завершаясь

при прогревании образцов до 180–210° [1]. Кинетические кривые $i=\varphi(\tau)$ (i – степень имидизации, τ – время выдержки образца при заданной температуре), полученные по результатам ИК-спектроскопического исследования ПЭИС-П, аналогичны подобным зависимостям для ПЭИ-П. Энергии активации, рассчитанные по кинетическим кривым, для ПЭИС-П и ПЭИ-П практически одинаковы (~14 ккал/моль).

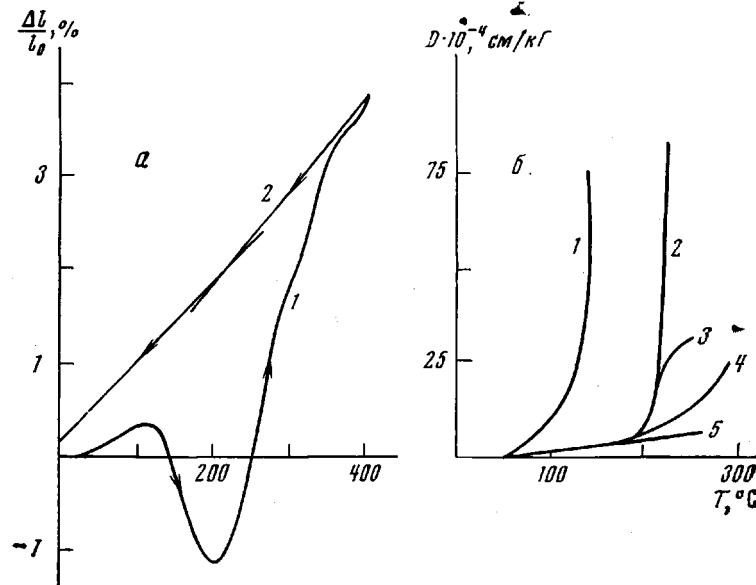


Рис. 1. Дилатометрические (а) и термомеханические кривые (б)
а: 1 — нагревание и 2 — охлаждение ПЭИС-П; б: 1 — исходный ПЭАКС-П и 2 —
после прогревания в течение 30 мин. при 200; 3 — 250; 4 — 300 и 5 — 350°

Неориентированные пленки ПЭИС-П обладают аморфной структурой. Дальнейшая термообработка образцов при 250–300° не приводит, по рентгеновским данным, к заметным фазовым превращениям. Однако ИК-спектроскопические, дилатометрические и диэлектрические измерения в пленках указывают на предкристаллизационную подвижность и появление упорядоченности макромолекул ПЭИС-П.

Как видно из рис. 1, а, после процесса имидизации, чему соответствует минимум на кривой 1 при 210°, наблюдается скачкообразное увеличение длины образца в интервале 210–300°, обусловленное эффектом самоориентации макроцепей ПЭИС-П, который был обнаружен ранее на ПЭИ-П, но в более узком температурном интервале [1]. По кривой охлаждения 2 была определена температура стеклования ПЭИС-П. Она равна 230° и совпадает с величиной, определенной термомеханическим методом (кривые 2, 3, рис. 1, б). Температура размягчения ПЭАКС-П составляет 130–140°. У пленок ПЭИС-П, прогретых при различных температурах от 200 до 250°, температура размягчения практически не меняется (225–230°) (рис. 1, б, кривые 2–5). Однако кривые податливости у образцов, прогретых при температурах выше 250°, заметно различаются, становясь более пологими по мере увеличения температуры. Это обусловлено, как показали рентгенографические данные, кристаллизацией полимера. Из представленных результатов также следует, что кристаллизация ПЭИС-П начинается при более высоких температурах (300°), чем у ПЭИ-П (210–220°),

Молекулярная подвижность, обеспечивающая те или иные изменения структуры пленок ПЭИС-П, была исследована методом диэлектрических потерь. На рис. 2 представлены температурные зависимости электрической емкости образцов C и угла диэлектрических потерь $\tg \delta$ для ПЭАКС-П,

ПЭИС-П и для сравнения ПЭИ-П. Наблюдаемые при 120–160° в ПЭАКС-П пики $\text{tg } \delta$ и C связаны с диэлектрической поляризацией сегментов цепи, несущих карбоксильные и амидные группы. В результате реакции внутримолекулярной имидизации, имеющей большую скорость при этих температурах, форма температурных зависимостей $\text{tg } \delta$ и C зависит от скорости нагрева образца в ходе измерений [4].

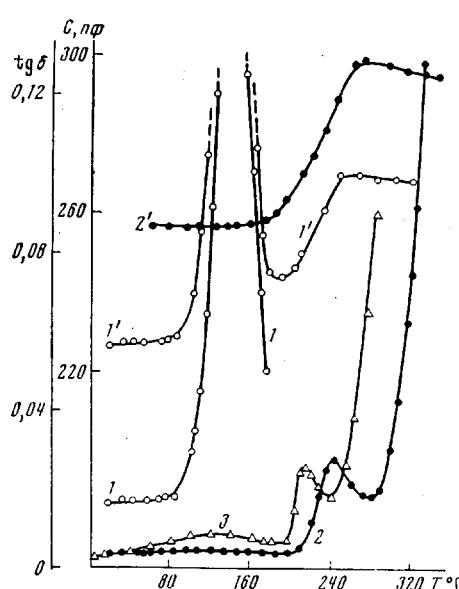


Рис. 2. Зависимость $\text{tg } \delta$ (1–3) и C (1', 2') от температуры для ПЭАКС-П (1, 1'); ПЭИС-П (2, 2') и ПЭИ-П (3) при частоте электрического поля 1000 Гц

В ПЭИС-П при 120–160°, так же как в ПЭИ-П, наблюдаются области $\text{tg } \delta_{\max}$, происхождение которых может быть обусловлено движением либо оставшихся в цепи нециклизованных полярных групп COOH и NH_2 , либо полярных групп полиэфиримида. При 240–250° для ПЭИС-П наблюдается релаксационный процесс, сопровождающийся появлением $\text{tg } \delta_{\max}$ и ростом C . Аналогичный процесс наблюдался ранее для ПЭИ-П, но при более низких температурах, и связывался с подвижностью полярных групп в диангидридной части звена молекулы. Энергия активации данного процесса для ПЭИС-П ~ 130 ккал/моль, для ПЭИ-П ~ 95 ккал/моль. Область $\text{tg } \delta_{\max}$ сдвигается в сторону высоких температур при увеличении температуры и длительности термообработки. В полимерах, не содержащих кислородных мостиков в диангидридной части молекул (полипиромеллитимид), подобные процессы обнаружить не уда-

ется [4]. При температурах выше 300° наблюдается экспоненциальный рост $\text{tg } \delta$, обусловленный ростом потерь проводимости.

Структурные изменения, возникающие в неориентированных пленках ПЭИС-П в процессе термообработки, фиксировались на рентгенограммах и по ИК-спектрам. При обработке пленок в ИК-спектрах, кроме изменения полос, обусловленных имидизацией [1], появляются новые полосы при 525, 540, 565, 630, 670, 728, 1060, 1120 и 1625 cm^{-1} , интенсивность которых растет при увеличении температуры (160–250°). Эти полосы могут быть связаны с внутримолекулярной упорядоченностью, вызванной увеличением количества более устойчивых поворотных изомеров. При прогревании пленки выше 300° в спектре появляется новая полоса при 800 cm^{-1} и заметно увеличивается интенсивность полос при 860 и 930 cm^{-1} . Эта группа полос характеризует трехмерный порядок, который фиксируется на рентгенограммах.

Сопоставление спектров ПЭИС-П и ПЭИ-П (рис. 3) позволяет провести отнесение некоторых полос поглощения к соответствующим группам. В области 1000–1300 cm^{-1} изменения в спектрах при термообработке образцов аналогичны. Поглощение в этой области вызвано колебаниями групп С—О в сложноэфирной группировке. В области 800–900 cm^{-1} наблюдается заметная разница в поведении полос поглощения при нагревании образцов ПЭИС-П и ПЭИ-П. Так как молекулы этих полимеров отличаются только своей диаминной составляющей (кислород заменен на серу), можно полагать, что в области 800–900 cm^{-1} проявляются колебания этой части молекул.

Качественные изменения на рентгенограммах и ИК-спектрах свиде-

тельствуют о том, что максимальная кристалличность достигается у образцов ПЭИС-П, прогретых до 380° (рис. 3, 4).

При перпендикулярном расположении плоскости пленки-образца относительно падающего луча (рис. 4, а) на рентгенограмме наблюдается несколько четких дифракционных колец $M_1, M_2, M_3, M_4, M_5, M_6$ и M_7 , с межплоскостными расстояниями 13,4; 6,6; 5,9; 5,6; 4,0; 3,7; 3,4 Å соответственно.

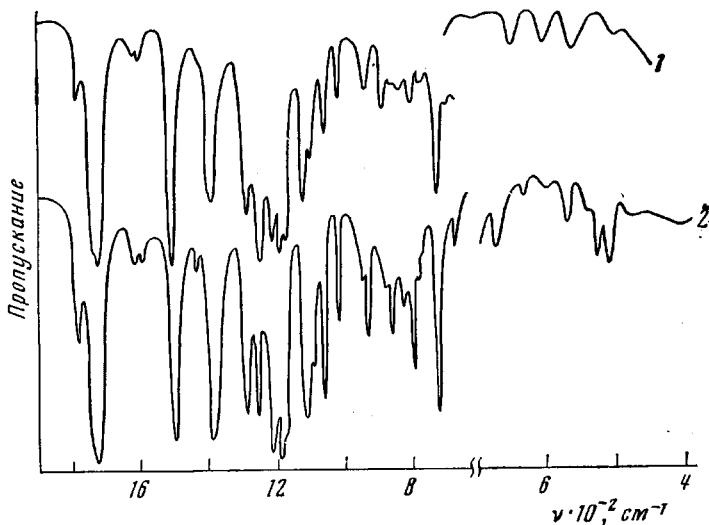


Рис. 3. ИК-спектры пленок ПЭИ-П (1) и ПЭИС-П (2), прогретых до 380°

На рентгенограмме, полученной от пленок, расположенных параллельно падающему лучу (рис. 4, б), можно наблюдать перераспределение интенсивности ряда отражений. Рефлекс M_1 локализуется в плоскости пленки, что указывает на расположение полимерных цепей и осей макромолекул с в этой плоскости [2]. Ориентация других рефлексов значительно ниже: рефлексы M_3 и M_4 локализованы в области, близкой к плоскости пленки, а M_5 и M_7 имеют максимальную интенсивность в направлении, перпендикулярном к поверхности пленки. Очень высокая интенсивность рефлекса M_5 на рис. 4, б по сравнению с интенсивностью того же рефлекса на рис. 4, а указывает на преимущественное расположение кристаллических плоскостей с $d=4$ Å в плоскости пленки.

Таким образом, в неориентированной пленке возникает упорядоченная структура с аксиально-плоскостной ориентацией кристаллитов. Оси макромолекул (ось c) изотропно располагаются в плоскости пленки и одновременно в плоскости пленки происходит преимущественная ориентация кристаллических плоскостей с $d=4$ Å.

При дополнительной ориентации химически и термически имидизованных пленок ПЭИС-П, прогретых до 220–230°, на рентгенограммах наблюдается аморфная текстура, что указывает на образование дальнего порядка в расположении звеньев вдоль оси полимерной цепи [5]. Сопоставляя температуру возникновения такой структуры с температурой области $\text{tg } \delta_{\max}$ дипольных потерь (240–250°), можно предположить, что дипольная поляризация полярных групп обусловлена движением, приводящим к одномерной упорядоченности звеньев вдоль цепи.

При дальнейшей термообработке таких пленок происходит их кристаллизация, и на рентгенограммах возникает аксиальная текстура. Ось текстуры является ось полимерной цепи (ось c). На рис. 4, в приведена схема рентгенограммы пленки ПЭИС-П, вытянутой на 170% при 230° и прогретой до 380°. Аксиальная ось текстуры совпадает с направлением оси вытяжки. Период идентичности, рассчитанный по слоевым линиям, равен 53,6 Å и указывает на существование вдоль оси полимерной цепи винтовой оси вто-

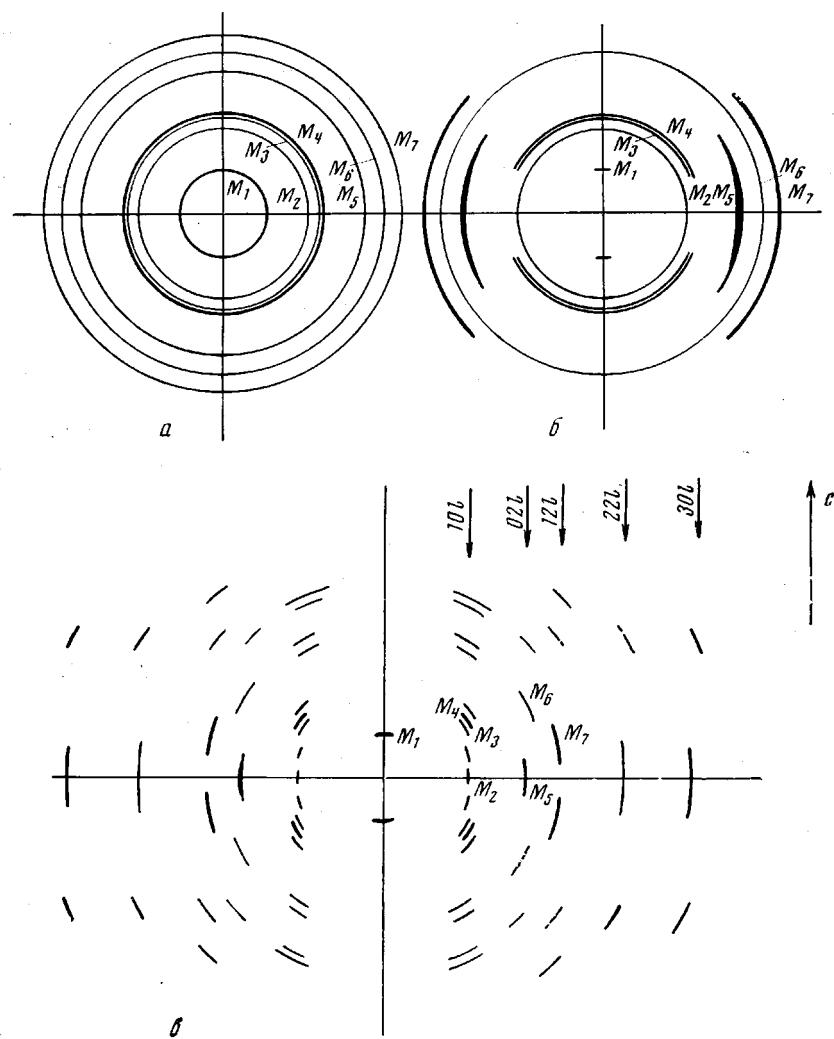


Рис. 4. Схема расположения рефлексов на рентгенограммах неориентированной пленки ПЭИС-П, прогретой до 380° (а, б) (рентгеновый луч перпендикулярен (а) и параллелен плоскости образца (б)), и пленки, ориентированной на 170% при 230° с последующей термообработкой до 380° (в)

рого порядка. 28 независимых рефлексов рентгенограммы были индексированы на основе орторомбической ячейки с $a=6,61$; $b=8,02$ и $c=53,60 \text{ \AA}$ (рис. 4, в). Через ячейку проходят две полимерные цепи. Плотность кристаллических областей, рассчитанная для четырех мономерных единиц в ячейке, равна $1,475 \text{ g/cm}^3$; экспериментальное значение плотности равно $1,456 \text{ g/cm}^3$. В табл. 1 приведены значения межплоскостных расстояний для предложенной элементарной ячейки ПЭИС-П $d_{\text{расч}}$ и межплоскостные расстояния рефлексов на текстуррентгенограмме $d_{\text{окс}}$.

Таким образом, изучение процесса кристаллизации пленок ПЭИС-П позволяет считать, что этот процесс протекает в две стадии: в интервале температур $220-250^\circ$ возникает внутримолекулярная упорядоченность звеньев вдоль оси цепей, а затем в интервале $300-350^\circ$ образуется трехмерный кристаллический порядок.

Конформация макромолекул ПЭИС-П в кристаллических областях была рассмотрена с помощью атомных моделей. Наличие винтовой оси второго порядка в направлении полимерной цепи, как и в случае ПЭИ-П [3], дает

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные значения межплоскостных
расстояний для ПЭИС-II

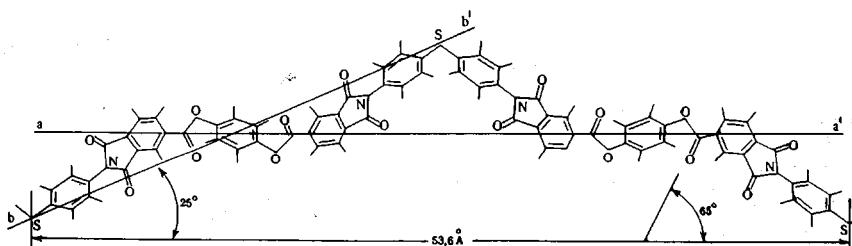
hkl	$d_{\text{эксп}}$	I	$d_{\text{расч}}$	hkl	$d_{\text{эксп}}$	I	$d_{\text{расч}}$
1.0.0	6,61	ср	6,61	1.2.3	3,36	о. с	3,37
1.0.2	6,42	ср	6,42	1.2.6	3,18	ср	3,20
1.0.4	5,94	с	5,94	1.2.11	2,83	ср	2,80
1.0.5	5,63	о. с	5,64	1.2.13	2,59	ср	2,64
1.0.6	5,30	ср	5,31	1.2.14			2,55
1.0.11	3,93	сл	3,93	1.2.17	2,31	ср	2,32
1.0.12	3,70	ср	3,70	1.2.20	2,08	сл	2,11
1.0.15	3,15	ср	3,15	2.0.20			2,08
1.0.16	2,98	ср	2,99	2.2.0	2,56	ср	2,55
1.0.20	2,47	ср	2,49	2.2.11	2,27	ср	2,26
0.2.0	4,01	о. с	4,01	2.2.16	2,07	сл	2,03
0.2.5	3,76	ср	3,75	2.2.19	1,89	сл	1,94
0.2.9	3,34	ср	3,32	3.0.0	2,21	ср	2,20
0.2.11	3,09	ср	3,09	3.2.0	1,93	ср	1,93
0.0.4	13,4	о. с	13,4	2.4.0	1,71	ср	1,72
				3.0.9	2,09	ср	2,06

Таблица 2

Поляризация некоторых полос поглощения в ИК-спектрах
ориентированного ПЭИС-II

$\nu, \text{ см}^{-1}$	Отнесение	$R = D_{\parallel}/D_{\perp}$	α
728	Колебание имидного цикла	0,475	64—66
800	Кристаллическая полоса	0,094	—
1170		3,60	—
1190		4,50	30—33
1210	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$	3,72	33—36
1250		4,00	32—35
1285		4,40	31—34
1385	$\nu_{\text{C}-\text{N}}$ в имидном цикле	3,66	33—36
1500	Плоскостные колебания скелета бензольного кольца	3,37	32—37
1725	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ в имидном цикле	0,60	61—62
1740	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ в сложноэфирной группировке	0,43	65—67
1780	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ в имидном цикле	3,06	29—36

возможность предположить, что наиболее вероятная форма молекулярной цепи — зигзаг. Учитывая плоскостное строение фталимидного кольца [6] и сложноэфирной группировки [7] и принимая во внимание, что валентный угол атома серы в группе фенил — сера — фенил равен 110° [8], для ПЭИС-II была предложена наиболее вытянутая конформация цепи



где $a-a'$ — ось макромолекулярной цепи, $b-b'$ — ось мономерного звена.

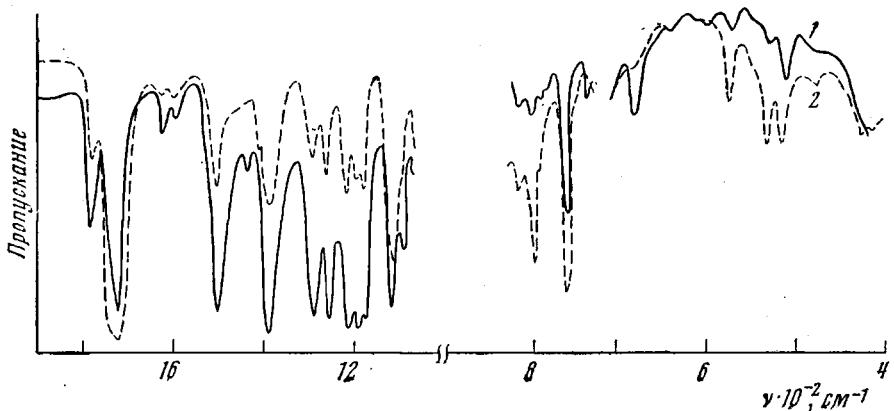


Рис. 5. ИК-спектр вытянутой на 170% и термообработанной до 350° пленки ПЭИС-П при E_{\parallel} (1) и при E_{\perp} (2)

Поскольку валентный угол атома серы (110°) меньше валентного угла атома кислорода в ПЭИ-П ($124-126^{\circ}$), то молекулярная цепь ПЭИС-П имеет более сжатый зигзаг. Проекция мономерного звена ПЭИС-П на ось молекулы равна $26,8 \text{ \AA}$ (для ПЭИ-П она составляет 29 \AA). Угол наклона звена ПЭИС-П относительно оси вытяжки равен $\sim 25^{\circ}$.

Подобное конформационное строение макромолекул ПЭИС-П подтверждается данными поляризованной ИК-спектроскопии. На рис. 5 приведены спектры вытянутой на 170% и термообработанной до 350° пленки ПЭИС-П. Наблюдаемая поляризация полос поглощения аналогична поляризации в спектрах ориентированных ПЭИ-П [3]. Из полученных спектров рассчитаны углы α , характеризующие направление переходных моментов относительно оси вытяжки [9] (табл. 2). Изменение углов α для ПЭИС-П по сравнению с подобными углами в ПЭИ-П соответствует конформации с более сжатым зигзагом.

Наличие более сжатой зигзагообразной конформации у ПЭИС-П с повышенной заторможенностью движения в диаминной части молекулы требует более высокой энергии для конформационных изменений, приводящих к упорядоченной укладке цепей. Это подтверждается более высокими значениями времен релаксации и энергии активации дипольных потерь в ПЭИС-П по сравнению с ПЭИ-П.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адррова, А. И. Артюхов, Ю. Г. Баклагина, Т. И. Борисова, М. М. Котон, Е. В. Кувшинский, А. Мирзаев, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., A14, 2166, 1972.
2. Н. А. Адррова, А. И. Артюхов, Ю. Г. Баклагина, Т. И. Борисова, М. М. Котон, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., A15, 153, 1973.
3. Ю. Г. Баклагина, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Л. Н. Коржавин, Высокомолек. соед., A15, 2738, 1973.
4. Т. И. Борисова, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Сб. Синтез, структура и свойства полимеров, «Наука», 1970.
5. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 7, 80, 1965.
6. C. S. Petersen, Acta chem. scand., 23, 2389, 1969.
7. R. de P. Daubeny, C. W. Bunn, C. J. Brown, Proc. Roy. Soc., A226, 531, 1954.
8. B. J. Tabor, E. P. Magré, J. Boon, Europ. Polymer J., 7, 1127, 1971.
9. R. D. Fraser, J. Chem. Phys., 29, 1428, 1952.