

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVIII

1976

№ 2

УДК 541.64 : 539.2

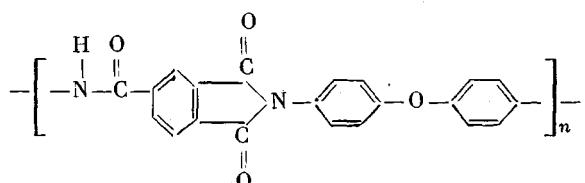
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИАМИДОИМИДА

А. Е. Аэриэль, Е. Г. Лурье, Л. Г. Казарян,
Э. Л. Участкина, В. Д. Воробьев, М. Л. Доброхотова,
Л. И. Чудина, Е. Г. Шкурова

Изучение структурных превращений и механических свойств в процессе одноосного растяжения нового термостойкого полимера – полииамидоимида показало, что под влиянием тепла происходит кристаллизация в полииамидоимидах пленках с одновременным образованием высокоориентированной плоскостной текстуры кристаллитов. Установлен экстремальный характер изменения механических свойств при изменении температуры деформации аморфных полииамидоимидов. Области аномального изменения механических свойств обусловлены процессами ориентации и кристаллизации, протекающими при различных температурах.

Полииамиды, будучи жесткоцепными полимерами, относятся к классу трудно кристаллизующихся полимеров. Механическое поле, создавая ориентационный порядок, существенно облегчает их кристаллизацию. В свою очередь и механические свойства очень чувствительны к структурным превращениям, почему в работах последних лет [1–6] большое внимание уделяется исследованию структурно-механических характеристик полииамидов.

В данной работе изучены указанные характеристики нового полимера – полииамидоимида (ПАИ), имеющего следующее строение мономерного звена:



Испытания проводили на пленочных образцах, полученных методом полива раствора полимера в смеси полярных растворителей на подложку с последующей термообработкой для удаления растворителя. Толщина пленок составляла 25–30 мкм. Механические свойства пленок определяли в режиме одноосного растяжения с постоянной скоростью на универсальной машине «Инстрон». Растяжение проводили в изотермических условиях в интервале температур 20–300°. При определении разрушающего напряжения σ_p и относительного удлинения при разрыве ε_p скорость деформации составляла 50 мм/мин, а при определении модуля упругости E – 1 мм/мин. В дальнейшем, для краткости, разрушающее напряжение σ_p будем называть прочностью. Образцы вырезали на специальном приспособлении в виде полосок 10×100 мм. Характеристическую вязкость пленок определяли при температуре 25° в вискозиметре Уббелоде в растворе N-метилпирролидона. Плотность пленок определяли пикнометрическим методом и методом градиентных труб в растворе KI.

Процессы кристаллизации и ориентации в пленках изучали методом дифракции рентгеновых лучей под большими углами. Дифракционную картину регистрировали

как фотографическим, так и ионизационным методами с использованием дифрактометра ДРОН-1 и аппарата УРС-60. Во всех случаях использовали фильтрованное излучение $\text{Cu } K\alpha$. Для съемки образцы готовили, склеивая пленку в пачку до толщины 1,5–2 мм. Образцы устанавливали так, что плоскость пленки была параллельна первичному пучку рентгеновых лучей (съемка «вбок»). При записи дифрактограмм образец врашали со скоростью 66 об/мин в плоскости, перпендикулярной первичному пучку. Скорость вращения счетчика составляла $1/4$ град/мин. Степень кристалличности определяли по формуле

$$K = \frac{I_{\text{кр}}}{I_{\text{кр}} + I_{\text{ам}}},$$

где $I_{\text{кр}}$ и $I_{\text{ам}}$ — интегральная интенсивность лучей, отраженных кристаллической фазой и аморфной фазой соответственно. Прямая линия, проведенная через точки дифрактограммы под углами $2\theta=10$ и 38° , аппроксимировала линию фона (рис. 1). Кривая аморфного гало строилась умножением интенсивностей на дифрактограмме

Характеристики структуры и свойств полиамидоимидных пленок

ПАИ	$T, ^\circ\text{C}$	$K, \%$	$\phi, \text{ угл. град}$	$\rho, \text{ г/см}^3$	$E \cdot 10^{-3}, \text{ кГ/см}^2$	$[\eta], \text{ дЛ/г}$	$\sigma_p, \text{ кГ/см}^2 (100^\circ)$
I	200	0	—	1,359	28,5	0,68	750
II	250	15	30	1,390	32,4	0,60	900
III	300	21	26	1,402	34	0,56	1100
IV	350	28	18	1,407	34,6	0,53	990

аморфной пленки на переходный коэффициент $I_{15}/I_{\text{ам}15}$ (интенсивность на дифрактограмме частично кристаллического образца под углом $2\theta=15^\circ$ и аморфного образца под этим же углом соответственно).

Текстуру кристаллитов в пленках изучали съемкой в фотографической камере и измерениями на дифрактометре. Углы дезориентации кристаллитов ϕ определяли по полуширине кривой азимутального распределения интенсивности меридионального рефлекса (001) при медленном вращении образца вокруг первичного пучка рентгеновых лучей.

Структура исходных полиамидоимидов. Для получения набора полиамидоимидов различной структуры полностью аморфные пленки подвергали термообработке в свободном состоянии в интервале температур от 200 до 350° , время отжига меняли от 5 мин. до 1 часа. Основные данные сведены в таблице.

Установлено, что отжиг приводит к упорядочению структуры пленок. Достигнутые значения кристалличности невелики и возрастают с увеличением температуры отжига. В указанном интервале времени не наблюдали существенного изменения степени кристалличности. Поэтому в таблице даны средние значения степени кристалличности только в зависимости от температуры отжига. В дальнейшем соответственно температурам отжига $200, 250, 300, 350^\circ$ пленкам были присвоены названия ПАИ-I – ПАИ-IV. Термообработка при 200° не приводит к изменению структуры, структура пленки остается аморфной, отжиг при 250° приводит к появлению небольшой кристалличности $\sim 15\%$; при 300 и 350° приводит к значительному росту степени кристалличности, 21 и 28% соответственно. Однако структура пленки ПАИ-II отличается от структуры пленок ПАИ-III и -IV не только меньшим значением степени кристалличности, но и характером трехмерной упорядоченности. Если на дифрактограмме пленки, ото-

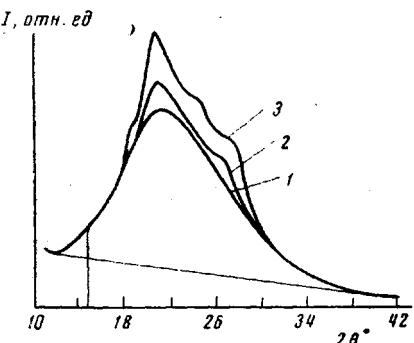


Рис. 1. Дифрактограмма пленок ПАИ-I (1), -II (2) и -IV (3)

ры, структура пленки остается аморфной, отжиг при 250° приводит к появлению небольшой кристалличности $\sim 15\%$; при 300 и 350° приводит к значительному росту степени кристалличности, 21 и 28% соответственно. Однако структура пленки ПАИ-II отличается от структуры пленок ПАИ-III и -IV не только меньшим значением степени кристалличности, но и характером трехмерной упорядоченности. Если на дифрактограмме пленки, ото-

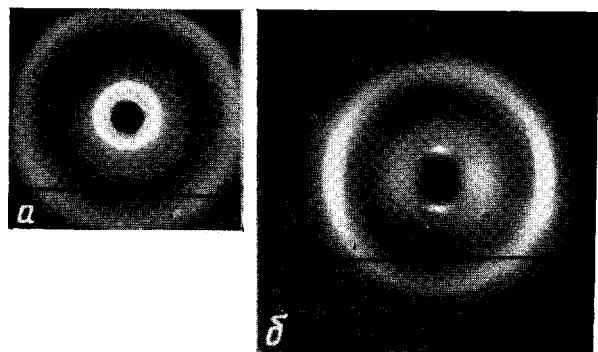


Рис. 2. Рентгенограммы пленок ПАИ-IV, снятые «в лоб»
(а) и «вбок» (б)

жженной при 350° (рис. 1, кривая 3), есть четыре четких максимума под углами $2\theta=19; 20,5; 24,5$ и 27° ; то на дифрактограмме пленки ПАИ-II (кривая 2) наблюдаются только два максимума под углами $2\theta=20,5$ и 27° и они довольно диффузны. Все это свидетельствует о том, что кристаллиты в пленке ПАИ-II либо малы по своим размерам, либо имеют частично упорядоченную структуру по сравнению с кристаллитами в пленках ПАИ-III и -IV.

Изучение структуры отожженных пленок показало наличие ориентации. Рентгенограммы пленки ПАИ-IV, снятые «в лоб» и «вбок», показаны на рис. 2. На рентгенограмме, снятой «вбок» (рис. 2, б), рефлекс (001) виден в виде двух четких симметричных пятен, лежащих на меридиане, а на рентгенограмме, снятой «в лоб», этот рефлекс представляется в виде изотропного кольца. Этот факт позволяет предположить о наличии плоскостной текстуры, когда ось *c* лежит в плоскости пленки. Азимутальное распределение интенсивности экваториального рефлекса при съеме «вбок», записанное на дифрактометре, хорошо совпадает с теоретическим для идеальной плоскостной текстуры. Такую же ориентацию в полиимидных пленках наблюдали в полиэфиримиде [2] и в полипиromеллитимиде [3].

Таким образом, при отжиге аморфной пленки в свободном состоянии кристаллизация идет с ориентацией, приводящей к плоскостной текстуре кристаллитов, когда оси *c* располагаются в плоскости пленки, а сами кристаллиты могут иметь любую ориентацию вокруг этих осей. Угол дезориентации осей *c* кристаллитов относительно плоскости пленки падает с увеличением температуры отжига от 32° (для ПАИ-II) до 18° (для ПАИ-IV) (таблица). Необходимо отметить, что, хотя ориентация кристаллитов при отжиге происходит без внешних сил, степень ориентации в ПАИ-IV очень высокая. Пленка ПАИ-IV имеет довольно совершенную текстуру со 100%-ной степенью ориентации кристаллитов и углом их дезориентации, близким по величине к углу дезориентации в сильно вытянутом полиамидиомиде (рис. 4).

Таким образом, были получены четыре типа пленок с различной степенью совершенства структуры, которые в дальнейшем подвергали механическим испытаниям при различных температурах: 1) ПАИ-II – аморфная, неориентированная; 2) ПАИ-II – частично кристаллическая, слабо ориентированная; 3) ПАИ-III – кристаллическая, ориентированная; 4) ПАИ-IV – максимально кристаллическая и наиболее ориентированная.

Механические свойства. Основная задача этой части работы сводилась к выяснению зависимости механических свойств ПАИ как от исходной структуры, так и от ее изменения в процессе деформации. На рис. 3 изображены кривые нагрузка – деформация указанных типов пленок при разных температурах. Для пленок ПАИ-I и -II наблюдали три типа кривых *σ* – *ε*: кривые хрупкого разрушения, кривые с ярко выраженным максимумом вследствие процесса шейкообразования и кривые, отвечающие высокоэластическим и пластическим деформациям. Для пленок ПАИ-III и -IV наблюдали только первый и третий тип кривых. Отсутствие максимумов на кривых во всем исследованном диапазоне температур указывает на то, что деформация кристаллических ПАИ не связана с образованием шейки. Следует отметить, что при изучении других полиимидов мы сталкивались с аналогичным явлением: шейкообразование более характерно для аморфных полимеров, чем для кристаллических [5, 6]. Как известно, в случае гибкоцепных полимеров шейка более специфична для кристаллических материалов [7].

По данным таблицы можно судить о влиянии исходной структуры ПАИ на механические свойства пленок. Величина модуля упругости возрастает с ростом упорядоченности, что хорошо известно для большинства полимеров. Экстраполяция значений плотности пленок в зависимости от их степени кристалличности к 100%-ной кристалличности дает значение плотности кристаллической фазы $\rho_c=1,56 \text{ г/см}^3$. Прочность пленок сложным об-

разом зависит от температуры (таблица, рис. 4). При переходе от ПАИ-I к ПАИ-III величина σ_p возрастает, а затем уменьшается. Мы предположили, что немонотонное изменение прочности связано с тем, что термообработка ПАИ помимо кристаллизации вызывает побочные процессы. Это предположение подтвердилось после оценки характеристической вязкости пленок. Как видно из данных таблицы, с увели-

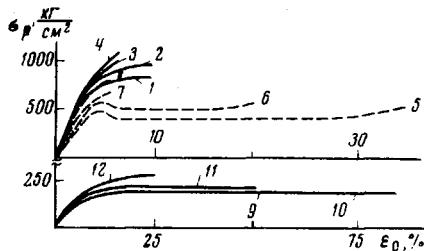


Рис. 3

Рис. 3. Кривые растяжения пленок при температурах: 100 (1–4), 175 (5–8), 275° (9–12)

Пленки ПАИ-I (1, 5, 9), -II (2, 6, 10), -III (4, 8, 11) и -IV (3, 7, 12)

Рис. 4. Температурная зависимость σ_p (1–4) и ε_p (5–8). На рисунке дана схема типичных рентгенограмм I–IV структур аморфных пленок после растяжения (см. текст)

Пленки ПАИ-I (1, 5), -II (2, 6), -III (4, 7) и -IV (3, 8)

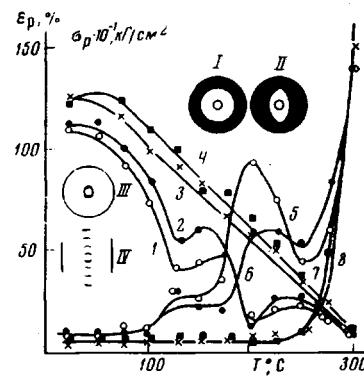


Рис. 4

чением температуры термообработки значение $[\eta]$, которое является характеристикой молекулярной массы полимера, падает, что указывает на протекание процесса деструкции. Таким образом, при термообработке ПАИ происходят два процесса, по-разному влияющие на прочность: кристаллизация повышает, а деструкция снижает σ_p . Конкуренция этих процессов вызывает экстремальный характер изменения прочности от условий термообработки.

На рис. 4 представлены температурные зависимости деформационно-прочностных свойств ПАИ. В первую очередь можно отметить качественное различие в характере температурных зависимостей для пленок ПАИ разной структуры. Для пленок ПАИ-III и -IV с хорошо упорядоченной структурой температурные кривые имеют монотонный характер. Для аморфного и малоупорядоченного ПАИ-I и -II температурные зависимости как прочности, так и удлинения экстремальные.

Кривая изменения прочности при изменении температуры для кристаллических образцов ПАИ-III и -IV имеет привычный для большинства полимеров вид: прочность падает с ростом температуры почти линейно. Изменение ε_p также имеет обычный вид: вначале при повышении температуры значение ε_p мало ($\sim 10\%$) и практически не меняется, а затем, при некоторой характерной температуре (известной как температура хрупкости), резко возрастает (до 170%). Что касается ПАИ-I и -II, то для них можно выделить несколько температур, где меняется характер изменения ε_p и σ_p , причем в ряде случаев эти изменения можно считать аномальными (аномальные зависимости прочности от температуры наблюдались на других полиимидах [5, 6]). Так, наблюдаются аномальные области, где прочность возрастает, несмотря на повышение температуры, вследствие этого на кривой σ_p-T возникают два максимума. В области температур 200–250° одновременно с ростом прочности резко падает эластичность при повышении температуры. Обращает внимание и тот факт, что различие в значениях σ_p и ε_p для пленок различающихся структур практически исчезает при 300°.

Отмеченные факты позволяют полагать, что деформационно-прочностные свойства непосредственно связаны со структурными изменениями при деформации, которые по-разному проявляются в различных температурных зонах. В связи с этим был проведен рентгеноструктурный анализ образцов ПАИ-І и -ІІ после растяжения.

Структурные изменения ПАИ-пленок при их деформации. На рис. 4 приведены типичные рентгенограммы пленок (І-ІІІ) после испытаний в соответствующих температурных зонах. Деформация при низких температурах (до 125°, рис. 4, І) не приводит к изменению структуры, она остается аморфной и изотропной; при растяжении в области 125–200° появляется ориентация аморфного гало (рис. 4, ІІ). Ориентация, по всей видимости, и приводит к отмеченному росту прочности. Это согласуется также с одновременным ростом удлинения по сравнению с изотропными образцами. Выше 200° идет кристаллизация ПАИ (рис. 4, ІІІ). Вначале основное действие кристаллизации сводится к повышению жесткости цепи – именно с этим можно связать рост прочности и снижение эластичности. Ориентация кристаллитов при этом невелика. При температурах выше 275° молекулярная подвижность ПАИ в механическом поле становится достаточно высокой, реализуются большие деформации (вплоть до 175%). При этом образуется ориентированная кристаллическая пленка с аксиальной текстурой кристаллитов (рис. 4, ІV), причем образование такой структуры характерно для всех полиамидоимидов независимо от их исходной структуры. Не случайно поэтому и механические свойства в этой области температур перестают зависеть от исходного состояния.

Таким образом, механические свойства ПАИ находятся в прямой зависимости от их структуры. Кристаллические пленки с ростом температуры от 20 до 270° мало деформируются. При более высокой температуре начинает проявляться молекулярная подвижность, удлинение резко возрастает вплоть до 170%. В результате образуется аксиальная текстура кристаллитов. Для аморфных или частично упорядоченных ПАИ можно обнаружить с ростом температуры целый спектр структурных превращений, влияющий на механические свойства. Во-первых, ориентация аморфного полимера при небольшом росте деформации и первом упрочнении; во-вторых, кристаллизация при падении деформации и втором упрочнении и, наконец, образование ориентированной кристаллической структуры и совпадение деформационно-прочностных свойств со свойствами первоначально кристаллических полимеров.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
26 II 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. П. Краснов, В. С. Захаров, Химич. волокна, 1971, № 1, 48.
2. Н. А. Адррова, А. И. Артиюков, Ю. Г. Баклагина, Т. К. Борисова, М. М. Котон, Н. В. Мизайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., А14, 2166, 1972; А15, 153, 1973; А16, 1658, 1974.
3. R. Ikeda, J. Polymer Sci., B4, 453, 1966.
4. Е. Г. Лурье, Л. Г. Казарян, В. В. Коврига, М. Л. Лебединская, М. Л. Доброхотова, Л. Н. Емельянова, Пласт. массы, 1970, № 8, 59; Высокомолек. соед., А13, 603, 1971.
5. Л. Г. Казарян, Е. Г. Лурье, Э. Л. Участкина, М. Д. Френкель, П. М. Танунина, Л. Н. Емельянова, М. Л. Доброхотова, Высокомолек. соед., А14, 1087, 1972.
6. Э. Л. Участкина, Е. Г. Лурье, В. В. Коврига, Л. Г. Казарян, В. Д. Воробьев, М. Л. Доброхотова, Л. Н. Емельянова, С. А. Закоциков, П. М. Танунина, К. П. Померанцева, Пласт. массы, 1973, № 5, 49.
7. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. 2-е, «Химия», 1967.