

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVIII

1976

№ 8

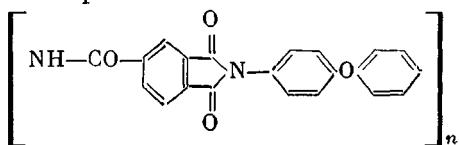
УДК 541.64 :536.58

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИАМИДОИМИДЕ

Е. Г. Лурье, М. Д. Френкель, Э. Л. Участкина,
Л. Г. Казарян, А. Е. Азриэль

Термомеханическим и дилатометрическим методами изучены особенности температурных переходов в аморфном и кристаллическом полиамидоимиде (ПАИ). Показано, что нагревание аморфного ПАИ выше температуры стеклования вызывает его кристаллизацию, что приводит к появлению экстремумов на термомеханической и дилатометрической кривых. Область размягчения кристаллического ПАИ сопровождается образованием высокоориентированной структуры. Обнаружено явление самоудлинения, возможной причиной которого является образование плоскостной текстуры с преимущественным расположением осей макромолекул в плоскости пленки.

Полиамидоимиды (ПАИ) — новые полимеры, удачно сочетающие в себе высокую термо- и теплостойкость с технологичностью при переработке. В настоящей работе изучены температурные переходы в ПАИ-пленках, имеющих строение мономерного звена



Проведенные ранее исследования показали [1], что на основе ПАИ можно получать пленки с аморфной и кристаллической структурой. При нагревании выше 200° аморфные образцы кристаллизуются. Особенностью ПАИ является образование в процессе кристаллизации анизотропной структуры — плоскостной текстуры с расположением осей макромолекул в плоскости пленки. Такого рода ориентация возникает самопроизвольно, без какого-либо действия механической нагрузки и связана с особенностями упаковки цепей при кристаллизации пленок ПАИ. Степень этой ориентации довольно высока, угол дезориентации составляет 18–30°. Кроме того, было показано, что под действием механической нагрузки можно получить высокоориентированную аксиальную текстуру [1]. Представляло интерес выяснить, как эти структурные особенности проявляются в области температурных переходов при испытании образцов ПАИ под нагрузкой (термомеханическим методом) и в свободном состоянии (дилатометрическим методом).

Были исследованы аморфные (ПАИ-а) и кристаллические (ПАИ-к) пленки. Степень кристалличности ПАИ-к составляла ~25%. ПАИ-а имела изотропную структуру. ПАИ-к — плоскостную текстуру кристаллитов с углом дезориентации осей макромолекул относительно плоскости пленки — 28°. Пленки получали методом полива из раствора полимера в смеси полярных растворителей; толщина пленок 25–30 мкм. Термомеханические кривые растяжения пленок снимали при периодическом нагружении в течение 30 сек. и ступенчатом нагревании с выдержкой температурных площадок в интервале 20–400°. Кривые линейного термического расширения получали при ступенчатом нагревании в диапазоне температур 20–350° по методике [2]. Рентгенографический анализ проводили на дифрактометре ДРОН-1.

На рис. 1 представлены термомеханические кривые ПАИ-а и ПАИ-к для напряжений 10 и 100 кГ/см². Для всех кривых характерно наличие областей резкого подъема деформации, что свидетельствует об осуществлении температурных переходов в полимере. Одна область соответствует температуре 280° (рис. 1, а), которая сдвигается на несколько градусов влево в результате увеличения нагрузки (рис. 1, б). Обращает на себя внимание то обстоятельство, что переход в области 280° практически один и тот же для ПАИ-а и ПАИ-к. Еще один переход, в области 180°, виден на кривой 1 (рис. 1, б) для аморфной пленки. Термомеханические кривые примечательны тем, что проходят через максимум и после возрастания деформации наступает не менее резкое ее падение. Максимум на термомеханической кривой обычно свидетельствует о структурных изменениях в образце, протекающих в процессе самого термомеханического опыта.

В свете изложенного можно следующим образом интерпретировать полученные экспериментальные данные. Область 180° отвечает стеклованию аморфного полимера. При дальнейшем повышении температуры рост деформации после незначительного развития прекращается; после максимума деформация существенно снижается, практически до начального уровня. В дальнейшем ход кривой почти не различается для исходной аморфной и кристаллической пленок. Очевидно, что снижение деформации после стеклования связано с процессом кристаллизации. Такая трактовка соответствует общепринятым представлениям о том, что кристаллизация возможна лишь при температурах выше T_c . То, что этот переход не проявляется на рис. 1, а, объясняется малостью нагрузки, недостаточной для развития ощутимых деформаций.

Что касается увеличения деформации в области 280°, имеющего место для всех пленок, то, по всей вероятности, это обусловлено предплавлением кристаллитов. В процессе деформации в этой области размягчения под действием механического поля происходит ориентация кристаллитов, что подтверждается данными рентгеновской дифракции [1]. Именно ориентация является причиной резкого падения деформации после прохождения через максимум.

Дилатометрические кривые для кристаллического и аморфного полимеров представлены на рис. 2. Кривая для ПАИ-к имеет достаточно простой вид: она состоит из двух почти прямолинейных участков разного наклона, пересекающихся при 280°. Величина коэффициента термического линейного расширения α составляет на первом участке $3 \cdot 10^{-5}$ и на втором $-5 \cdot 10^{-5}$ град⁻¹. (Небольшая усадка на 0,1% в области 100° связана с выделением влаги, что характерно для большинства полиимидов.)

Дилатометрическая кривая ПАИ-а имеет сложный вид. Можно выделить широкую температурную область усадки пленки 200–280°. Основной причиной усадки можно назвать кристаллизацию ПАИ, что вполне естественно, если учесть разность плотностей: для ПАИ-а $\rho = 1,359$, для ПАИ-к — $1,402$ г/см³. Общая величина усадки достигает 4%, что соответствует изменению плотности при кристаллизации.

После прекращения усадки происходит резкое удлинение образца. Коэффициент удлинения при этом на 1,5 порядка превышает величину α на втором участке для ПАИ-к. Это явление можно назвать самоудлинением (или спонтанным удлинением) в отличие от обычного термического расширения материалов.

Эффект самоудлинения наблюдался нами ранее при дилатометрических испытаниях для полипиромеллитимидной пленки и наиболее подробно был изучен А. В. Сидоровичем с сотр. [3] на полизэфиримидных пленках. Молекулярная природа этого процесса не совсем ясна. Можно полагать, что удлинение может вызываться двумя причинами: а) изменением конформаций цепей из свернутых в более вытянутые; б) только переориентацией первоначально достаточно распрямленных макромолекул из изотропного состояния в плоскостную текстуру без изменения конформации. С целью

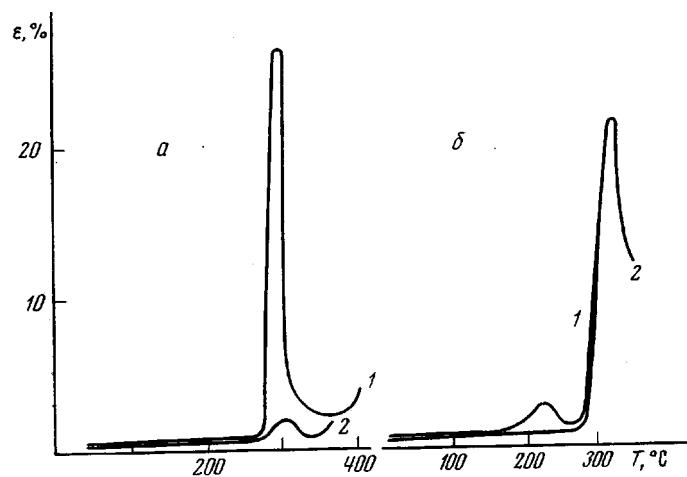


Рис. 1. Термомеханические кривые ПАИ-а (1) и ПАИ-к (2)
при $\sigma = 10$ (а) и 100 kG/cm^3 (б)

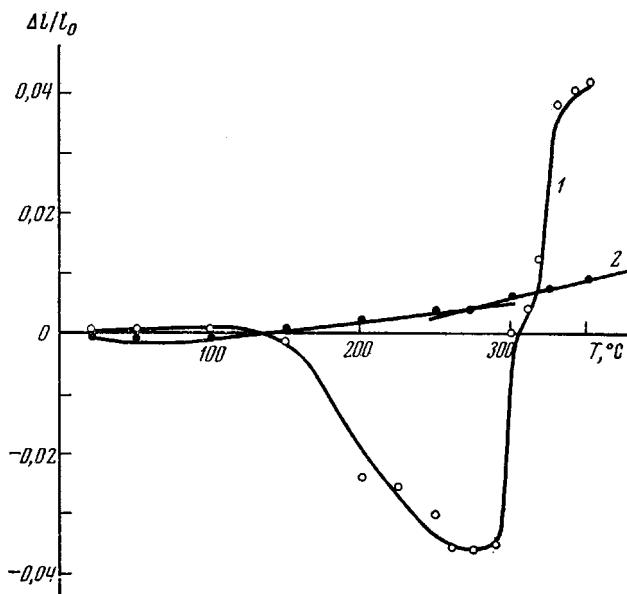


Рис. 2. Дилатометрические кривые ПАИ-а (1) и ПАИ-к (2)

$I, имп/сек$

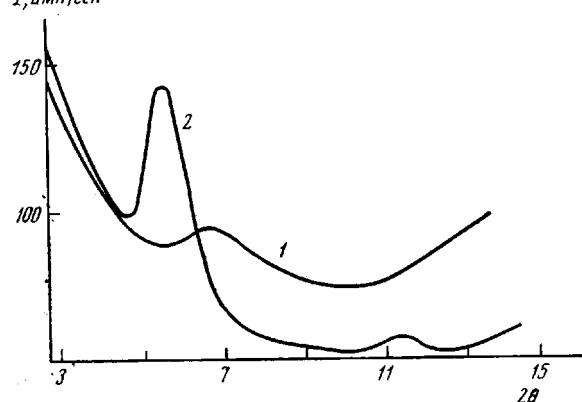


Рис. 3. Дифрактограммы ПАИ-а (1) и ПАИ-к (2)

выяснения этого были проведены следующие рентгенографические исследования.

На рис. 3 приведены кривые дифракции, полученные от пленок ПАИ-а и ПАИ-к. Дифрактограммы приведены только в области углов, дающих информацию о внутрицепной упорядоченности макромолекул. Пленка ПАИ-а дает аморфное гало, максимум которого лежит при $2\theta=6,4^\circ$. Пленка ПАИ-к обладает довольно хорошим кристаллическим пиком, лежащим при $2\theta=5,4^\circ$, что соответствует периоду d вдоль оси цепи в 16,35 Å. Одновременно с этим пиком для пленки ПАИ-к появляется и второй порядок отражения, лежащий при $2\theta \approx 11^\circ$, что указывает на довольно высокую степень порядка вдоль полимерной цепи.

Аналогичное смещение максимума аморфного гало в сторону больших углов относительно кристаллического пика наблюдали на полизэфиридах [3]. В этой работе такое смещение объяснялось изменением периода вдоль оси цепи, связанным с изменением конформации молекул. При этом как для аморфного гало, так и для кристаллического пика при определении d использовали формулу Вульфа — Брэгга. Использование этой формулы для аморфного полимера неправомерно. Теоретическое рассмотрение дифракции на системе неориентированных изогнутых цепных молекул [4] показывает, что максимум дифракции (аморфное гало) от такой системы должен лежать под большим углом, чем угол, определенный уравнением Вульфа — Брэгга. Для расчета положения максимума дифракции от аморфного полимера необходимо знать число n звеньев на прямолинейном участке молекулы. В работе [4] приведены расчеты для разных n . Некоторым указанием на примерное значение n могут служить следующие соображения. Размер кристаллитов вдоль оси c в кристаллическом образце (вычисленный по формуле Шеррера) составляет ~ 70 Å, а период вдоль оси c — 16,35 Å, т. е. на один кристаллит приходится ~ 4 звеньев. В аморфном полимере изогнутость макромолекул, по-видимому, не меньшая. Для неупорядоченных систем применима формула типа $k\lambda=2d \sin \theta$, где $k>1$, и обычно $k=1, 2$ [5]. Эта формула хорошо описывает наблюдаемое нами смещение максимума аморфного гало относительно кристаллического.

Таким образом, изменения конформации макромолекул в ПАИ при кристаллизации нами не обнаружено. На основании этих данных можно предполагать, что эффект самоудлинения связан с образованием плоскостной текстуры кристаллитов.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
4 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Азриэль, Е. Г. Лурье, Л. Г. Казарян, Э. Л. Участкина, В. Д. Воробьев, М. Л. Доброхотова, Л. И. Чудина, Е. Г. Шкурова, Высокомолек. соед., A18, 535, 1976.
2. Е. Г. Лурье, М. Д. Френкель, В. В. Коэрга, Заводск. лаб., 40, 716, 1974.
3. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, М. М. Котон, Н. А. Адррова, Ю. Г. Баклагина, Н. В. Ефанова, Ю. С. Надежин, Докл. АН СССР, 219, 1382, 1974.
4. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 316.
5. А. Гинье, Рентгенография кристаллов, Физматгиз, 1961, стр. 385.