

УДК 541.64:536.7:539.2

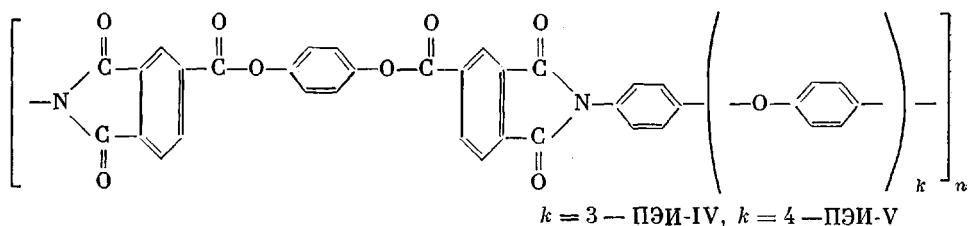
**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВО-АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ  
И СТРУКТУРЫ НЕКОТОРЫХ ПОЛИЭФИРИМИДОВ**

**Михайлова Н. В., Никитин В. Н., Сидорович А. В.,  
Адррова Н. А., Баклагина Ю. Г.,  
Дубнова А. М., Ефанова Н. В.**

Методами ИК-спектроскопии, дилатометрии и рентгеноструктурного анализа изучен процесс ориентации и кристаллизации двух полиэфиримидов (ПЭИ-IV и ПЭИ-V), полученных на основе парафенилен-бис-тримеллитатдианидрида и ароматических диаминов: 4,4'-диаминотетра-(парапениленоксида) и 4,4'-диаминопента-(парапениленоксида) [1]. Показано, что эффект самоориентации, наблюдаемый при прогреве полиэфиримидных пленок, не связан с наличием растворителя в образцах, а обусловлен конформационным переходом макромолекул. Возникновение аксиальной текстуры при кристаллизации неориентированных пленок ПЭИ приводит к падению интенсивности имидных полос поглощения, что следует учитывать при количественной оценке степени имидизации.

В [2–5] было показано, что полиэфиримиды (ПЭИ) проявляют ряд специфических особенностей, таких, как конформационный переход в конденсированном состоянии, приводящий к эффекту самоориентации в пленках ПЭИ-II и ПЭИ-III, возникновению в неориентированных пленках аксиальной текстуры с осью текстуры, перпендикулярной поверхности пленки.

Обнаруженные при изучении фазово-агрегатного состояния физические явления этого класса термостойких полимеров должны оказывать влияние на различные характеристики и в первую очередь на такие структурно-чувствительные, как ИК-спектры. В связи с этим было выполнено систематическое исследование фазово-агрегатного состояния и структуры полиэфиримидов ПЭИ-IV и ПЭИ-V

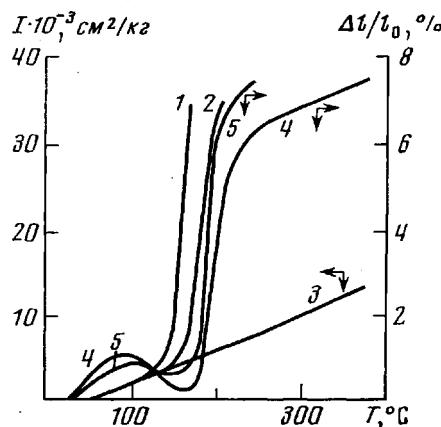


с целью доказательства, что эффект самоориентации, ранее обнаруженный на ПЭИ-II и ПЭИ-III, является свойством макромолекул, а не обусловлен наличием растворителя. Представлялось важным обнаружить существование конформационного перехода в ИК-спектрах, а также выяснить влияние возникновения аксиальной текстуры в неориентированных пленках ПЭИ на интенсивность полос поглощения, так как это может привести к ошибкам при изучении процесса имидизации ИК-спектроскопическим методом.

Поскольку синтез ПЭИ – двухстадийный процесс и изготовление форполимера (полиэфиримидокислоты ПЭАК) связано с использованием растворителей, в качестве которых обычно применяют ДМФ, нами было проведено изучение на образцах как содержащих растворитель, так и лишенных его. Для удаления ДМФ применяли его экстрагирование из пленок ПЭАК-IV и ПЭАК-V диэтиловым эфиром. В качестве образцов использовали пленки ПЭАК-IV и ПЭАК-V толщиной 50–100 мкм. Измерения выполняли на исходных образцах (серия I), содержащих 15% ДМФ, и образцах, экстрагированных серным эфиром (серия II). Изучали дилатометрические, термомеханические и ИК-спектроскопические характеристики. С целью выяснения влияния способа имидизации ее проводили химическим и термическим путем. В первом случае пленки ПЭАК-IV и ПЭАК-V выдерживали в дегидратирующую смесь (бензол, пиридин, уксусный ангидрид в соотношении 15 : 1 : 1) в течение 2 суток, во втором – прогревали до 380° со скоростью 1 град/мин. Количество имидизацию оценивали ИК-спектроскопическим методом [5]. После химической имидизации циклизация имидных групп составляла 80%. С целью увеличения степени имидизации в ряде случаев проводили дополнительную термообработку путем нагревания образцов до 380° в том же режиме, что и при термической

Рис. 1. Температурная зависимость податливости  $I$  пленок

ПЭАК-IV: 1 – исходная, 2 – подвергнутая экстрагированию диэтиловым эфиром и ПЭИ-IV (3) после прогревания при 380° в течение 30 мин. (масштаб по оси ординат – слева). Кривые термического линейного расширения  $\Delta l/l_0$  ПЭИ-IV (4) и ПЭИ-V (5) (масштаб по оси ординат – справа)



имидизации. Для определения дилатометрических и термомеханических характеристик использовали установку, позволявшую изучить изменение линейных размеров образцов и температурную зависимость податливости (величина, обратная модулю упругости  $E$ ) в интервале температур 20–400°. Рентгенографические исследования выполняли с помощью фотографической и ионизационной регистрации. ИК-спектроскопическое изучение проводили на приборе UR-10, использовали как пленочные (толщина 2–4 мкм), так и порошкообразные образцы. В последнем случае прессовали таблетки полимера с КВг для создания изотропности среды. Анизотропию ИК-спектров изучали по дихроизму полос поглощения в области 700–1800 см<sup>-1</sup>. Из дихроичного отношения  $R = D_{\parallel}/D_{\perp}$  (где  $D$  – оптическая плотность) по уравнению Фразера [6] рассчитывали угол  $\alpha$  ориентации переходного момента относительно оси макромолекулы. Температурную зависимость  $R$  определяли путем прогрева пленок, которые в исходном состоянии ПЭАК были растянуты на 300% над парами ДМФ, после чего их помещали в зажимы с фиксированной длиной.

Термомеханические кривые податливости  $I$  различных пленок ПЭАК-IV: I и II серии (соответственно 1, 2) приведены на рис. 1. На этих кривых четко выделяются крутые ветви, соответствующие переходу полимера в высокоэластическое состояние. Удаление растворителя привело к смещению кривых в область более высоких температур. У пленки серии II  $T_c$ , определенная по пересечению касательных, равна 160°. Температурная зависимость  $I$  у ПЭИ-IV (кривая 3), прогретого при 380° в течение 30 мин., в отличие от кривых 1, 2 очень слабая. На ней наблюдается незначительный излом в области 200°, который соответствует температуре стеклования ПЭИ. У ПЭИ-IV и ПЭИ-V наблюдается ярко выраженный эффект самоориентации (рис. 1, кривые 4, 5). Важно отметить, что возникновение самоориентации макромолекул, приводящее к скачкообразному увеличению длины образца в области 180–200°, наблюдалось нами на образцах, из которых был экстрагирован растворитель. Это указывает на то, что спонтанный конформационный переход – свойство самих макромолекул ПЭИ, а не композиции полимер – растворитель.

В табл. 1 приведены данные по измерению плотности. Из этих данных можно сделать вывод, что независимо от способа приготовления ПЭИ при температурной обработке пленок в одинаковых условиях, после их кристаллизации возникает идентичная структура, вследствие чего не наблюдается различия в плотности ( $1,423$  и  $1,421 \text{ г}/\text{см}^3$ ).

Таблица 1

Значения плотностей пленок ПЭАК-IV и ПЭИ-IV  
( $\rho$ ,  $\text{г}/\text{см}^3$ )

Пленка серии	Неориентированная				Ориентиро- ванный ( $\lambda=1,5-1,7$ )	
	ПЭАК-IV	способ имидизации (ПЭИ-IV)				
		химический	термический	химиче- ский + тер- мический		
I	1,321	1,324	1,418	1,411	1,423	
II	1,316	1,325	1,420	1,415	1,421	

Рентгенографические данные показали, что пленки ПЭИ-IV и ПЭИ-V в неориентированном состоянии при нагревании легко кристаллизуются. Первые кристаллические рефлексы возникают при температурах  $200-210^\circ$ . Дальнейшее нагревание приводит к увеличению кристалличности, максимальная величина которой достигалась при  $380^\circ$ . Различие дифракционных картин, полученных от неориентированных пленок ПЭИ-IV и ПЭИ-V при перпендикулярном (рис. 2, а) и параллельном (рис. 2, б) расположении плоскости образца относительно рентгенового луча, свидетельствовало о возникновении аксиальной текстуры, осью которой является нормаль к плоскости пленки. Такая текстура образуется за счет развития кристаллитов, одна из кристаллографических осей которых «C», связанная с длиной молекулярной цепи, располагается в плоскости пленки [2].

При рентгенографическом исследовании химически имидизованных пленок, вытянутых на  $250-300\%$  при  $195^\circ$ , наблюдалось образование в образце аморфной текстуры. Дифракционная картина такой текстуры обладает четкими меридиональными рефлексами, свидетельствующими о наличии дальнего порядка вдоль оси растяжения, и ориентированного аморфного гало на экваторе, указывающего на ближний порядок в перпендикулярной плоскости [7]. При прогреве таких образцов до  $210^\circ$  начинается межмолекулярная укладка цепей, что сопровождается появлением первых экваториальных рефлексов. Дальнейшая термообработка пленок ведет к образованию у ПЭИ-IV и ПЭИ-V высококристаллических текстур, аксиальная ось которых совпадает с направлением оси вытяжки (рис. 2, в, г). Периоды вдоль этой оси, рассчитанные по меридиональным рефлексам  $00l$ , равны  $39,3\pm0,5$  для ПЭИ-IV и  $44,5\pm0,5 \text{ \AA}$  для ПЭИ-V. Все рефлексы рентгенограммы ПЭИ-IV (табл. 2) были индицированы на основе ромбической решетки с четырьмя мономерными единицами в ячейке:  $a=5,68\pm0,05 \text{ \AA}$ ,  $b=8,09\pm0,05 \text{ \AA}$ ,  $c=78,6\pm0,5 \text{ \AA}$ . Через ячейку проходят две полимерные цепи, плотность кристаллических областей и экспериментальное значение плотности соответственно равно:  $\rho_{\text{расч}}=1,48 \text{ г}/\text{см}^3$  и  $\rho_{\text{эксп}}=1,42-1,44 \text{ г}/\text{см}^3$ .

Параметры ромбической решетки ПЭИ-V, содержащие два мономерных звена в ячейке, равны  $a=5,66\pm0,05 \text{ \AA}$ ,  $b=8,14\pm0,05 \text{ \AA}$  и  $c=44,5\pm0,5 \text{ \AA}$ . Две полимерные цепи проходят через ячейку;  $\rho_{\text{расч}}=1,45 \text{ г}/\text{см}^3$  и  $\rho_{\text{эксп}}=1,41-1,42 \text{ г}/\text{см}^3$ .

В ИК-спектрах поглощения кристаллизация ПЭИ-IV и ПЭИ-V проявляется в виде увеличения интенсивностей полос поглощения в температурном интервале  $200-380^\circ$  (рис. 3, кривые 3-6), что может быть свя-

зано с конформационными переходами макромолекул при кристаллизации. Полосы поглощения  $1780 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{C=O}$  в цикле) и  $1390 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{C-N}$  в цикле) характеризуют химический процесс, т. е. имидизацию ПЭАК. Во всех изученных нами ПЭИ интенсивности этих полос увеличиваются, начиная с  $\sim 100^\circ$ , достигают максимального значения при  $\sim 210\text{--}220^\circ$ , а при

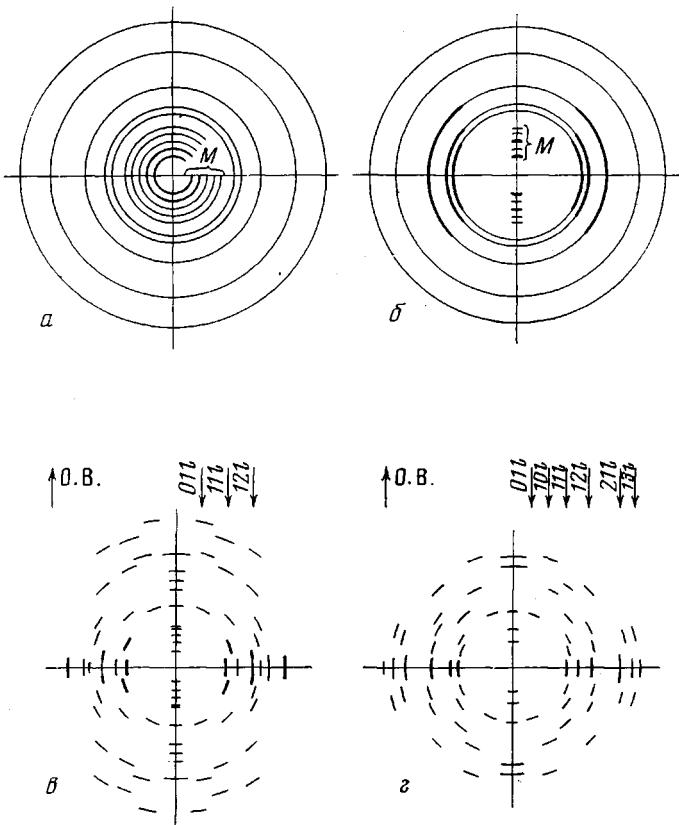


Рис. 2. Схема расположения рефлексов на рентгенограммах неориентированной пленки ПЭИ-IV, прогретой до  $380^\circ$  (а, б) (рентгеновый луч перпендикулярен (а) и параллелен (б) плоскости образца), и пленок ПЭИ-IV (в) и ПЭИ-V (г), ориентированных на  $200\text{--}300\%$  при  $200^\circ$  с последующей термообработкой до  $380^\circ$  (О. В.— ось вытяжки)

далееищем повышении температуры, когда начинается кристаллизация полимеров, интенсивности данных полос уменьшаются (рис. 3, кривые 1, 2). Можно предположить, что имидные полосы  $1780$  и  $1390 \text{ см}^{-1}$  также чувствительны к кристаллизации полиэфиримидов, которые, как отмечалось, образуют аксиальную текстуру в неориентированных пленках. Вследствие специфической (плоскостной) кристаллизации пленок ПЭИ моменты перехода групп  $\text{C=O}$  и  $\text{C-N}$  в цикле могут иметь преимущественную ориентацию, при которой падающий свет частично не поглощается этими группами. В результате в спектре пленок может наблюдаться падение интенсивностей соответствующих полос поглощения.

Для сравнения было проведено изучение спектров порошковых образцов ПЭИ. В этом случае, в изотропной среде, падения интенсивностей полос  $1780$  и  $1390 \text{ см}^{-1}$  при высоких температурах не наблюдалось (рис. 3, кривые  $1^*$ ,  $2^*$ ). Кроме того, был записан спектр пленки ПЭИ, прогретой до  $350^\circ$ , а затем размолотой и спрессованной с КВр. Относительная интенсивность имидных полос поглощения в таком образце повысилась (рис. 3).

Таблица 2

Экспериментальные  $d_{\text{эксп}}$  и теоретические значения  $d_{\text{расч}}$  межплоскостных расстояний

ПЭИ-IV				ПЭИ-V			
$hkl$	$d_{\text{эксп}}$	$I$	$d_{\text{расч}}$	$hkl$	$d_{\text{эксп}}$	$I$	$d_{\text{расч}}$
110	4,67	о.с	4,65	110	4,69	о.с	4,65
020	4,05	о.с	4,04	020	4,08	о.с	4,07
120	3,30	с	3,29	120	3,31	с.	3,30
200	2,87	сл	2,84	200	2,89	сл	2,86
210	2,66	о.сл	2,68	210	2,68	сл	2,67
030			2,69	130	2,45	ср	2,45
130	2,44	ср	2,43	220	2,33	сл	2,32
230	1,96	сл	1,95	230	1,96	сл	1,96
040			2,02	320	1,71	о.сл	1,71
300	1,86	сл	1,89	019	4,21	с	4,23
310			1,84	1017	2,38	ср	2,37
240	1,65	сл	1,65	1013	2,88	сл	2,93
150	1,55	о.сл	1,55	113	4,48	о.с	4,44
0116	4,20	ср	4,20	115	4,16	о.с	4,12
0132	2,33	ср	2,35	118	3,58	ср	3,57
0138	2,01	ср	2,00	123	3,21	о.с	3,23
118	4,22	с	4,20	127	2,93	о.с	2,93
1112	3,73	сл	3,79	1214	2,39	о.сл	2,29
1128	2,46	сл	2,40	136	2,30	сл	2,32
1134	2,16	сл	2,07	215	2,56	сл	2,55
124	3,23	с	3,25	003	15,50	с	14,80
128	3,15	с	3,12	005	8,89	о.с	8,90
1212	2,91	с	2,94	007	6,33	с	6,36
1222	2,44	сл	2,42	0010	4,45	с	4,45
1228	2,14	сл	2,14	0017	2,63	о.сл	2,62
006	13,15	с	13,10	0018	2,48	о.сл	2,47
008	9,76	о.сл	9,82				
0010	7,89	с	7,86				
0012	6,55	о.сл	6,55				
0018	4,42	о.сл	4,37				
0022	3,57	с	3,57				

П р и м е ч а н и е.  $I$  — интенсивность; о.с — очень сильный; с — сильный;ср — средний; сл — слабый; о.сл — очень слабый.

Таблица 3

Отнесение и поляризация некоторых полос поглощения в ИК-спектрах пленок полизэфиримидов, ориентированных на 300% и прогретых до 350°

$\nu, \text{ см}^{-1}$	Отнесение	ПЭИ-IV		ПЭИ-V	
		$R = D_{\parallel}/D_{\perp}$	$\alpha^\circ$	$R = D_{\parallel}/D_{\perp}$	$\alpha^\circ$
728		0,22	76–72	0,12	90–76
800	Кристаллическое	0,105	90–77	0,17	81–73
1170		4,10	31–35	8,35	18–26
1190	$\nu(\text{C}-\text{O})$ , $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ , $\nu(\text{C}-\text{C})$	2,62	39–42	6,97	21–28
1220		2,92	37–39	9,16	16–25
1250		4,90	28–32		
1290	$\nu(\text{C}-\text{O})$ в сложноэфирной группировке	6,05	24–30	11,6	10–22
1390	$\nu(\text{C}-\text{N})$ в цикле	5,15	27–31	4,85	35–32
1500		2,51	39–41	6,5	23–29
1620	Колебания бензольного кольца	5,37	27–31	2,5	39–42
1725	$\nu(\text{C}=\text{O})$ в цикле	0,63	62–61	0,21	78–72
1740	$\nu(\text{C}=\text{O})$ в сложноэфирной группировке	0,48	63–64	0,25	75–70
1780	$\nu(\text{C}=\text{O})$ в цикле	6,4	24–29	5,0	26–32

Полученные результаты показывают, что при количественных определениях степени имидизации по ИК-спектрам поглощения требуется проведение специального температурного исследования в каждом конкретном случае. Так, в пленках ПЭИ степень имидизации следует определять:  $i = D_v / (D_v)_{\max}$ , где  $D_v$  — оптическая плотность имидной полосы в исследуемом образце,  $(D_v)_{\max}$  — максимальное поглощение, которое наблюдается при  $\sim 210$ — $220^\circ$ .

Наличие конформационного перехода, зафиксированного дилатометрическим методом, было обнаружено также при изучении дихроизма полос поглощения в ориентированных пленках ПЭАК-IV и ПЭАК-V в процессе

Рис. 3. Изменение оптических плотностей в зависимости от температуры предварительного прогревания пленки ПЭАК-IV при 1780 (1), 1390 (2), 1290 (3), 1120 (4), 930 (5)  $800 \text{ см}^{-1}$  (6). 1\*, 2\* — порошок ПЭАК в таблетке с КВг. Треугольник — прогретая до  $350^\circ$  пленка размолота и спрессована с КВг

Рис. 4. Изменение дихроичного отношения  $R = D_{\parallel}/D_{\perp}$  в зависимости от температуры предварительного прогревания вытянутой на 300% пленки ПЭАК-IV:

1 — 1780, 2 — 1290, 3 — 1190, 4 — 1100, 5 — 800, 6 —  $728 \text{ см}^{-1}$

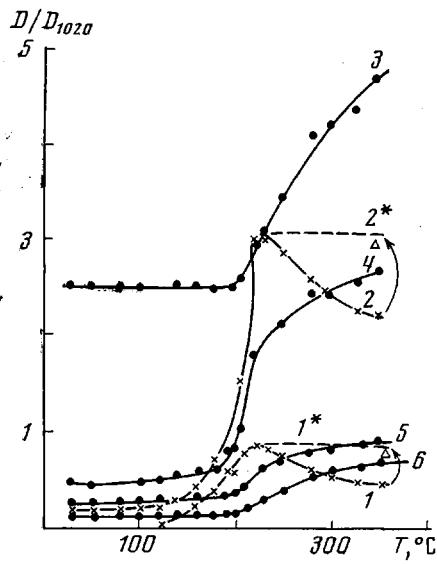


Рис. 3

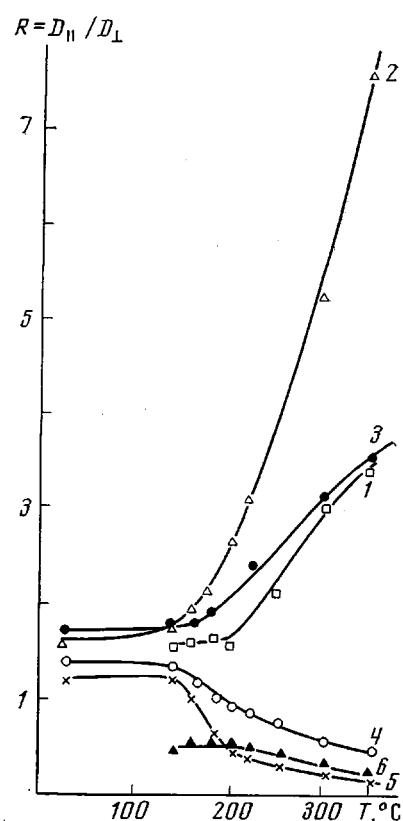


Рис. 4

их имидизации и кристаллизации. На рис. 4 представлено изменение дихроичного отношения  $R = D_{\parallel}/D_{\perp}$  в зависимости от температуры нагревания образца. Резкое изменение  $R$ , наблюдаемое в области  $\sim 180$ — $200^\circ$ , является результатом ориентации химических групп относительно оси вытяжки. Наблюдаемый эффект происходит без дополнительной вытяжки образца, т. е. имеет место самоориентация цепей, которая сопровождается конформационными переходами, приводящими к изменению не только величины, но и знака дихроичного отношения (кривые 4, 5).

Результаты, полученные при изучении ИК-поляризованных спектров вытянутых и прогретых пленок ПЭИ-IV и ПЭИ-V, приведены в табл. 3.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адррова, А. М. Дубчова, М. М. Котон, Н. П. Кузнецов, Высокомолек. соед., *B16*, 504, 1974.
  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. 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., *A16*, 1658, 1974.
  4. Ю. Г. Баклагина, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Л. Н. Коржавин, Высокомолек. соед., *A15*, 2738, 1973.
  5. Н. А. Адррова, А. И. Артюхов, Ю. Г. Баклагина, Т. И. Борисова, М. М. Котон, Е. В. Кувшинский, А. Мирзает, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., *A14*, 2166, 1972.
  6. R. D. Fraser, J. Chem. Phys., *29*, 1428, 1952.
  7. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., *7*, 80, 1965.
-