

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

1978

№ 11

УДК 541.64 : 536.7

## ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ И ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ И ПОЛИЭФИРИМИДОВ

Лаврентьев В. К., Сидорович А. В.

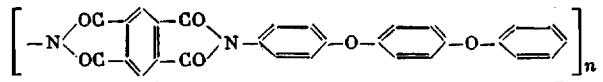
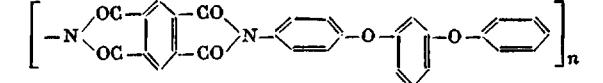
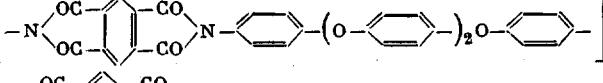
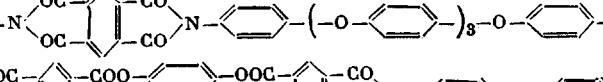
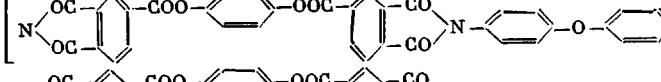
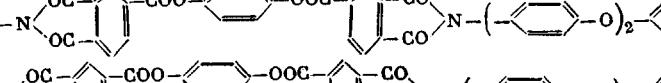
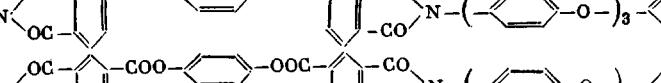
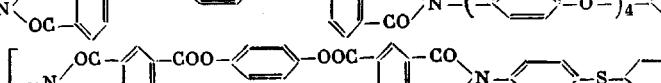
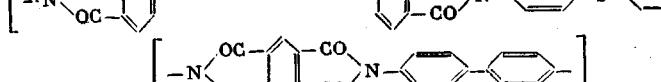
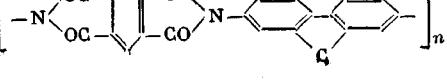
Проведенное рентгенографическое исследование некоторых полииимидов и полиэфиримидов показало исключительно высокую термостабильность кристаллической решетки и позволило установить температуры аморфизации данных полимеров. На текстуррентгенограммах отмечено отсутствие аморфного гало, наличие одномерной и двумерной дифракции. В исследованных объектах морфологическим типом кристаллов преимущественно являются кристаллы пакетного типа. Отличия в фазовом состоянии по сравнению с кристаллами складчатой морфологии обусловливают особенности их свойств. Образование кристаллов пакетного типа с изгибными и радиальными нарушениями обусловлено предварительной упорядоченностью на стадии форполимера в полиамидокислоте и полиэфиримидокислоте. Вследствие этого как в полиамидокислоте так и в кристаллическом состоянии полимеры характеризуются на кристаллооптическом уровне нематическим монокристаллом с двухосным эллипсоидом поляризуемости. Предположено, что высокая термостабильность обусловлена сильным межмолекулярным взаимодействием макромолекулярных цепей.

При исследовании полииимидов (ПИ) и полиэфиримидов (ПЭИ) значительное внимание уделялось изучению влияния химического строения изолированной молекулярной цепи на комплекс физико-механических свойств [1, 2]. Свойства в конденсированном состоянии, кроме химического строения, определяются взаимной укладкой макромолекул. В работе [3] установлены основные принципы, обуславливающие кристаллическую упорядоченность ароматических имидных полимеров. В данной работе, исходя из этих принципов, проведено исследование термостабильности кристаллической решетки и установлены основные особенности фазового состояния кристаллизующихся под воздействием температуры полииимидов и полиэфиримидов.

Объекты исследования представлены в таблице. В первую группу входили ПИ, полученные на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты, диаминная составляющая содержала оксибениленовые группы различной длины, имеющие также *пара*- и *мета*-присоединения (ПФГ и ПМР). Вторая группа ПЭИ имела более сложную диангидридную составляющую, диаминная составляющая была такой же, как и в первой группе. В ПЭИС-II подвижность в диаминной составляющей обеспечивается за счет введения атома серы. В третью группу входил ПМФл, содержащий в диаминной составляющей флуореновый цикл, химическая структура которого отличалась от полимеров первой и второй групп отсутствием шарнирных элементов в макропрепи.

Исходными материалами служили полиамидокислоты (ПАК) в случае ПИ и полиэфиримидокислоты (ПЭАК) в случае ПЭИ. Пленки ПАК и ПЭАК толщиной 20–100 мкм изготавливали их формированием на металлической или стеклянной подложке из раствора полимера в ДМФ. После приготовления пленки подвергали сушке при 70° в течение суток для удаления растворителя. Изучение проводили как на исходных пленках ПАК и ПЭАК в процессе их термической имидизации, так и после химической имидизации в растворе [2]. Рентгенографическое изучение проводили на установке ДРОН-1, снабженной высокотемпературной приставкой ГПВТ-1500, а также фотометодом при помощи камеры вращения РКВ-86 А. Температурная камера позволяла получать дифрактограммы в интервале температур 20–1000°. Для получе-

Химическое строение, температуры начала кристаллизации и аморфизации, эффективные размеры кристаллитов и параметры изгибных нарушений

Группа	Обозначение полимера	Химическое строение мономерного звена	$T_{\text{н.кр}}^0$	$T_{\text{ам}}^0$	$L_{\text{еф}\perp}$	$L_{\text{еф}\parallel}$	$\Delta_{\text{изг. градусы}}$
I	ПФГ		250	520	40	-	-
	ПМР		150	495	40	-	-
	ПМ-4		150	510	40	-	-
	ПМ-5		150	505	40	150	-
II	ПЭИ-II		200	415	120	200	5
	ПЭИ-III		200	410	80	170	8
	ПЭИ-IV		200	410	80	170	4
	ПЭИ-V		200	410	80	180	6
	ПЭИС-II		300	400	60	150	-
III	ПМФ		150	540	60	180	-

ния текстуррентгенограмм растяжение пленок производили на термомеханической установке при нагревании со скоростью 1 град/мин и напряжениях до 100 кГ/см<sup>2</sup>. Расчет эффективных размеров кристаллитов  $L_{\text{аф}}$  проводили по полуширине рефлекса 110 и по нескольким меридиональным рефлексам, использовалось соотношение Шепера [4]

$$L_{\text{аф}} = \frac{\lambda_{0,9}}{\beta \cos \theta}, \quad \beta = \sqrt{B^2 - b^2},$$

где  $B$  – полуширина рефлекса,  $b$  – полуширина рефлекса эталона (моноцисталия кварца). Для определения  $L_{\text{аф}}$  использовали данные измерений дифрактограмм, текстуррентгенограмм; с целью проверки правильности результатов проводили контрольные расчеты  $L_{\text{аф}}$  по рефлексу 004 ПЭИ-II по дифрактограммам, полученным на рентгеновской камере КРМ-1.

На рис. 1 представлены типичные дифрактограммы ПЭИ-II и ПМР, полученные при различных температурах. Кривые 1, снятые при 25°, соответствуют исходным пленкам ПЭАК и ПАК. Все исследованные полимеры в исходном состоянии имели подобные дифрактограммы, что указывало на аморфное состояние. Кривые 2–4 (рис. 1, а) и 3–5 (рис. 1, б) указывают на кристаллическое состояние. Максимальная кристалличность

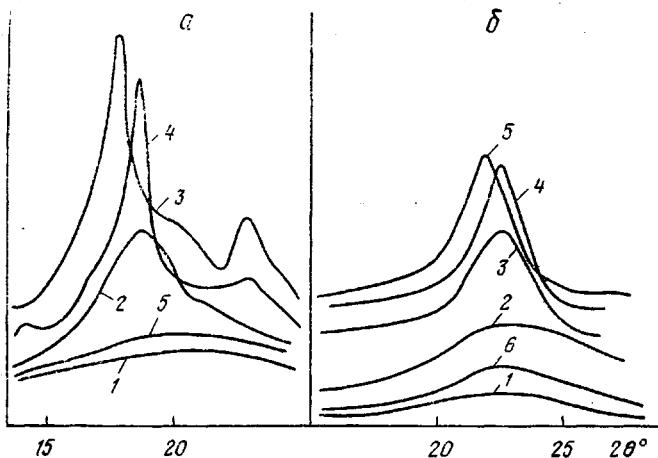


Рис. 1. а – Дифрактограммы ПЭИ-II, полученные при  $T, ^\circ\text{C}$ : 1 – 25, 2 – 230, 3 – 375, 4 – 25 после прогрева до 380°, 5 – 420°; б – дифрактограммы ПМР, снятые при  $T, ^\circ\text{C}$ : 1 – 25, 2 – 90, 3 – 150, 4 – 460, 5 – 25 после прогрева до 480°, 6 – 500°

возникала после нагревания до 380° у всех ПЭИ, у ПИ область температуры максимальной кристалличности была менее локализована и находилась в пределах 380–400°. На дифрактограммах отчетливо регистрировалась аморфизация – разрушение кристаллической решетки (кривая 5 на рис. 1, а и б на рис. 1, б). Исчезновение кристаллической структуры происходило в интервале 5–10°, что позволяло по виду дифрактограммы достаточно точно фиксировать температуру аморфизации  $T_{\text{ам}}$ . Следует отметить высокую устойчивость кристаллической структуры, которую позволили обнаружить измерения при помощи температурной камеры. Кривая 3 (рис. 1, а) получена при 375°, а кривая 4 после охлаждения до 25°. На обеих кривых кристаллические рефлексы 110 ( $2\theta=18^\circ$  и  $18,5^\circ$ ) являются четкими (смещение рефлекса вызвано тепловым расширением). Нагревание от 25 до 375° практически не вызывает увеличения полуширины рефлекса, в то время как у ПЭ повышение температуры от 20 до 100° изменяет полуширину рефлекса на 20–30%. При этом существенно изменяется отношение интегральной интенсивности аморфного гало и интенсивности кристаллических рефлексов вследствие изменения степени кристалличности.

В таблице приведены температуры начала кристаллизации  $T_{\text{н.кр}}$  и температуры аморфизации. У всех ПИ, за исключением ПФГ,  $T_{\text{н.кр}} = 150^\circ$ , а у всех ПЭИ, за исключением ПЭИС-II,  $T_{\text{н.кр}}$  выше  $200^\circ$ . Более высокое значение  $T_{\text{н.кр}}$  ПЭИС-II обусловлено, очевидно, большими чем у других ПЭИ, конформационными затруднениями при укладке в кристаллическую решетку. В работе [5] у ПЭИС-II наблюдался релаксационный процесс при  $240-250^\circ$ , который связывался с подвижностью полярных групп в диангидридной части звена макромолекулы, для ПЭИ-II аналогичный процесс наблюдался при более низкой температуре. После  $300^\circ$  были обнаружены новые полосы в ИК-спектрах, обусловленные появлением у ПЭИС-II трехмерного порядка.

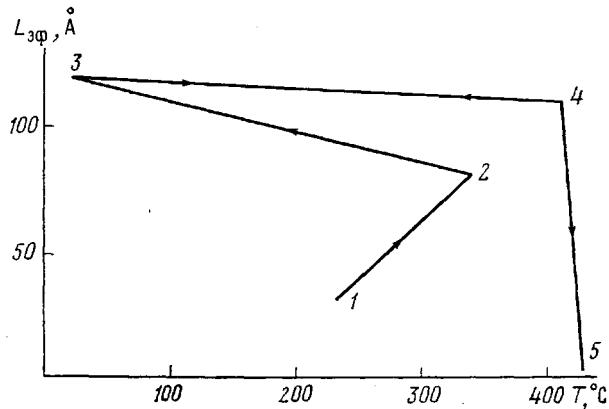


Рис. 2. Зависимость  $L_{\text{эфф}\perp}$  от температуры для ПЭИ-II

Температурные измерения дифрактограмм позволили проследить возникновение, стабилизацию и исчезновение кристаллической структуры, оценивая ее по эффективному размеру кристаллитов  $L_{\text{эфф}}$ .

На рис. 2 приведены диаграммы зависимости поперечных размеров  $L_{\text{эфф}\perp}$  кристаллита ПЭИ-II, полученные в температурном режиме: нагревание до температуры максимума кристалличности  $380^\circ$ , охлаждение до  $25^\circ$ , повторные циклы нагревание — охлаждение в области кристаллического состояния (до  $400^\circ$ ) и нагревания выше  $400^\circ$  до аморфизации образца. После начала кристаллизации ( $200^\circ$ ) при дальнейшем нагревании наблюдается рост кристаллита (участок 1—2), размер возрастает и после первичного охлаждения (участок 2—3), при повторных циклах нагревание — охлаждение происходит стабилизация кристаллической структуры (участок 3—4). Обратимое изменение полуширины рефлексов температурой на этом участке, не превосходящее 10%, видимо, обусловлено изменением интенсивности тепловых колебаний. Эти данные также указывают на высокую термическую стабильность кристаллической решетки. Изменением интенсивности теплового движения можно объяснить возрастание  $L_{\text{эфф}}$  при первом охлаждении (участок 2—3). При первом нагревании на участке 1—2 превалирует кристаллизация. Нагревание выше  $400-410^\circ$  вызывает аморфизацию (крутой участок 4—5). Однако данные, полученные фотометодом показали, что и после аморфизации частично сохраняются меридиональные рефлексы, указывающие на упорядоченность вдоль полимерной цепи.

Эффективные размеры кристаллитов, определенные в поперечном  $L_{\text{эфф}\perp}$  и продольном относительно оси макромолекул  $L_{\text{эфф}\parallel}$  направлениях (таблица) при  $25^\circ$  после стабилизации кристаллической структуры, показали достаточно большие величины, однако из сопоставления  $L_{\text{эфф}\perp}$  и  $L_{\text{эфф}\parallel}$  с размерами мономерного звена следует, что в продольном направлении укладываются в среднем 5–10 мономерных единиц. Оценивая средний

поперечный размер полимерной цепи из параметров решетки как  $\sqrt{ab}/2$  (средние значения  $a=8,5$ ;  $b=6 \text{ \AA}$ ), получим, что в поперечном направлении укладывается около 10 макроцепей для ряда ПИ и в 2 раза большее значение для ряда ПЭИ. Наибольшие размеры у ПЭИ-II. Таким образом, по проведенным оценкам можно считать, что размеры кристаллитов соответствуют 10 мономерным единицам. В отличие от гибкоцепных полимеров, таких как полиэтилен, в кристаллите которого укладывается 100–150 мономерных звеньев, в ПИ и ПЭИ это число более чем на порядок меньше. Кристаллические высокоупорядоченные области в продольном направлении вдоль оси  $c$  составляют 10 мономерных единиц, тем не менее текстур-рентгенограмма является четкой, содержит большое количество рефлексов. Причем, четкая текстуррентгенограмма возникает при степенях вытяжки  $\lambda$ , равных всего 1,5–2 ( $\lambda=l/l_0$ , где  $l_0$  – начальные,  $l$  – конечные размеры образца), в то время как у гибкоцепных кристаллических полимеров возникновение четких текстуррентгенограмм наблюдается при больших  $\lambda=5–10$ . На текстуррентгенограммах отсутствуют указания на двухфазность строения, что, например, характерно для полипропилена [6], рентгенограммы которого содержат, кроме текстурированной части, кольца дебаеграммы. На текстуррентгенограммах отсутствует аморфное ядро, содержится только диффузный фон.

Исследование межмолекулярной и внутримолекулярной кристаллизации указывает на то, что кристаллизацию в полимерах следует рассматривать как бикомпонентную [7]. Содержание кристаллов с преимущественно вытянутыми цепями [8], так называемых кристаллов пакетного типа, и складчатых зависит как от термомеханической обработки, так и химического строения макроцепей. В исследованных нами объектах вследствие их химического строения, морфологическим типом преимущественно является кристалл с выпрямленными цепями или пакетного типа [8]. Образование кристаллов пакетного типа является характеристикой фазового состояния полиимидов, что объясняет вышеуказанные особенности: отсутствие аморфного ядра, возникновение четкой текстуррентгенограммы при малых  $\lambda$  и малом числе мономерных звеньев\*, отсутствие сферолитной морфологии, на что указывают исследования малоуглового рассеяния поляризованного света [9].

Отличительная особенность фазового состояния, выявляемая рентгенофотографически, обнаруживается также в оптических исследованиях при коноскопическом наблюдении. Коноскопические фигуры указывают на квазикристаллическое строение в аморфном состоянии на стадии ПАК и ПЭАК. По коноскопическим данным как в аморфном, так и кристаллическом состоянии ПИ и ПЭИ характеризуются кристаллооптически нематическим монокристаллом с двуосным элипсоидом поляризуемости [10].

Образование кристаллов пакетного типа, как показывают калориметрические измерения, обусловлено предварительной упорядоченностью на стадии форполимера в ПАК и ПЭАК. Пакетный тип кристаллов в указанных объектах указывает на то, что размеры кристаллитов, представленные в таблице, следует рассматривать как эффективные величины, отражаю-

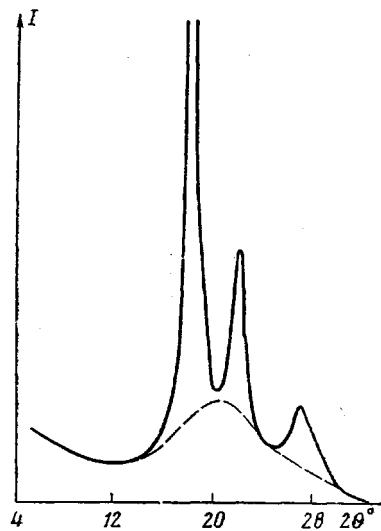


Рис. 3. Выделение одномерной дифракции на нулевой слоевой от ориентированной пленки ПЭИ-II (дифрактограмма снята на просвет)

\* Фактически число дифрагирующих элементов вследствие высокой продольной симметрии в несколько раз превышает число мономерных единиц.

щие не только и не столько размеры, но и дефекты структуры упорядоченных областей монокристаллического типа. Анализ текстуррентгенограмм показывает, что они содержат одномерную дифракцию на нулевой слоевой линии, одномерная дифракция на других слоевых линиях отсутствует. На рис. 3 представлены данные, иллюстрирующие это у ПЭИ-II. Кривая одномерной дифракции, показанная пунктиром, имеет пологий максимум при  $2\theta=20^\circ$  и является типичной для этого вида дифракции. Наличие ее, как показано Китайгородским и Цванкиным, указывает на наличие в кристаллической решетке радиальных нарушений [11]. Отсутствие одномерной дифракции на ненулевых слоевых линиях указывает на отсутствие значительных сдвиговых нарушений, что соответствует результатам рентгеноструктурных исследований ПИ, проведенных ранее [3], обнаруживших послойную упаковку ПИ.



Рис. 4. Текстуррентгенограмма ПЭИ-II, стрелкой указанна линия двумерной дифракции

Характерной особенностью полиимидов является присутствие на текстуррентгенограммах линий двумерной дифракции (рис. 4), на что было указано в работе [12]. Однако в ПИ двумерная дифракция выражена слабо и на многих текстуррентгенограммах не наблюдается вообще. На текстуррентгенограммах ПЭИ двумерная дифракция видна очень хорошо и наблюдается одновременно с четкими кристаллическими рефлексами, начиная с индексов  $h, k$ , равных единице. Линии двумерной дифракции указывают на наличие изгибных нарушений в укладке макромолекулярных цепей [4]. Существование двумерной дифракции одновременно с кристаллическими рефлексами тех же индексов указывает, вероятно, на существование участков различной изгибной дефектности. Четкость двумерной дифракции ПЭИ позволила количественно оценить величину дефектности по формуле

$$\Delta_{изг} = \frac{0,25}{C\sqrt{h^2a^{*2}+k^2b^{*2}}},$$

где  $a^*$  и  $b^*$  — параметры ячейки в обратном пространстве [4], а  $C$  — период идентичности. Полученные результаты приведены в таблице.

Исследованные ПИ и ПЭИ образуют гомологические ряды, параметры  $a$  и  $b$  кристаллических ячеек практически одинаковы для полимеров с различным числом оксифениленовых звеньев в диаминной части. В связи с этим можно выдвинуть предположение об инициирующей роли диангидридной компоненты в межмолекулярной укладке исследованного ряда, что, по всей вероятности, приводит к послойной структуре с плотноупакованными диангидридными фрагментами [3]. При этом в работе [13] предполагалось существование специфических взаимодействий между фталимидными циклами. Высокая термическая стабильность кристаллической решетки ПИ ( $500-510^\circ$ ) по сравнению с поли-*n*-фениленоксидом (т. пл.  $287^\circ$ ) [14] непосредственно указывает на роль имидного цикла в

термостабильности. Термостабильность кристаллической решетки ПМФл наибольшая — 540°. Эту особенность ПМФл естественно объяснить тем, что у полимера даже при учете только вандерваальсового взаимодействия энергия решетки должна быть наибольшей из всех исследованных объектов, поскольку размеры диангидридного и диаминного фрагментов одинаковы, и при послойной укладке число взаимодействующих контактов будет наибольшим. Проведенные расчеты\* показали справедливость этого предположения.

Следует обратить внимание на то, что температура аморфизации у ПЭИ на ~100° ниже, чем у ПИ; причем, наименьшая  $T_{\text{ам}}$  у ПЭИС-II, что, вероятно, обусловлено более изогнутой конформацией и, вследствие этого, меньшей плотностью упаковки. Меньшую термостабильность всех ПЭИ можно объяснить дефектностью структуры — наличием изгибающих нарушений. На это указывает также наличие в них ясно выраженных полиморфных форм и дискретного малоуглового рентгеновского рассеяния [15].

Таким образом, в результате проведенного исследования удалось показать, что картина рассеяния рентгеновых лучей кристаллическими ПИ и ПЭИ содержит трехмерную, двумерную и одномерную дифракцию. На текстуррентгенограммах отсутствует аморфное гало, содержится аморфный фон, усиливающийся к центру рентгенограммы. Это указывает на то, что морфологически строение исследованных нами кристаллических ПИ и ПЭИ можно интерпретировать как кристалл пакетного типа, содержащий значительные радиальные и изгибающие нарушения. На основании данных, полученных в [3], можно предположить, что наличие имидного цикла приводит к послойной структуре, обеспечивающей исключительно высокую термостабильность кристаллической решетки.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
23 XII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, А. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
2. М. М. Котон, Высокомолек. соед., A15, 310, 1973.
3. Ю. Г. Баклагина, И. С. Милевская, Н. В. Ефанова, А. В. Сидорович, В. А. Зубков, Высокомолек. соед., A18, 1235, 1976.
4. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 253, 275.
5. 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.
6. Stuart, Phys. Polymer, 3, 1956.
7. Р. Тюдзе, Т. Каваи, Физическая химия полимеров, «Химия», 1977, стр. 208.
8. Л. Н. Коржавин, Ю. Г. Баклагина, М. М. Котон, А. В. Сидорович, Т. М. Бирштейн, Препринты II Международного симпозиума по химическим волокнам, т. 1, Калинин, 1977, стр. 117.
9. А. В. Кенаров, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., A18, 2395, 1976.
10. А. В. Кенаров, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., A18, 1945, 1976.
11. А. И. Китайгородский, Д. Я. Цвянкин, Высокомолек. соед., I, 269, 279, 1959.
12. Ш. Туйчев, Л. Н. Коржавин, О. Е. Прохоров, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель Высокомолек. соед., A13, 1463, 1971.
13. Ю. Г. Баклагина, И. С. Милевская, В. А. Зубков, А. В. Сидорович, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 6, 1354, 1976.
14. H. M. Van Dort, C. A. M. Hoefs, E. P. Magré, A. S. Schöpf, K. Yntema, Europ. Polymer J., 4, 275, 1968.
15. А. В. Сидорович, Ю. Г. Баклагина, Ю. С. Надежин, Высокомолек. соед., B18, 333, 1976.

\* Расчеты проведены И. С. Милевской.

**THERMAL STABILITY AND PECULIARITY IN THE PHASE STATE  
OF CRYSTALLINE POLYIMIDES AND POLYESTER IMIDES**

***Lavrentiev V. K., Sidorovich A. V.***

**Summary**

The X-Ray study of certain polyimides and polyester imides has been carried out. The exclusively high thermal stability of crystalline lattice has been shown during the study and the temperatures of amorphization of the polymers in question have been found. The absence of amorphous halo is marked in the textured X-Ray diagrams, as well as the presence of one-dimensional and two-dimensional diffraction. In the objects investigated a morphological type of crystals is the crystals of the packet type. The differences in a phase state as compared to the crystals of the packed morphology, stipulate the peculiarities in their properties. Formation of the crystals of the packet type with bending and radial distortions is caused by the preliminary ordering during the stage of forpolymer in polyamide acid and polyesteramide acid. As a result of this, the polymers are characterized by a nematic monocrystal with the two-axial ellipsoid of polarizability. It has been supposed that high thermal stability is caused by the high intermolecular interaction of macromolecular chains.

---