

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

# СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1979

УДК 541.64 : 539 (199+3)

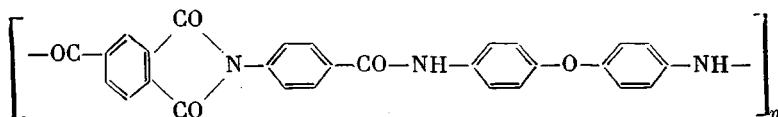
## ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИАМИДОИМИДОВ В СВЯЗИ С ИХ МОЛЕКУЛЯРНЫМ СТРОЕНИЕМ

*Сидорович А. В., Михайлова Н. В., Баклагина Ю. Г.,  
Котон М. М., Гусинская В. А., Батракова Т. В.,  
Ромашкова К. А.*

В пленках полиамидоимидов (ПАИ) обнаружено три области агрегатного состояния с температурами перехода при 110 и 280–290°. Прогревание образцов ПАИ до 350° приводит к увеличению жесткости (податливость уменьшается на 1,5 порядка) и возникновению только одной области перехода при 280–290°. По спектральным изменениям в области 3320 и 1670  $\text{cm}^{-1}$  установлено, что переход при 280–290° связан с изменением типа водородных связей и структурным упорядочением амидных групп. На основании рентгенографического и ИК-спектроскопического исследований процесса кристаллизации ориентированных пленок ПАИ предложено конформационное строение макромолекулы.

Среди термостойких полимеров в последние годы значительное внимание уделяется полиамидоимидам (ПАИ), мономерное звено которых содержит сильно взаимодействующие амидные группы и имидные циклы [1, 2]. По термостабильности эти полимеры несколько уступают ароматическим полиимидам, но имеют преимущества в технологических свойствах.

В настоящей работе приведены результаты термомеханических, ИК-спектроскопических и рентгенографических исследований структуры и релаксационного поведения полиамидоимида типа



Пленки ПАИ ( $M=50 \cdot 10^3$ ) получали формованием на стеклянную подложку 15%-ного раствора полимера в N-метилпирролидоне и подвергали сушке при 100–120° в течение 5 суток [3].

Термомеханические и дилатометрические измерения проводили на полосках пленок шириной 2–3 и длиной 40–50 мм; толщину пленок меняли от 50 до 100  $\mu\text{м}$  [4]. При термомеханических измерениях осуществляли одноосное растяжение при напряжениях на начальное сечение, меняющихся от 5 до 100  $\text{kG}/\text{см}^2$ . При дилатометрических измерениях регистрировали линейное изменение продольного размера пленки. Термомеханические и дилатометрические данные позволили рассчитать температурную зависимость податливости на истинное сечение

$$D = \frac{\Delta \varepsilon}{\sigma_0 (1 + \Delta \varepsilon)},$$

где  $\Delta \varepsilon = (\Delta l_1 - \Delta l_2)/l_0$ ,  $\sigma_0$  – напряжение на начальное сечение,  $l_0$  – начальная длина,  $\Delta l_1$  – деформация и  $\Delta l_2$  – тепловое расширение образца. Исследовали исходные высушенные пленки, а также пленки, прогретые до 350° со скоростью 2 град/мин. Для рентгенографических и ИК-спектроскопических измерений использовали пленки, вытянутые на 150–250% в условиях, обеспечивающих наилучшую ориентацию макроцепей.

На рис. 1, а представлены результаты дилатометрических измерений исходной (кривая 1) и прогретой (кривая 2) пленок ПАИ. В области 100–110° начинается участок сокращения исходной пленки, свидетельствующий о возникновении значительной подвижности макромолекул. Процесс переупаковки заканчивается при достижении 280–300°. При более высоких температурах кривая соответствует обычному термическому расширению с коэффициентом  $\beta = 2,5 \cdot 10^{-4}$ , что характерно для высокоэластического состояния линейных полимеров. Дилатометрическая кривая 2 прогретой пленки не имеет аномалий, она содержит два линейных участка ниже и выше ~280–290° с резко выраженной точкой излома в области этой температуры.

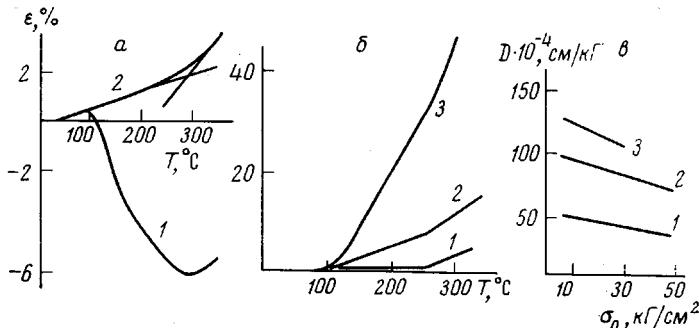


Рис. 1. Дилатометрические (а) и термомеханические (б, в) кривые:  
а: 1 — исходного, 2 — прогретого образца; б — исходных образцов ПАИ при на-  
пряженнях растяжения: 1 — 5, 2 — 10 и 3 — 25  $\text{kG}/\text{cm}^2$ ; в — зависимость податли-  
вости  $D$  от напряжения: 1 — 150, 2 — 200 и 3 — 250°

Результаты термомеханических испытаний (рис. 1, б) указывают, что при 110° начинается размягчение исходной пленки. На этих же кривых при 280–290° виден перелом, указывающий на изменение механизма деформирования. Количественная оценка температурной зависимости деформируемости по величине податливости  $D$ , полученная при различных напряжениях, также вывела два характерных перехода при 110 и 280–290°. При этом оказалось, что податливость, зависящая от величины приложенного напряжения, падает с его увеличением, т. е. при приложении большого напряжения относительная деформируемость при размягчении уменьшается (рис. 1, в).

Как следует из приведенных данных, у исходных пленок обнаружено три области агрегатного состояния\*. Ниже 110° ПАИ находится в твердом состоянии, выше 110° возникает область повышенной деформируемости с температурой перехода 280–290°, при достижении которой наблюдается еще более высокая деформируемость.

Термомеханические измерения прогретых образцов (рис. 2, а) обнаружили область размягчения только в области 280°. При этом величины деформации существенно уменьшились: у исходной пленки ( $\sigma_0=25 \text{ kG}/\text{cm}^2$ ) деформация при 250° составляет 30% (рис. 1, б), у прогретой — всего 3%. Величина податливости при 300° и  $\sigma_0=50 \text{ kG}/\text{cm}^2$  не превосходит  $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{kG}$  (рис. 2, б), что на 1,5 порядка меньше, чем у исходной пленки. Это свидетельствует о том, что в прогретой пленке произошли структурные изменения, результатом которых явилось значительное увеличение жесткости.

\* В монографии [5] указано, что наличие нескольких областей или подсостояний при температурах ниже температуры стеклования регистрируется по релаксации напряжения. Для некоторых полимидов в [5] обнаружено три релаксационных подсостояния. Можно ожидать, что в исследованных нами объектах также удастся наблюдать отмеченные в [5] особенности переходов.

Приведенная на рис. 2, б температурная зависимость при напряжениях 25, 50 и 100 кГ/см<sup>2</sup> показывает, что и в случае термообработанных пленок величина податливости уменьшается с увеличением  $\sigma_0$ . Таким образом, характер термомеханических закономерностей у исходных и прогретых пленок одинаков. Прогревание образцов приводит к увеличению жесткости и возникновению только одной области перехода при 280–290°.

Из изложенного следует, что термомеханические свойства ПАИ существенно отличаются от термомеханических свойств аморфных и кристаллизующихся гибкоцепных полимеров. Как известно, при уровнях напряжений порядка десятков килограмм на квадратный сантиметр у линейных гибкоцепных аморфных полимеров размягчение характеризуется резко нарастающими кривыми, мало изменяющимися при изменении уровня

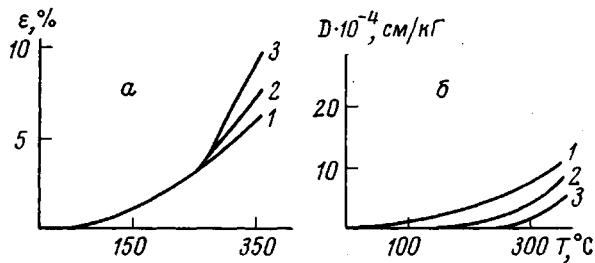


Рис. 2. Термомеханические кривые прогретых образцов ПАИ при напряжениях растяжения: 1 – 25, 2 – 50 и 3 – 100 кГ/см<sup>2</sup> (а) и зависимость податливости  $D$  при напряжениях: 1 – 25, 2 – 50 и 3 – 100 кГ/см<sup>2</sup> (б)

напряжений. При этом  $D$  растет при увеличении  $\sigma_0$  [6]. У кристаллизующихся гибкоцепных полимеров обнаруживается еще более резкое, чем у аморфных, увеличение податливости при увеличении напряжения [7]. У ПАИ обнаружена противоположная зависимость  $D$  от  $\sigma_0$ : увеличение напряжения приводит к уменьшению податливости. Подобная зависимость была нами обнаружена при размягчении производных целлюлозы [8]. Термомеханическое поведение ПАИ, как и в [8], следует объяснить структурными изменениями, происходящими при нагревании и деформировании. Наличие в цепях макромолекул сильно взаимодействующих амидных групп и имидных циклов приводит к структурным перестройкам при деформировании, о чем однозначно свидетельствует уменьшение  $D$  при увеличении  $\sigma_0$ .

Естественно предположить, что обнаруженное различие в закономерностях дилатометрического и термомеханического поведения исходных и прогретых пленок ПАИ является результатом структурного упорядочения амидных групп, которое должно проявиться в изменении характера водородных связей\*.

В молекуле ПАИ имеется одна протонодонорная группа NH и несколько протоноакцепторных центров, а именно: C=O амидные, C=O имидные, алcoxильный кислород и др. Это предполагает возможность образования нескольких водородных связей NH...O и NH...N. В ИК-спектрах в области температур 25–300° наблюдается широкая полоса  $\sim 3320 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3), которая относится к участвующим в образовании водородных связей NH-группам. При переходе в другую температурную область (330–380°) наблюдается сужение этой полосы, что объясняется уменьшением набора разных типов водородных связей. О характере этих изменений можно су-

\* Отметим, что обнаруженные особенности термомеханического поведения пленок ПАИ нельзя было объяснить спшивкой, поскольку полимеры были получены в одну стадию из имидсодержащих мономеров. Вследствие этого исходные пленки были растворимыми. По данным ИК-спектров спшивание не было обнаружено. Процессы спшивки, о чем свидетельствует потеря растворимости, могли происходить только после длительного прогревания выше 350°, т. е. выше исследованного интервала температур.

дить по спектральным изменениям в области поглощения С=О амидных групп. Если в области температур 25–300° поглощение валентных колебаний С=О-групп представлено широкой полосой с частотой  $\sim 1670 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3), то при 330–380° контур ее сужается, и максимум поглощения смещается в область  $1660 \text{ см}^{-1}$ . Эти спектральные изменения свидетельствуют об увеличении доли С=О амидных групп, участвующих в водородной связи с NH-группами, что и приводит к усилению поглощения в области низких частот [9]. Это указывает на образование упорядоченной меж-

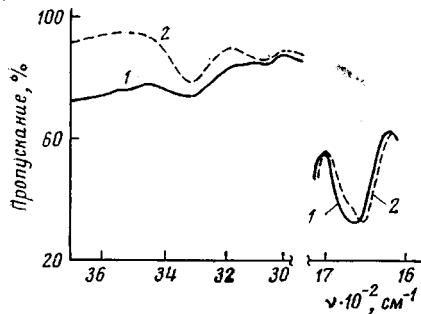


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектры пленки ПАИ, предварительно прогретой в интервале температур 25–300 (1) и 330–380° (2)

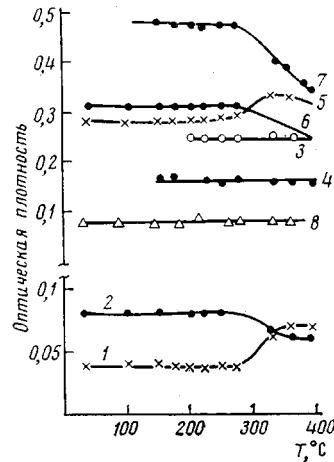
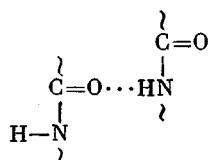


Рис. 4

Рис. 4. Изменение оптических плотностей в зависимости от температуры предварительного прогревания пленки ПАИ: 1 – 3320, 2 – 1780, 3 – 1670, 4 – 1610, 5 – 1540, 6 – 1380, 7 – 1230, 8 – 730  $\text{см}^{-1}$

молекулярной системы водородных связей



Таким образом, представленные данные подтверждают, что переход в области 280–300° связан с изменением типа водородных связей и структурным упорядочением амидных групп.

Структурные изменения, возникающие в неориентированных пленках ПАИ в процессе прогревания, фиксировали на рентгенограммах и по ИК-спектрам. При этом оказалось, что все полосы поглощения сохраняют свою интенсивность при прогревании образцов до 280–300°. Выше этой температуры спектр начинает меняться: наблюдается падение интенсивностей полос 1780, 1380, 1230  $\text{см}^{-1}$  и др. и увеличение интенсивности ряда полос, в том числе относящихся к амидным группам (1540, 3320  $\text{см}^{-1}$ ) (рис. 4).

На рентгенограммах исходных неориентированных пленок на фоне аморфного гало наблюдается четкий дифракционный рефлекс в области  $d=4,5 \text{ \AA}$ . В процессе прогревания четкость этого рефлекса увеличивается, появляется небольшое число рефлексов с  $d=11,46; 7,68, 3,37$  и  $2,57 \text{ \AA}$ , что свидетельствует об образовании дефектной кристаллической структуры. Такие изменения дифракционной картины сопровождаются небольшим

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные значения межплоскостных расстояний для ПАИ \*

$hkl$	$d_{\text{эксп}}$	$I$	$d_{\text{расч}}$	$hkl$	$d_{\text{эксп}}$	$I$	$d_{\text{расч}}$
200	4,44	о. с	4,44	219	2,81	ср	2,81
210	3,37	ср	3,37	2113	2,43	сл	2,43
020	2,57	ср	2,59	028	2,33	сл	2,36
310		ср	2,57	318			2,34
220		ср	2,24	0210	2,23	ср	2,26
400	2,23	сл	2,22	3110			2,24
204	4,13	ср	4,14	002	22,38	о. с	23
114		ср	4,17	004	11,46	с	11,5
206		ср	3,84	006	7,68	о. с	7,66
116	3,85	ср	3,86	008	5,80	сл	5,75
208		ср	3,51	0010	4,64	ср	4,60
118	3,52	ср	3,53	0014	3,28	ср	3,29
1112	2,91	сл	2,93	0016	2,88	ср	2,88
2012		сл	2,90	0022	2,10	ср	2,09

\*  $I$  — интенсивность; с — сильный;ср — средний; сл — слабый; о. с — очень сильный.

Таблица 2

Поляризация некоторых полос поглощения в ИК-спектрах ориентированной пленки ПАИ ( $\lambda=250\text{ nm}$ )

$v, \text{cm}^{-1}$	$R = \frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}}$		$\alpha, \text{град}$ (380°)	Отнесение	$v, \text{cm}^{-1}$	$R = \frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}}$		$\alpha, \text{град}$ (380°)	Отнесение
	100—300°	380°				100—300°	380°		
3320	0,35	0,12	90—76	Амид А	1230	1,37	6,1	—	—
1780	2,10	4,3	34—29	Имид I	1130	0,68	0,30	—	—
1670	0,62	—	—		1020	2,60	4,7	—	—
1660	—	0,24	75—71	Амид I	830	0,51	0,20	—	—
1610	1,40	2,4	—		725	0,62	0,33	72—68	Имид II
1540	1,36	2,16	—	Амид II	560	2,60	5,8	—	—
1380	1,30	2,46	—	Имид II					

изменением плотности исходных ( $1,35\text{--}1,38 \text{ g/cm}^3$ ) и прогретых ( $1,40\text{--}1,42 \text{ g/cm}^3$ ) образцов ПАИ. По рентгеновским данным в неориентированной пленке наблюдается упорядоченная структура с расположением макроцепей в плоскости пленки. Такая ориентация возникает самопроизвольно в пленках ПЭИ [10], ПМ [11] и ПАИ [2], причем степень ориентации зависит от толщины пленки. Для исследованных пленок ПАИ толщиной 4—20  $\mu\text{m}$  угол разориентации равен  $18\text{--}25^\circ$ , а для пленок толщиной 60—100  $\mu\text{m}$  он увеличивается до  $45^\circ$  и более. При этом образование текстуры в неориентированной пленке ПАИ не сопровождается макроскопическим удлинением образца, поскольку не происходит, по-видимому, значительных конформационных изменений макроцепи, как это наблюдалось в ПЭИ [12].

В ориентированных пленках ПАИ при нагревании возникает аксиальная текстура, ось которой совпадает с направлением оси вытяжки. Рефлексы на рентгеноGRAMМАХ индицируются, если рассматривать экваториальную решетку прямоугольной с параметрами  $a=8,88$  и  $b=5,17 \text{ \AA}$ ; период вдоль оси вытяжки  $c=46 \text{ \AA}$ . Результаты экспериментальных и вычисленных межплоскостных расстояний приведены в табл. 1. Плотность кристаллических областей, рассчитанная для четырех мономерных единиц в ячейке, равна  $1,50 \text{ g/cm}^3$ ; экспериментальное значение плотности  $1,42 \text{ g/cm}^3$ . Конформация цепи, рассчитанная с учетом периода идентичности по из-

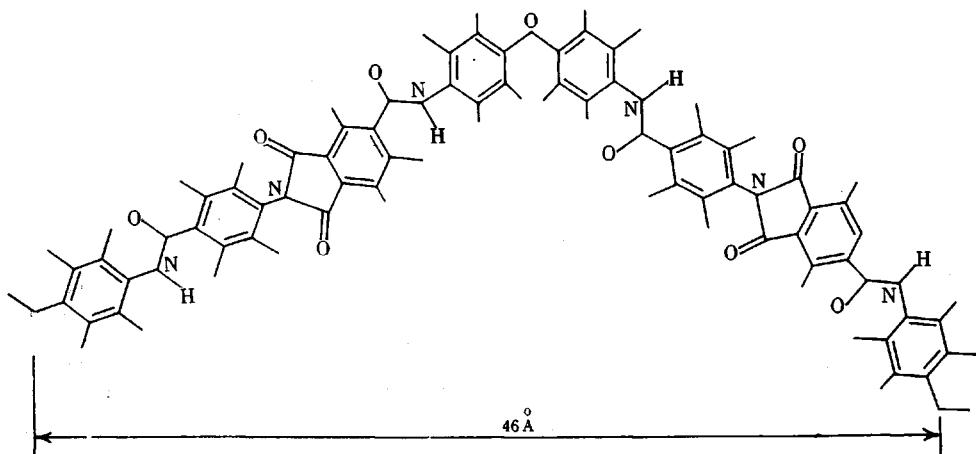


Рис. 5. Конформация макромолекулы ПАИ

вестным длинам связей и валентным углам, приведена на рис. 5. Молекула обладает винтовой осью второго порядка.

В ИК-поляризованных спектрах ориентированных пленок наблюдается заметный дихроизм ряда полос поглощения, величина которого растет при прогревании образцов выше  $300^\circ$  (табл. 2). Фактор ориентации  $f$  [13], вычисленный по наиболее дихроичной полосе поглощения ( $3320 \text{ см}^{-1}$ ), оказался равным 0,56 для исходной пленки и 0,86 для пленки, прогретой до  $380^\circ$ . Предложенное конформационное строение цепи согласуется с расчетными из спектров углами  $\alpha$ , характеризующими направления моментов перехода колебаний химических групп относительно оси макропропаганды (табл. 2).

Из полученных данных следует, что введение в полимерную цепь паряду с имидными амидных групп в исследованных объектах привело к образованию водородных связей, что затруднило взаимную укладку имидных циклов. Вследствие этого возникла достаточно дефектная кристаллическая структура, что привело к ослаблению сил межмолекулярного взаимодействия и некоторому уменьшению термической стабильности, а также к способности ПАИ растворяться в ряде органических растворителей [3].

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
30 VI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, Высокомолек. соед., А16, 1199, 1974.
2. Е. Г. Лурье, М. Д. Френкель, Э. Л. Участкина, Л. Г. Казарян, А. Е. Азриэль, Высокомолек. соед., А18, 1744, 1976.
3. В. А. Гусинская, М. М. Котон, Т. В. Батракова, К. А. Ромашкова, Высокомолек. соед., А18, 2681, 1976.
4. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Заводск. лаб., 25, 1124, 1959.
5. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», 1973, стр. 423.
6. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., 3, 1698, 1961.
7. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., 2, 778, 1960.
8. В. П. Стадник, А. В. Сидорович, Н. И. Кленкова, О. М. Кулакова, Химия древесины, 1976, № 6, 11.
9. Ю. М. Боярчук, В. Н. Никитин, Докл. АН СССР, 159, 397, 1964.
10. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, М. М. Котон, Н. А. Абрюва, Ю. Г. Баклагина, Н. В. Ефанова, Ю. С. Надежин, Докл. АН СССР, 219, 1382, 1974.
11. R. M. Ikeda, J. Polymer Sci., B4, 353, 1966.
12. А. В. Сидорович, Ю. Г. Баклагина, Ю. С. Надежин, Высокомолек. соед., Б18, 333, 1976.
13. R. D. Fraser, J. Chem. Phys., 29, 1428, 1952.

PECULIARITIES IN THE THERMOMECHANICAL BEHAVIOR  
OF POLYAMIDOIMIDES REGARDING THEIR MOLECULAR STRUCTURE

*Sidorovich A. V., Mikhailova N. V., Baklagina Yu. G., Koton M. M.,  
Gusinskaya V. A., Batrakova T. V., Romashkova K. A.*

Summary

Three regions of aggregated state with transition temperatures at 110 and 280—290° C have been found in the polyamidoimides (PAI) films. Heating of the PAI specimens leads to the increase of rigidity (pliability decreases in 1.5 order) and the appearance of only one transition region at 280—290°. It has been found according to the spectral measurements in the region of 3320 and 1670  $\text{cm}^{-1}$  that the transition at 280—290° is related with the variation in the type of hydrogen bonds and the structural ordering of amide groups. The conformational structure of macromolecule is presented based on the X-Ray and IR-spectroscopic study of the crystallization process of the oriented PAI films.

---