

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

## СОЕДИНЕНИЯ

1980

№ 6

УДК 541.64:539.2:536.7

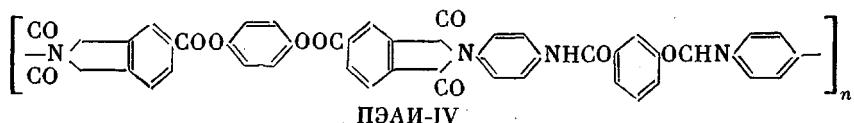
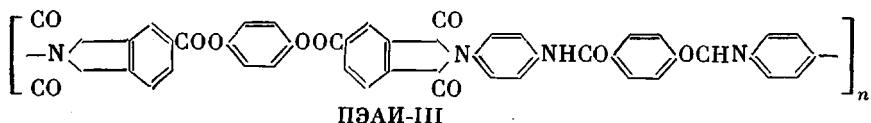
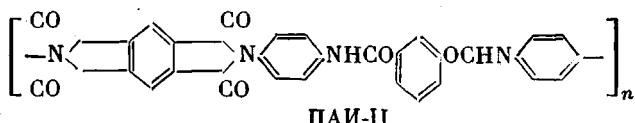
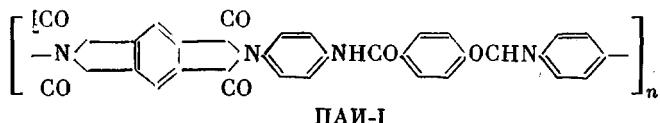
**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВО-АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ  
И СТРУКТУРЫ ПОЛИАМИДОИМИДОВ  
И ПОЛИЭФИРАМИДОИМИДОВ**

**Сидорович А. В., Михайлова Н. В., Баклагина Ю. Г.,  
Прохорова Л. Е., Котон М. М.**

Термомеханическим, ИК-спектроскопическим и рентгенографическим методами изучены процессы имидизации, кристаллизации и температурные переходы в неориентированных пленках полиамидоимидов и полиэфирамидоимидов. Обнаружено существенное влияние химического строения диаминного и диангидридного фрагментов цепи на термомеханические свойства и структурные изменения, происходящие в полимерах при их термической обработке до 400°. Наличие бензольного кольца в *пара*-положении в диаминной составляющей цепи способствует возникновению частично-упорядоченной мезоморфной структуры в исходных образцах и образованию в них при прогревании максимального числа межмолекулярных водородных связей. Все кристаллизующиеся полиамидоимиды и полиэфирамидоимиды обладают текстурой с преимущественным расположением осей макромолекул в плоскости пленки. Для полиэфирамидоимидов, содержащих в диангидриденном фрагменте сложноэфирные группировки, обнаружено явление самоудлинения.

В работе [1] описаны синтез и свойства полиамидоимидов (ПАИ) и полиэфирамидоимидов (ПЭАИ), содержащих амидные связи между ароматическими звеньями. Полученные полимеры обладали высокой прочностью и термостабильностью.

С целью выявления влияния химического строения ПАИ и ПЭАИ на их структуру и свойства в данной работе термомеханическим, рентгенографическим и ИК-спектроскопическим методами проведено изучение следующих полимеров:



На примере этих четырех полимеров проследили за влиянием строения диангидридной и диаминной составляющих мономерного звена на структурные характеристики и фазово-агрегатное состояние.

Исследовали пленки полиамидокислоты (ПАК), формованные из ДМФ (с характеристической вязкостью 1,7–2 дЛ/г), толщиной 10–60 мкм; термическую имидизацию проводили путем прогревания образцов до 380° и оценивали ИК-спектрометрическим методом. Для определения дилатометрических и термомеханических характеристик использовали установку, позволяющую изучать изменение линейных размеров и податливость образцов в интервале температур 20–400° [2]. Температурную зависимость податливости  $D$  определяли при одноосном растяжении при расчете напряжения на истинное сечение по формуле

$$D = \frac{\Delta l - \Delta l_T}{l_0} \frac{l}{\sigma_0 \left( 1 + \frac{\Delta l - \Delta l_T}{l_0} \right)},$$

где  $\Delta l$  – общая деформация;  $\Delta l_T$  – поправка на тепловое расширение;  $l_0$  – начальная длина образца;  $\sigma_0$  – напряжение на начальное сечение. Рентгеновские исследования выполнялись на установке ДРОН-2 и камерах РКУ-114 и РКВ-86А, использовали Си-излучение, фильтрованное никелем; ИК-спектроскопическое изучение проводили на спектрофотометре UR-20.

О процессе циклообразования в ПАИ и ПЭАИ, также как в полиимидах (ПИ) и полиэфиримидах (ПЭИ) [3, 4], можно судить по изменению интенсивности полос поглощения 1780, 1380 и 730 см<sup>-1</sup> (рис. 1). Отметим, что при термообработке исходных пленок ПАИ и ПЭАИ в ИК-спектрах наблюдается слабая полоса 1860 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует об образовании ангидридных групп. Так как колебание карбонильных групп в ангидридах характеризуется двумя сильными полосами поглощения (1850–1790 см<sup>-1</sup>), вторая полоса может дать вклад в имидную полосу 1780 см<sup>-1</sup> и исказить количественный анализ процесса имидизации. В связи с этим была выбрана для рассмотрения полоса 1380 см<sup>-1</sup> (валентные колебания C–N в имидном цикле). Как видно из рис. 1, а, б, имидизация ПАИ-I и ПАИ-II начинается в области 150° и заканчивается при 270–300°; начало и конец этого процесса в ПЭАИ-III и ПЭАИ-IV происходит при меньших температурах (рис. 1, в, г). Обращает на себя внимание тот факт, что резкое увеличение интенсивностей имидных полос происходит в области 190–220°. Считая, что максимальное значение оптической плотности  $D$  полосы 1380 см<sup>-1</sup> соответствует 100%-ной имидизации, по формуле

$$i = \frac{D}{D_{\max}} \cdot 100\% \text{ провели оценку степени имидизации } i \text{ в термообработанных пленках ПАИ и ПЭАИ (табл. 1).}$$

Для сравнения в этой таблице приведены также результаты подобной оценки в пленках ПМ и ПЭИ-II, изученных нами ранее в аналогичных условиях термообработки [3, 4]. Можно видеть, что при одной и той же температуре прогревания в пленках ПАИ и ПЭАИ образуется значительно меньше циклов, чем в соответствующих ПИ и ПЭИ. При одинаковых условиях (температура и время прогревания) степень имидизации у ПЭАИ достигает большего значения, чем у ПАИ.

На рис. 2, а приведены результаты дилатометрических (кривые 1, 2) и термомеханических измерений (кривые 3, 4) исходных образцов ПАИ. Дилатометрические кривые 1, 2 содержат три характерных участка: низкотемпературного расширения, сокращения и высокотемпературного расширения. Отличие в строении диаминной составляющей привело к смещению начала и конца участка сокращения у ПАИ-II на 40° в сторону более высоких температур. Коэффициенты теплового расширения ПАИ-I и ПАИ-II в высокотемпературной области (выше 250° у ПАИ-I и 290° у ПАИ-II) различаются и равны  $4 \cdot 10^{-5}$  и  $1,5 \cdot 10^{-4}$  град<sup>-1</sup> соответственно. Температура размягчения  $T_p = 120$ –125° у ПАИ-I и 160–165° у ПАИ-II, определенная из кривых податливости, коррелирует с температурой на-

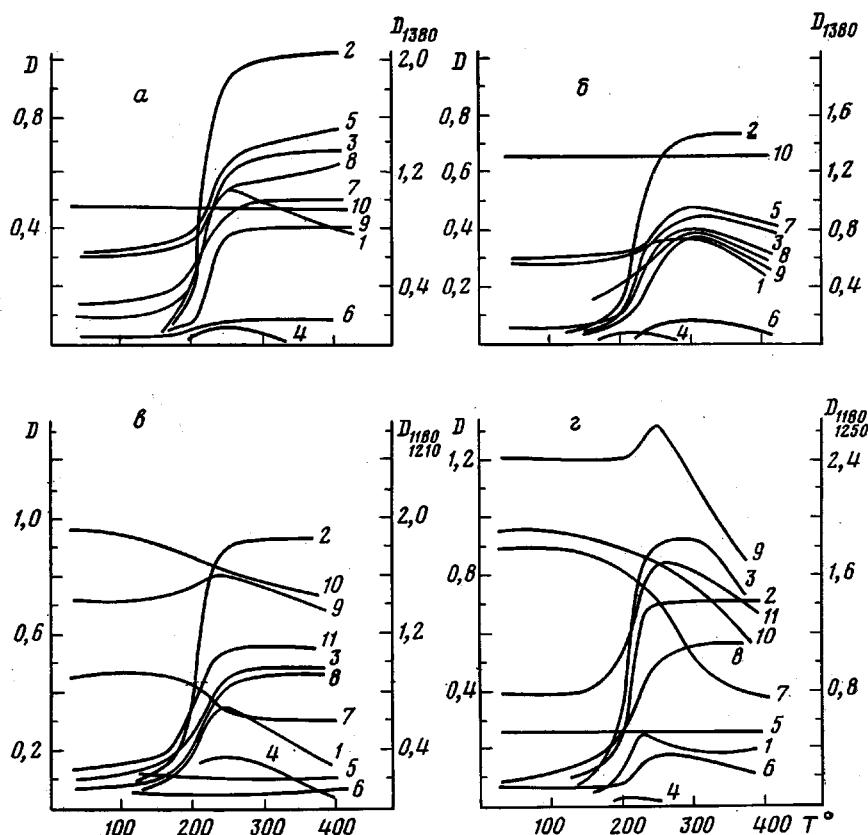


Рис. 1. Изменение оптических плотностей в зависимости от температуры предварительного прогревания пленок ПАИ-І (а), ПАИ-ІІ (б), ПЭАІ-ІІІ (в) и ПЭАІ-ІV (г)  
1 — 1780, 2 — 1380, 3 — 730, 4 — 1860, 5 — 825, 6 — 870, 7 — 1100, 8 — 1120, 9 — 1180, 10 — 1250,  
11 — 1210  $\text{см}^{-1}$

чала участка сокращения, поскольку при этой температуре возникает подвижность макроцепи в полимере (табл. 2).

Дилатометрические и термомеханические свойства ПЭАІ существенно отличаются от свойств ПАІ (рис. 2, б). На дилатометрической кривой

Таблица 1

Степень имидизации в пленках ПАІ, ПЭАІ, ПІ и ПЭІ при различных температурах

Образец	Степень имидизации (%) при $T^\circ$						
	150	180	200	220	250	270	300
ПАІ-І	5	15	25	80	95	100	100
ПАІ-ІІ	3	10	20	70	90	95	100
ПІ	23	50	72	92	100	100	100
ПЭАІ-ІІІ	12	25	35	87	100	100	100
ПЭАІ-ІV	5	25	35	80	100	100	100
ПЭІ-ІІ	33	55	80	100	100	100	100

ПЭАІ-ІІІ при  $100\text{--}120^\circ$  наблюдается резкое (почти на 2%) увеличение длины. Выше  $150^\circ$  следует участок сокращения, заканчивающийся при  $240\text{--}250^\circ$  и переходящий в участок расширения с коэффициентом расширения  $7 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$ . Дилатометрическая кривая ПЭАІ-ІV не содержит

столь резкого увеличения размеров при  $100-120^\circ$ , а за участком сокращения, возникающим почти в той же области температур, что и у ПЭАИ-III, наблюдается скачкообразное увеличение длины на 6% при  $270^\circ$ . Термо-

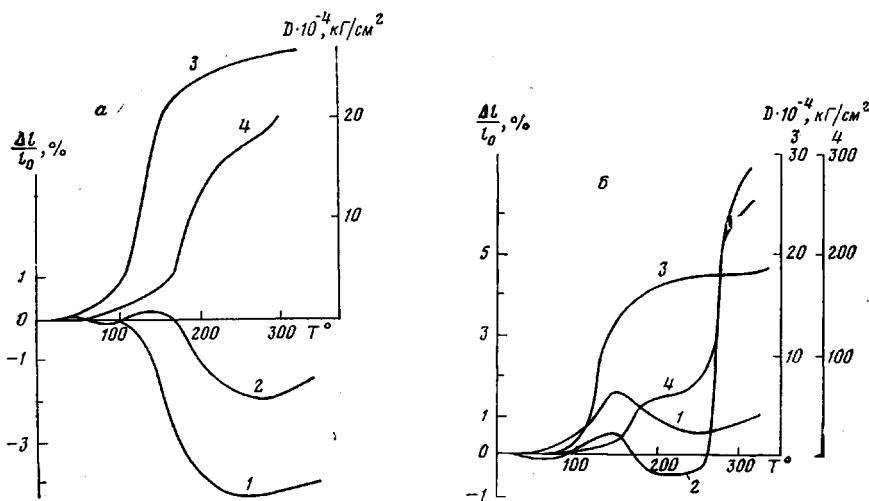


Рис. 2. Дилатометрические кривые (1, 2) и кривые податливости (3, 4) для ПАИ (а) и ПЭАИ (б)

а: 1, 3 — ПАИ-I, 2, 4 — ПАИ-II; б: 1, 3 — ПЭАИ-III, 2, 4 — ПЭАИ-IV; напряжение растяжения  $50 \text{ кГ/см}^2$

механические кривые 3, 4 указывают, что у ПЭАИ-III  $T_p=125^\circ$ ; для ПЭАИ-IV наблюдаются две температуры размягчения:  $160-165^\circ$  и  $265-270^\circ$ , соответствующие началу сокращения и скачкообразному увеличению длины. Характерно, что деформируемость у ПЭАИ-III значительно меньше, чем у ПЭАИ-IV. Так, значения  $D$  при  $250^\circ$  у ПЭАИ-III ( $18 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{кГ}$ )

Таблица 2

Термомеханические характеристики пленок ПАИ и ПЭАИ

Образец	Участок сокращения дилатометрической кривой		Имидизация (по ИК-спектрам)		$T_p^0$	$\alpha_{\text{крв}}^*$
	начало	конец	начало	окончание		
ПАИ-I	125	130	250	270	125	$4 \cdot 10^{-5}$
ПАИ-II	160	155	290	300	165	$1.5 \cdot 10^{-4}$
ПЭАИ-III	150	150	240	250	125	$7 \cdot 10^{-5}$
ПЭАИ-IV	150	150	240	250	160	Скачок

\* Коэффициент термического расширения высокотемпературного участка дилатометрической кривой.

Примечание. Начало и конец участка сокращения дилатометрической кривой, а также начало и окончание имидизации по ИК-спектрам даны в градусах Цельсия.

$/ \text{кГ})$  и у ПЭАИ-IV ( $80 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{кГ}$ ) отличаются более чем в 4 раза, а при  $275^\circ$  это отличие увеличивается почти на порядок.

Таким образом, особенностью дилатометрического поведения ПЭАИ является наличие участков резкого увеличения линейных размеров, что особенно ярко выражено у ПЭАИ-IV при  $270^\circ$ . Этот эффект можно объяснить возникновением самоупорядочения аналогично тому, что наблюда-

лось ранее у ПЭИ [5] и ПАИ [6]. Общим для всех полимеров является присутствие на дилатометрических кривых участков сокращения. Сопоставление дилатометрических и ИК-спектроскопических данных показало, что как в случае ПИ [7] и ПЭИ [4], в исследованных в настоящей работе ПАИ и ПЭАИ начало и конец участков сокращения на дилатометрической кривой соответствуют началу и окончанию процесса имидизации (табл. 2).

Рентгенографические исследования показали, что неориентированные пленки всех полимеров, кроме ПАИ-II, при термообработке кристалли-

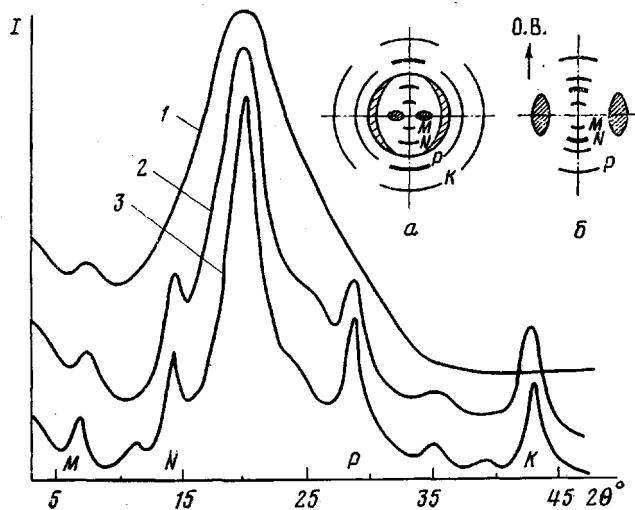


Рис. 3. Дифрактограммы исходных (1) и прогретых до 150° (2) и 300° (3) образцов ПАИ-I:

*a, б* — схемы расположения рефлексов на рентгенограммах ПАИ-I при параллельном падении рентгеновского луча относительно поверхности пленки, прогретой при 300° (*a*) и исходной пленки, вытянутой на 200% (*O. В.* — ось вытяжки) (*b*)

зуются. При этом на дифрактограмме исходных образцов ПАИ-I и ПЭАИ-III кроме аморфного гало в области  $2\theta=15-25^\circ$  наблюдается рефлекс под углом  $2\theta=7^\circ$  (рис. 3, кривая 1). Прогрев образцов в температурном интервале 100–150° приводит к незначительному увеличению интенсивности этого рефлекса и появлению дополнительных рефлексов под углом  $2\theta=14$ , 28 и  $43^\circ$  (рис. 3, кривая 2). При дальнейшей термообработке пленок до 300° заметного изменения интенсивности и полуширины этих рефлексов не наблюдается, в то же время на дифрактограмме появляется ряд максимумов в области  $2\theta=10$ , 20 и  $35^\circ$ . Рентгенограммы, полученные от прогретых образцов при параллельном положении плоскости пленки относительно падающего луча, указывают на образование в них плоскостной текстуры (рис. 3, *a*). На рентгенограммах свежесформованных пленок ПАИ-I и ПЭАИ-III, вытянутых до  $\lambda=1,5-3$ , на меридиане появляются рефлексы под углами  $2\theta=7$ , 14, 28° (рис. 3, *b*), что свидетельствует о связи аналогичных рефлексов (*M*, *N*, *P* и *K*) на дифрактограмме с периодичностью полимерной цепи. Угол разориентации осей макромолекул в плоскости пленки, прогретой до 300°, равен 25–30° для ПАИ-I и 18–20° для ПЭАИ-III. В исходных пленках полимера ПЭАИ-IV на дифрактограмме наблюдается только аморфное гало в области  $2\theta=12-30^\circ$ . Упорядоченная структура образуется лишь при прогревании образцов до 250–300°, т. е. после окончания процесса имидизации. При этом, как и у ПЭАИ-III, в пленках возникает плоскостная текстура с углом разориентации 15–18°.

Структурные изменения в пленках ПАИ и ПЭАИ при их термообработке проявляются в ИК-спектрах поглощения. В ПАИ-I (рис. 1, а) изменение интенсивности ряда полос происходит в основном в температурной области 200–250°, затем интенсивности полос либо не меняются (870, 1110, 1180  $\text{cm}^{-1}$ ), либо постепенно увеличиваются (825, 1120  $\text{cm}^{-1}$ ). В спектрах ПАИ-II (рис. 1, б) наблюдается увеличение интенсивности аналогичных полос поглощения в области 200–300°, при более высоких температурах интенсивности некоторых полос уменьшаются (730, 825, 880, 1100, 1120, 1180  $\text{cm}^{-1}$ ). Разный ход температурной зависимости полос поглощения наблюдается также в спектрах ПЭАИ-III и ПЭАИ-IV (рис. 1, в, г). Так,

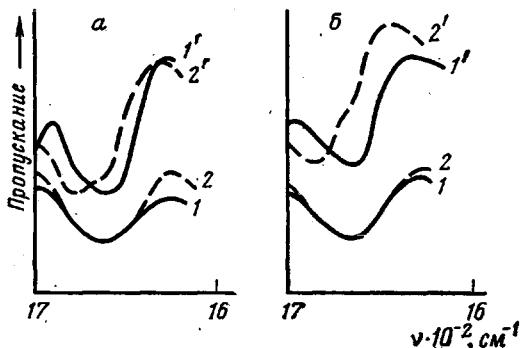


Рис. 4. ИК-спектры:

а — ПАИ-I (1, 1') и ПАИ-II (2, 2'); б — ПЭАИ-III (1, 1') и ПЭАИ-IV (2, 2'); 1, 2 — исходные, 1', 2' — прогретые при 350° пленки

в области 160–250° увеличивается интенсивность полосы 1210  $\text{cm}^{-1}$ , при более высоких температурах интенсивность этой полосы у ПЭАИ-III не изменяется, а у ПЭАИ-IV значительно уменьшается. В области 250–380° уменьшаются интенсивности полос 1180 и 1250  $\text{cm}^{-1}$ . Такое разное поведение полос в ИК-спектрах в зависимости от *пара*- и *мета*-присоединения бензольного кольца в диаминной составляющей макромолекулы может быть связано с различным характером изменения молекулярной и надмолекулярной структур.

Можно было ожидать, что приведенные выше фазово-агрегатные и структурные особенности у ПАИ и ПЭАИ обусловлены наличием амидных группировок и диаминной составляющей цепи, способных образовывать межмолекулярные водородные связи (Н-связи). Как в исходных, так и в зациклизованных образцах ПАИ и ПЭАИ возможно существование различных типов Н-связей. Нами были изучены связи, в которых в качестве акцептора протона выступает амидная C=O-группа. Известно, что частоты валентных колебаний этой группы уменьшаются при образовании Н-связи и зависят от вида связи, выступающей в качестве донора протона [8]. Соответствующие этим колебаниям полосы поглощения хорошо заметны в ИК-спектрах (область 1600–1700  $\text{cm}^{-1}$ ) и легко идентифицируются при сопоставлении этих спектров со спектрами соответствующих модельных соединений. Наличие потенциальной возможности существования различных типов водородных связей в исходных образцах проявляется в широком контуре полосы валентных колебаний C=O-групп (1660  $\text{cm}^{-1}$ ), которая наблюдается как в ПАИ (рис. 4, а), так и в ПЭАИ (рис. 4, б). При переходе к спектрам термообработанных образцов (220–380°) происходит общее сужение полосы, что естественно объясняет исчезновением кислотных карбоксильных и уменьшением числа возможных типов Н-связей с участием амидных C=O-групп. Кроме того, у полимеров ПАИ-II и ПЭАИ-IV в отличие от ПАИ-I и ПЭАИ-III наблюдается смещение «центра тяжести» (частоты) полосы в высокочастотную область и появление на общем контуре ярко выраженного «плеча», положение которого совпадает с «центром тяжести» полосы в ПАИ-I и ПЭАИ-III. Частоты амидных полос в спектрах всех исходных образцов и термообработан-

ных ПАИ-I и ПЭАИ-III практически совпадают с поглощением этих полос в спектрах соответствующих диаминов, в которых амидные группы связаны Н-связями между собой. Повышение частоты полосы поглощения в ПАИ-II и ПЭАИ-IV указывает, что значительная доля карбонильных групп участвует в образовании более слабых Н-связей, чем в ПАИ-I и ПЭАИ-III. В пользу этого свидетельствует и смещение «центра тяжести» полосы валентных колебаний NH-групп в области  $3300\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ . Наличие ослабленных Н-связей может быть вызвано действием дополнительных стерических факторов, обусловленных различным строением диаминных составляющих мономерных звеньев.

Таким образом, результаты исследований показали существенное влияние химического строения как диаминного, так и диангидридного фрагментов на процессы имидизации, термомеханические свойства и структурные изменения, происходящие в пленках ПАИ и ПЭАИ при их термической обработке. Наличие бензольного кольца в *пара*-положении в диаминной части цепи создает четкую симметрию и высокую жесткость этого фрагмента [9] и способствует образованию максимального числа межмолекулярных водородных связей у ПАИ-I и ПЭАИ-III. Можно предположить, что диаминные фрагменты цепи инициируют образование частично-упорядоченной мезоморфной структуры в исходных образцах этих полимеров [10], которая совершенствуется при прогревании пленок. Этим можно объяснить появление ряда рефлексов на дифрактограммах в области  $150^\circ$ . Однако дилатометрическое поведение неориентированных образцов полимеров ПАИ-I и ПЭАИ-III отличается тем, что у ПЭАИ-III наблюдается 2%-ное удлинение пленки в температурной области  $100\text{--}150^\circ$ , в то время как у ПАИ-I такой эффект отсутствует. За счет наличия сложноэфирных группировок в диангидридных фрагментах набор возможных конформаций макромолекул у ПЭАИ, очевидно, больший, чем у ПАИ. По всей вероятности, в области  $100\text{--}150^\circ$  происходит переход более свернутых к более вытянутым конформациям, вследствие чего наблюдается 2%-ное удлинение образца ПЭАИ-III.

Термомеханические и структурные свойства полимеров, содержащих в диаминной части цепи одно бензольное кольцо в *мета*-положении (ПАИ-II и ПЭАИ-IV) отличаются от свойств ПАИ-I и ПЭАИ-III. Наличие *мета*-присоединенного бензола нарушает симметрию мономерного звена, и вследствие возникших стерических затруднений процесс взаимной укладки макроцепей нарушается у ПАИ-II во всей исследованной области температур и сдвигается у ПЭАИ-IV в область более высоких температур ( $250\text{--}270^\circ$ ). Следует отметить, что исходные образцы этих полимеров не обладают мезоморфной структурой. Способность к кристаллизации ПЭАИ-IV в отличие от ПАИ-II можно объяснить тем, что инициатором взаимной укладки является диангидридный фрагмент, как в ряду ПЭИ [5]. Этот процесс начинается после завершения имидизации. Как было показано ранее, введение сложноэфирных группировок в диангидридный фрагмент, т. е. переход от ПИ к ПЭИ, увеличивает подвижность цепи и способствует взаимной укладке молекул. Резкое самоудлинение образца ПЭАИ-IV (на 6%), наблюдаемое на дилатометрической кривой при  $270^\circ$ , связано с переходом макроцепей в более вытянутые конформации, которые реализуются при кристаллизации. Отметим, что все кристаллизующиеся пленки ПАИ и ПЭАИ, прогретые до  $300^\circ$ , обладают плоскостной текстурой, однако самоудлинение образцов ПАИ-I не наблюдается, у ПЭАИ-III оно происходит в области  $120\text{--}150^\circ$ , т. е. до процесса имидизации, а у ПЭАИ-IV — после завершения имидизации, в области  $270^\circ$ . Следовательно, факт образования плоскостной текстуры в неориентированных пленках недостаточен для объяснения эффекта самоудлинения, как наблюдалось в работе [6].

Проведенное исследование свидетельствует о возникновении более сильного межмолекулярного взаимодействия в полимерах, содержащих в ди-

аминной составляющей цепи бензольное кольцо в *пара*-положении. Этим можно объяснить большую термическую стабильность полимеров ПАИ-I ( $510^\circ$ ) и ПЭАИ-III ( $420^\circ$ ) по сравнению с ПАИ-II ( $380^\circ$ ) и ПЭАИ-IV ( $370^\circ$ ) [1].

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
2 IV 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Н. П. Кузнецов, Л. К. Прохорова, Высокомолек. соед., *Б16*, 788, 1974.
2. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Заводск. лаб., *25*, 1124, 1959.
3. А. И. Кольцов, Н. Г. Бельникович, В. М. Денисов, Л. Н. Коржавин, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, Высокомолек. соед., *А16*, 2506, 1974.
4. Н. А. Адррова, А. И. Артюхов, Ю. Г. Баклагина, Т. И. Борисова, М. М. Котон, Е. В. Кувшинский, А. Мирзаев, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., *А14*, 2166, 1972.
5. 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.
6. Е. Г. Лурье, М. Д. Френкель, Э. Л. Участкина, Л. Г. Казарян, А. Е. Азиэль, Высокомолек. соед., *А18*, 1744, 1976.
7. А. В. Сидорович, Н. В. Ефанова, Н. В. Михайлова, Докл. АН СССР, *238*, 1120, 1978.
8. Л. Беллами, Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, «Мир», 1971.
9. А. Е. Степаньян, Е. П. Краснов, Н. В. Лукашева, Ю. А. Толкачев, Высокомолек. соед., *А19*, 628, 1977.
10. А. В. Сидорович, Ю. Г. Баклагина, И. С. Милевская, Ю. С. Надежин, В. К. Лаврентьев, А. В. Кенаров, А. Ю. Струнников, В. П. Стадник, Тезисы кратких сообщений на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии, Ташкент, 1978, № 5, 113.

---

#### THE STUDY OF PHASE-AGGREGATE STATE AND OF STRUCTURE OF POLYAMIDE IMIDES AND AMIDE IMIDES POLYESTERS

*Sidorovich A. V., Mikhailova N. V., Baklagina Yu. G.,  
Prokhorova L. K., Koton M. M.*

#### Summary

The processes of imidization, crystallization and the features of temperature transitions in non oriented films of polyamide imides as well as of amide imides polyesters have been studied using thermomechanical, IR-spectroscopy and X-ray methods. The essential influence of chemical structure of diamine and dianhydride fragments of chain has been found on thermomechanical properties and structure variations proceeding in polymers during their thermal treatment below  $400^\circ\text{C}$ . The presence of benzene ring in *para*-position in diamine component promotes the rise of partially ordered mesomorphic structures in initial specimens and the formation in those the maximum number of intermolecular hydrogen bonds at heating. All the crystallized polyamide imide and amide imide polyesters have the texture structure with the predominant positions of axes of macromolecules within plane of the film. For amide imide polyesters containing polyester groups in dianhydride fragment, a self-elongation phenomenon was found.