

УДК 541.64:539.2

МЕЗОМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

*Сидорович А. В., Баклагина Ю. Г., Стадник В. П.,
Струнников А. Ю., Жукова Т. И.*

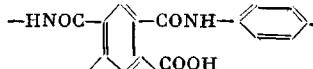
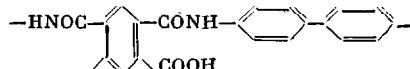
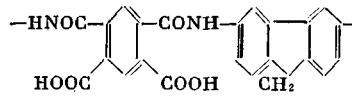
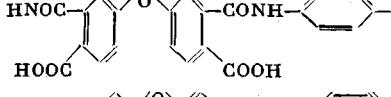
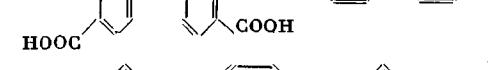
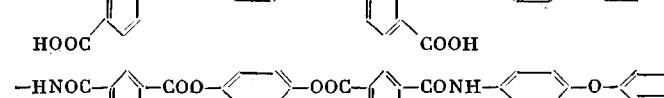
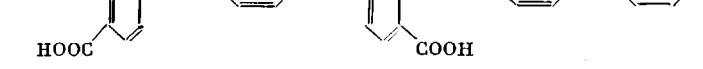
На основании калориметрических, оптических и рентгенографических исследований установлено существование в пленках полиамидокислот мезофазы, которая возникает в концентрированных растворах и представляет собой агрегаты выпрямленных участков макроцепей с азимутальной разупорядоченностью фрагментов относительно оси макромолекулы. Наличие таких структурных участков способствует росту упорядоченности вдоль полимерной цепи, объясняет особенность наблюдаемой дифракционной картины, оптические свойства пленок и факт отсутствия заметных энергетических эффектов при кристаллизации полиимидов.

Для получения полимеров полиимидного класса, представляющих большой интерес в целях производства термостойких волокон и пленок с уникальными механическими свойствами [1], обычно используют двухстадийный процесс. На первой стадии получают полиамидокислоту (ПАК) или полиэфирамидокислоту (ПЭАК), на второй — термическим или химическим способом осуществляют циклизацию, переводя форполимер в форму полиимida или полизфиримида [2].

Несмотря на большое число публикаций в области исследования процесса имидизации и его завершенности в конденсированном состоянии, в литературе не встречается работ, посвященных изучению структуры полиамидокислот, которые принято считать аморфными полимерами [3]. Теоретические расчеты конформаций фрагментов изолированной цепи [4] и экспериментальные исследования разбавленных растворов ПАК, которые содержат в цепи шарнирные атомы (O, S и др.), обеспечивающие подвижность звеньев, показали, что макромолекулы таких ПАК действительно имеют в разбавленном растворе клубкообразную форму и обладают полной свободой вращения [5]. При исследовании растворов ПАК, полученных на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты и *n*-фенилендиамина [6], было обнаружено, что макромолекула имеет вытянутую палочкообразную форму и образует при небольших концентрациях ассоциаты. Рентгенографические исследования кристаллизующихся в процессе термической имидизации полиимидов и полизфиримидов показали, что образование упорядоченных областей приводит к возникновению послойной структуры. В таких системах плотно упакованные слои диангидридных фрагментов, играющие решающую роль в формировании кристаллической решетки, чередуются с более рыхлыми слоями диаминных звеньев цепи [7].

Трудно объяснить, каким образом макроцепи ПАК, содержащие и не содержащие шарнирные группировки в мономерном звене, образуют при переходе в конденсированное состояние в процессе термической имидизации один и тот же тип послойной укладки. Можно предположить, что возникновению упорядоченных структур в полиимиде предшествует образование в ПАК частично упорядоченных областей, играющих роль центров

Калориметрические и рентгенографические данные пленок ПАК

Полиамидо-кислота	Химическая формула	Температура образования мезофазы, °C	Теплота образования мезофазы, кал/г	2θ, град	L, Å	Δφ, град
ПМПФ		125	1,5	8,17	40	2
ПМБ		—	—	6,1	40	2
ПМФЛ		130	1,7	6,4	35	2,5
ДФО-ПФ		120	1,5	11,5	20	4
ДФО-Б		135	2,1	9	40	2
ПЭИБ		—	—	6,8	40	2
ПЭИ-II		—	—	7	60	1,5

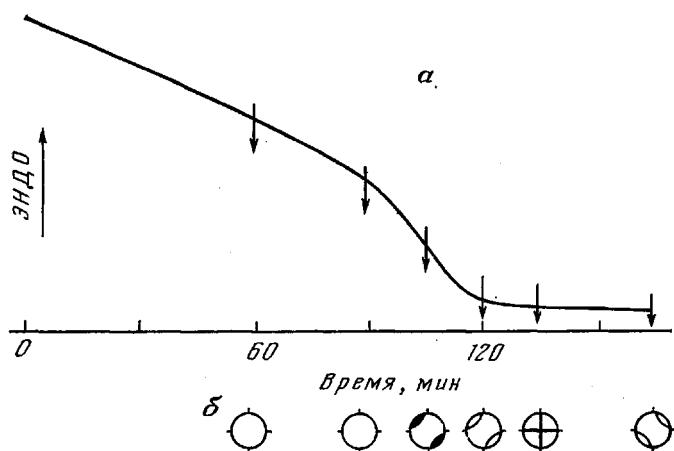


Рис. 1. Термограмма образца ПМПФ, снятая на стеклянной подложке в изотермическом режиме (40°) (а) и коноскопические фигуры, полученные на этом же образце в моменты времени, указанные на кривой стрелками (б)

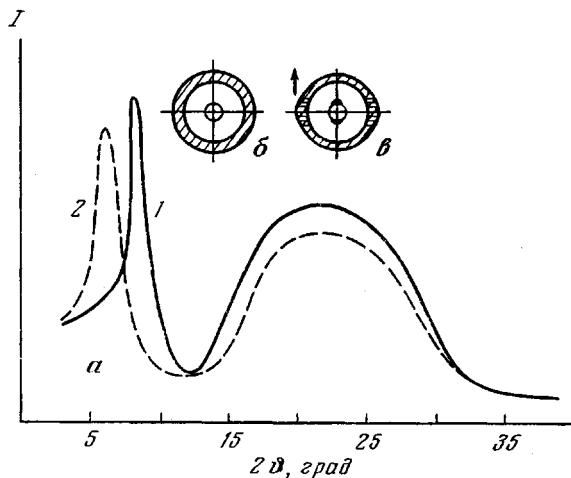


Рис. 2. Дифрактограммы ПМПФ (1) и ПМБ (2) (а) и схема рентгенограмм неориентированной (б) и ориентированной пленки ПМБ (в). Стрелкой показано направление оси волокна

криSTALLизации полииимида и полиефириимида. Косвенным указанием на образование мезофазы в твердых фортополимерах ПАК и ПЭАК является существование квазикристаллической упорядоченности (по данным оптической коноскопии [8]), возникновение большого периода (по данным малоуглового рентгеновского рассеяния [9]), а также отсутствие (практически) теплот кристаллизации [10], наличие эффекта самоориентации и образования аксиальной текстуры в неориентированных пленках полииимидов и полиефириимидов в процессе термической имидизации [11].

С целью установления мезоморфного состояния на стадии ПАК и ПЭАК нами было проведено рентгенографическое, оптическое и калориметрическое исследование полимеров, приведенных в таблице.

Рентгенографическое исследование проводили на дифрактометре ДРОН-II и в камерах РКВ-86 и УРК-114; использовали медное излучение, фильтрованное никелем. Для калориметрических измерений применяли сканирующий микрокалориметр ДСМ-2М. Оптические измерения проводили на поляризационном микроскопе МИН-8.

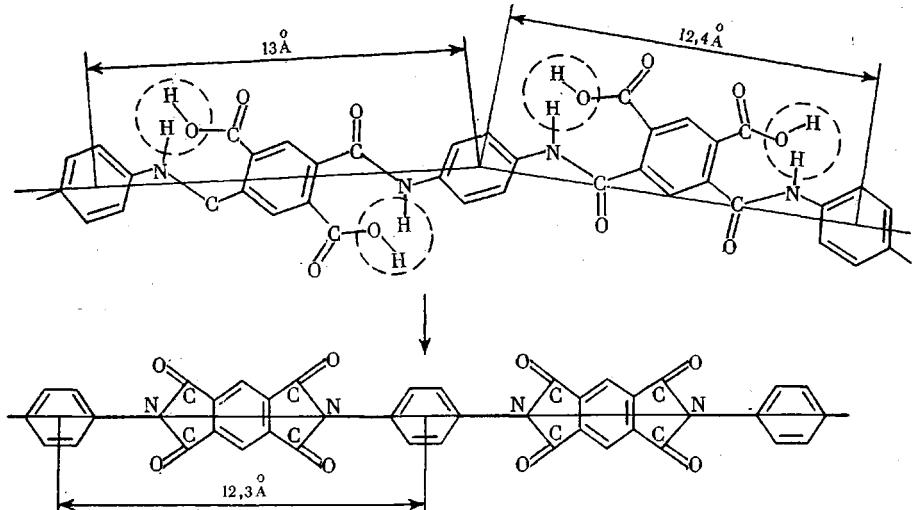
Пленки полимеров отливали из 10–12%-ных растворов ПАК и ПЭАК в ДМФ на стеклянных пластинах с последующей сушкой при 40° в течение суток. Кроме того,

непосредственно в калориметрической ячейке изучали концентрированные растворы (~10%) ПАК при их сушке в изотермическом режиме. В этом случае раствор наносили тонким слоем на круглое покровное стекло диаметром 16 мм, помещали в калориметрическую камеру и нагревали до 40°. Через определенные промежутки времени образец вынимали и фотографировали наблюдаемую коноскопическую картину. Затем образец подвергали дальнейшей сушке.

При проведении процесса сушки концентрированных растворов ПАК в изотермическом режиме в калориметре был обнаружен экзотермический эффект, возникающий при достижении определенной концентрации раствора (рис. 1). При этой же концентрации наблюдается образование квазикристаллической надмолекулярной структуры, характеризуемой отрицательным трехосным эллипсоидом поляризуемости [8, 10]. Квазикристаллическая структура начинает проявляться в области экзотермического эффекта, стабилизируется при прогревании и сохраняется в пленках ПАК. Для полимеров рассмотренного ряда концентрация, при которой наблюдается переход в мезоморфное состояние, варьируется в пределах 40–50%.

Рентгенограммы пленок ПАК всех исследованных полимеров отличаются от рентгенограмм гибкоцепных полимеров. Кроме диффузного аморфного гало в области $2\theta=18-26^\circ$ они содержат, как правило, четкий рефлекс в области более малых углов: $2\theta=6-11^\circ$, полуширина $2-4^\circ$ (рис. 2, *a*, *b*). Положение этого рефлекса зависит от размера мономерного звена вдоль полимерной цепи. На рис. 2, *a* приведены дифрактограммы ПАК ПМПФ и ПМБ, отличающихся количеством фениленовых звеньев в мономерном звене. Это отличие сказывается на положении малоуглового рефлекса ($2\theta=6^\circ$ у ПМПФ и $2\theta=8^\circ$ у ПМБ) и не влияет на положение диффузного аморфного гало. На дифракционной картине ориентированной пленки ПМБ (рис. 2, *в*) наблюдается заметное усиление интенсивности первого рефлекса в области меридиана, что позволяет связать его с периодом идентичности вдоль полимерной цепи. Увеличение интенсивности аморфного гало в экваториальной области свидетельствует о том, что диффузный рефлекс ($2\theta=18-26^\circ$) связан с межмолекулярной укладкой цепей.

Ниже показано конформационное строение *пара*- и *мета*-звеньев ПАК ПМПФ (*a*) и имидизованных фрагментов ПМПФ (*b*).



Как видно, конформационное строение *пара*-изомерных звеньев основной цепи ПМПФ аналогично строению поли-*n*-фенилентерефталамида с периодом $c=12,9 \text{ \AA}$. Так как по данным ЯМР [12] любая молекула ПМПФ является статическим сополимером *пара*-изомерных звеньев с длиной мономерного звена $l_1=13 \text{ \AA}$ и *мета*-звеньев с $l_2=12,4 \text{ \AA}$, то можно сделать предположение о том, что образование мезофазы происходит за счет агре-

гации участков *пара*-звеньев ПАК соседних молекул. Процесс имидизации не нарушает жесткость *пара*-звеньев ПАК, но увеличивает жесткость всей макромолекулы в процессе циклизации *мета*-изомерных фрагментов сополимерной цепи. Таким образом, при термической имидизации мезофаза, возникающая в концентрированном растворе, будет способствовать росту кристаллической упорядоченности «пакетного» типа вдоль направления полимерной цепи.

Ранее [8] было отмечено, что кристаллизация полиимидных образцов не сопровождается заметными энергетическими эффектами. В связи с вы-

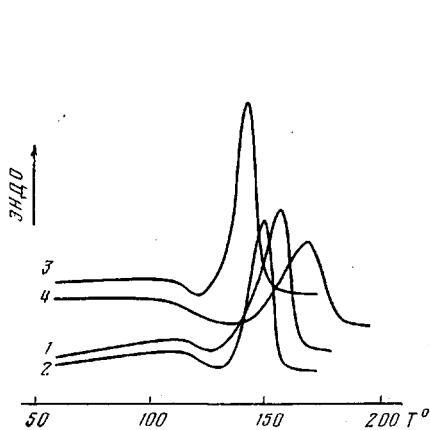


Рис. 3. Термограммы ПМПФ (1), ПМФЛ (2), ДФО-ПФ (3), ДФО-Б (4)

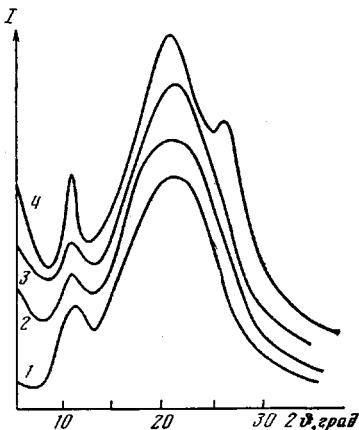


Рис. 4. Дифрактограммы исходной (1) и прогретых пленок ДФО-ПФ (2-4) при температуре 110 (2), 125 (3) и 130° (4)

шем изложенным мы провели дальнейшее изучение механизма межмолекулярной укладки цепей в температурной области, предшествующей имидизации. На рис. 3 приведены термограммы некоторых полимеров. Широкому максимуму теплопоглощения, соответствующему процессу имидизации, предшествует слабый минимум с энергиами ~ 2 кал/г. Этот минимум расположен в температурном интервале 115–120°. Дифрактограммы образцов, прогретых в калориметре до различных температур этого интервала, свидетельствуют о том, что по мере роста температуры прогрева наблюдается рост интенсивности рефлекса, отвечающего периоду идентичности, и уменьшение его полуширины. Одновременно происходит изменение полуширины и расщепление диффузного гало, что указывает на улучшение межмолекулярной упорядоченности. На рис. 4 приведены дифрактограммы четырех образцов полимера ПАК ДФО-ПФ. Видно, что рефлекс в области $2\theta=11^\circ$ меняет свою полуширину в 4 раза от значений $\Delta\phi=4^\circ$ (у исходного образца) до $\Delta\phi=1^\circ$ (у образца, прогретого до 130°). При этом самые заметные структурные перестройки для ПАК ДФО-ПФ мы наблюдали в области 125–130°. Именно в этом температурном интервале на дифракционной картине появляются два четких рефлекса с $d=4,6$ и $3,4 \text{ \AA}$, отвечающие межмолекулярной упаковке цепей [7].

Таким образом, на основании проведенных исследований удалось обнаружить два этапа образования мезоморфного состояния. Первый этап — образование мезофазы, которое происходит в концентрированном (40–50%) растворе ПАК. При таких концентрациях происходит переход ПАК в конденсированное состояние. Вследствие этого, как уже указывалось, рентгенограммы пленок принципиально отличаются от рентгенограмм гибкоцепных полимеров. Второй этап — улучшение упорядоченности мезофазы, которое происходит при нагревании пленок в интервале температур 120–135°, предшествующем температурному интервалу термической имидизации.

Увеличение порядка вдоль полимерной цепи при прогревании пленок ПАК или при ориентационной вытяжке дает возможность отнести возникшую в пленках мезофазу к нематическому типу. При этом увеличение упорядоченности вдоль полимерной цепи приводит к возникновению в таких нематических агрегатах межмолекулярного порядка. В исходных ПАК межмолекулярная укладка характеризуется сильной азимутальной разупорядоченностью фрагментов цепи относительно оси макроцепи. При прогревании межмолекулярная укладка улучшается. Максимум аморфного гало соответствует среднему расстоянию между цепями при укладке полиимидов в кристаллическую решетку [7].

Таким образом, ПАК и ПЭАК в конденсированном состоянии нельзя считать состоящими из беспорядочно перепутанных клубков макромолекул. Сегменты макромолекул на значительных участках выпрямлены и образуют агрегаты с азимутальной разупорядоченностью в расположении групп макроцепи относительно оси молекулы. Сопоставляя размеры агрегатов мезофазы в продольном направлении с размерами кристаллитов, приходим к выводу, что нематические агрегаты достаточно велики. По приведенным нами приближенным оценкам, минимальный продольный размер мезофазы после прогревания пленок ПАК до 120–135° составляет величину ~80–100 Å, т. е. половину или $\frac{1}{3}$ размера кристаллита полиимida. Из этого следует, что предкристаллизационная упорядоченность полиимидов заложена в форполимере — полиамидокислоте. Термическая обработка, предшествующая имидизации, приводит к улучшению упорядоченности мезофазы, а последующая обработка при более высоких температурах — к кристаллизации. При этом термический процесс имидизации способствует кристаллизации или переходу в высокоупорядоченную мезофазу. Благодаря указанным особенностям строения форполимера и химическим превращениям при имидизации, конечный продукт, т. е. полиимид, образует однофазную систему с изгибными и сдвиговыми нарушениями, на что указывалось в работе [13].

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Р. Прокопчук, М. И. Бессонов, Л. Н. Коржавин, Ю. Г. Баклагина, Н. П. Кузнецов, С. Я. Френкель, Химич. волокна, 1976, № 6, 44; А. В. Сидорович, Л. Н. Коржавин, Н. Р. Прокопчук, Ю. Г. Баклагина, С. Я. Френкель, Механика полимеров, 1978, 970.
2. М. М. Котон, Высокомолек. соед., A13, 1348, 1971; Н. А. Адррова, М. М. Котон, А. Мирзаев, М. И. Бессонов, А. М. Рудаков, Высокомолек. соед., A13, 764, 1971.
3. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968; А. В. Сидорович, В. Е. Смирнова, А. П. Рудаков, Ф. С. Флоринский, Синтез, структура и свойства полимеров, Труды XV научной конференции ИВС АН СССР, «Наука», 1970, стр. 146.
4. В. А. Зубков, Т. М. Бирштейн, И. С. Милевская, Высокомолек. соед., A19, 54, 1977.
5. В. Е. Эскин, И. А. Барановская, М. М. Котон, В. В. Кудряев, В. П. Склизкова, Высокомолек. соед., A18, 2362, 1976; О. В. Каллистов, Ю. Е. Светлов, И. Г. Силинская, Т. А. Старцева, В. П. Склизкова, В. В. Кудряев, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 24, 396, 1979.
6. C. W. Tsimpris, K. G. Maynan, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 1151, 1973.
7. Ю. Г. Баклагина, И. С. Милевская, Н. В. Ефанова, А. В. Сидорович, В. А. Зубков, Высокомолек. соед., A18, 1235, 1976.
8. А. В. Кенаров, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., A18, 1945, 1976.
9. Н. В. Ефанова, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., B19, 611, 1977.
10. А. В. Сидорович, А. В. Кенаров, А. Ю. Струнников, В. П. Стадник, Докл. АН СССР, 237, 156, 1977.
11. Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Н. А. Адррова, Ю. Г. Баклагина, Н. В. Ефанова, Высокомолек. соед., A19, 1030, 1977.
12. В. М. Денисов, В. М. Светличный, В. А. Гиндик, В. А. Зубков, А. И. Кольцов, М. М. Котон, В. В. Кудряев, Высокомолек. соед., A21, 1498, 1979.
13. В. К. Лаврентьев, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., A20, 2465, 1978.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29.I.1980

MESOMORPHIC STATE OF POLYAMIC ACIDS

*Sidorovich A.V., Baklagina Yu.G., Stadnik V.P.,
Strunnikov A.Yu., Zhukova T.I.*

Summary

The existence of mesophase in polyamic acids films appearing in concentrated solutions and consisting of aggregates of straightened parts of macrochains with azimuthal disordering respectively to the macromolecule axis has been established by calorimetry, optic and X-ray studies. Presence of such structural fragments promotes an increase of ordering along the polymer chain, explains the feature of observed diffractional picture, optic properties of the films and the absence of significant energetic effects during polyimides crystallization.
