

УДК 541.64:539.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННОСТИ
В ПОЛИАМИДОКИСЛОТНОЙ ФОРМЕ У АРОМАТИЧЕСКИХ
ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИМИДНЫЕ ЦИКЛЫ**

Михайлова Н. В., Баклагина Ю. Г., Сидорович А. В.

Приведены экспериментальные результаты ИК-спектроскопического и рентгеновского исследования ароматических полиамидокислот и их производных. Аномальное поведение имидных полос поглощения 730 и 1780 см⁻¹ и полос в области 800–900 и 1100 см⁻¹ при увеличении концентрации раствора и переходе полимера в конденсированное состояние объяснено образованием мезоморфной структуры, которая была ранее зарегистрирована рентгеновским, оптическим и калориметрическим методами. Обнаружены начальные процессы межмолекулярной укладки в растворах полиамидокислот.

Термостойкие полимеры полиимидного класса — полипиромелитимиды (ПИ), полиэфирамиды (ПЭИ), полиамидоимиды (ПАИ) и полиефирамидоимиды (ПЭАИ) — обладают сочетанием весьма ценных свойств и находят все большее применение в народном хозяйстве.

Для использования ресурса полезных свойств этого класса полимеров требуется дальнейшее изучение особенностей их структуры, формирующейся в процессе синтеза.

Получение ПИ, ПАИ, ПЭИ, ПЭАИ обычно осуществляют двухстадийным способом. На первой стадии получают соответствующие преполимеры: полиамидокислоту (ПАК) для ПИ, полиефирамидокислоту (ПЭАК) для ПЭИ и полиамидокислотные формы ПАК-ПАИ для ПАИ и ПАК-ПЭАИ для ПЭАИ.

Вторую стадию — циклодегидратацию обычно проводят термической обработкой соответствующих преполимеров. Циклодегидратация сопровождается структурными изменениями, к которым в первую очередь относятся процессы упорядочения, так как большинство полимеров этого класса легко кристаллизуются или образуют четко выраженную мезофазу [1, 2]. Структура полимера может существенно влиять на свойства конечного продукта, поэтому закономерен значительный интерес к вопросу фазового состояния полиамидокислот.

В связи с этим важно проведение исследований, выполненных в широком температурном интервале как для конденсированной ПАК, так и для ПАК в растворах. При этом существенно проследить за переходом преполимера из раствора в конденсированное состояние при получении пленки, что и явилось целью настоящей работы.

Повторяющееся звено ПАК-формы включает последовательно соединенные диангидридный R₁ и диамидный R₂ фрагменты. Объекты исследования приведены в табл. 1. ИК-спектроскопическое исследование проведено в интервале 700–1900 см⁻¹. Оценку степени имидизации проводили известным методом по полосам 730, 1780 см⁻¹.

При изучении растворов ПАК-ПМ и ПМПФ обнаружена зависимость степени имидизации *i*, т. е. доли имидных циклов, образующихся в макромолекулах, от концентрации раствора. При одинаковых условиях в более концентрированных растворах достигается большая глубина имидизации, чем в разбавленных растворах (рис. 1). В ПАК, не обладающих мезоморфной структурой в пленках (по рентгеновским данным), концентра-

Таблица 1

Химическое строение и фазовое состояние полiamидокислот

ПАК	R_1	R_2	Фазовое состояние	
			полиамидокислоты	полииамида
ПМПФ			Мезофаза	Кристаллический
ПМ	То же		»	То же
ПФГ	»		»	»
ПМ-4	»		»	»
ПМ-5	»		»	»
ПМФл	»		»	»
ПЭИ-5			»	»
ДФО-СОД			Аморфная	Аморфный
ДФО-ПАИ-ж	То же		»	»
125 ^Р ГК			»	»

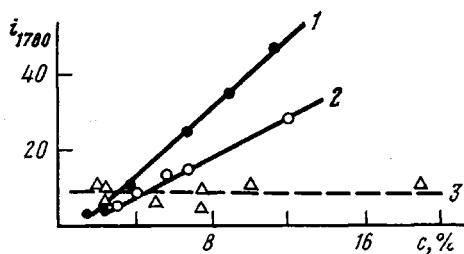


Рис. 1

Рис. 1. Степень имидизации в растворах ПАК различной концентрации, прогретых 25 ч при 358 К: 1 – ПМПФ, 2 – ПМ, 3 – ДФО-СОД

Рис. 2. ИК-спектры ПАК-ПМПФ, прогретых 25 ч при 358 К: 1 – пленка из исходного 12%-ного раствора прогрета 25 ч при 358 К; 2–5 – образцы из 1 (2), 3 (3), 6 (4) и 12%-ного растворов (5)

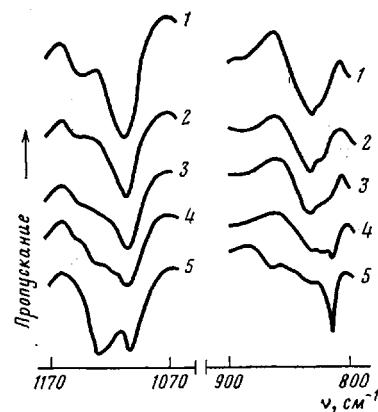


Рис. 2

ционная зависимость i в растворах отсутствует, что видно на примере ДФО-СОД (рис. 1, кривая 3).

Другой особенностью растворов ПАК, способных давать мезофазу, является то, что интенсивность полосы 730 см^{-1} в растворе аномально изменяется по сравнению с пленкой. Согласно закону Ламберта – Бугера, отношение оптических плотностей полос 730 и 1780 см^{-1} должно быть постоянным ($D_{730}/D_{1780}=K_{730}/K_{1780}=\text{const}$).

Однако, как видно из табл. 2, оно меняется в зависимости от концентрации и выдержки раствора. В пленке ПАК-ПМПФ после имидизации $D_{730}/D_{1780} \approx 1,5$, в то время как в концентрированном растворе это отношение превышает 4. В полимерах, не образующих мезофазу, подобных расхождений в поведении полос не наблюдали.

Так, в работе [3] при оценке степени имидизации полигидразидокислоты (ПГК) в растворах по полосам 1790 и 740 см^{-1} получены близкие значения, хорошо совпадающие со значениями, определенными методом спектрополяриметрии. Однаковые результаты были получены нами и при определении степени имидизации по разным имидным полосам в ДФО-ПАИ- m , полученным одностадийным способом имидизации ($i \approx 70\%$) [4].

Таблица 2

Сравнительные спектроскопические и рентгеновские характеристики образцов ПАК-ПМПФ, прогретых при 358 К

Образец	D_{730}/D_{1780}		Структура (293 K)
	293 K	573 K	
Пленка из исходного 12%-ного раствора в ДМФА	–	1,50	Мезофаза
Пленка из исходного раствора прогрета 25 ч при 358 K	0,17	1,40	»
Пленки из растворов, прогретых при 358 K			
0,5%, 57 ч	0,67	–	»
2%, 8,5 ч	–	–	»
25 ч	1,45	1,75	»
5%, 8,5 ч	0,63		
25 ч	3,23	2,37	Мезофаза + межмолекулярная упорядоченность
12%, 25 ч	4,20	3,50	То же

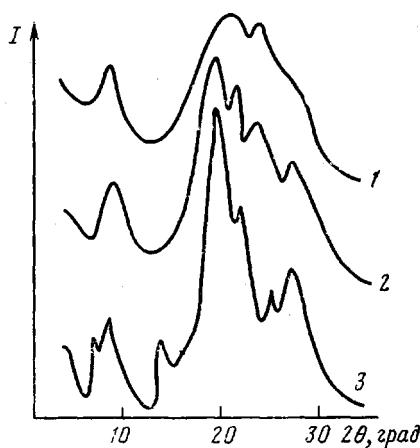


Рис. 3

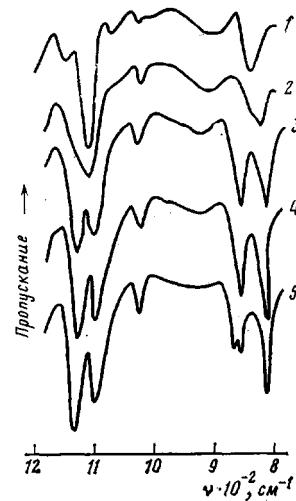


Рис. 4

В работе [5] также получено одинаковое значение $i \approx 20\%$ по полосам 1775 и 720 см^{-1} в растворе ПАК-ПМ в ДМАА при 308 К за 4800 ч. Приведенные данные свидетельствуют об отсутствии аномальных отношений оптических плотностей имидных полос 1780 и 730 см^{-1} . Так как полоса в области 730 см^{-1} , как отмечали в работах [6–8], ответственна не только за процесс имидизации, но и за процесс кристаллизации, можно полагать, что обнаруженные в спектрах растворов аномалии в поведении этой полосы по сравнению с полосой 1780 см^{-1} обусловлены процессами укладки макроцепей в растворе. К этому же выводу приводят и рассмотрение изменений ИК-спектров в области 800–900 и 1100 см^{-1} [6–9].

На рис. 2 приведены спектры ПАК-ПМПФ, полученные из растворов в ДМФА, предварительно прогретых 25 ч при 358 К. По мере увеличения концентрации раствора появляются полосы поглощения 815 и 1130 см^{-1} , характерные для кристаллического состояния. Дифрактограммы (рис. 3) также свидетельствуют об изменении структуры образцов по мере увеличения концентрации раствора, из которого они были получены путем выпаривания растворителя. Видно, что в образце, полученном из 1–3%-ных растворов ПМПФ в ДМФА, возникает незначительная упорядоченность цепей (рис. 3, кривая 1), аналогичная той мезоморфной упорядоченности, которая наблюдается для исходных ПАК-ПМПФ [2]. Упорядоченность цепей улучшается у образцов, полученных из 6%-ного раствора (рис. 3, кривая 2), и переходит в кристаллическую форму у образцов, полученных из 12%-ного раствора ПАК-ПМПФ в ДМФА (кривая 3).

Рассмотрим ИК-спектры пленок ПАК-ПМПФ, термообработанных при различных температурах (рис. 4). Для исходной пленки ПАК наблюдается широкая полоса 830 см^{-1} и полоса при 1100 см^{-1} . Термообработка приводит к расщеплению полосы 830 см^{-1} при 453 К на две – 815 и 860 см^{-1} ; у заимидизованной кристаллической пленки после прогревания при 653 К возникают полосы 815, 860 и 870 см^{-1} , а в области 1100 см^{-1} происходит расщепление полосы на 1100 и 1130 см^{-1} . На основании этих данных, а также рентгеновских исследований следует вывод о том, что при увеличении концентрации растворов изменения в спектрах в области 800–900 и 1100 см^{-1} соответствуют изменениям в спектре при кристаллизации полимера.

Аналогичные изменения наблюдаются в спектре при выпаривании растворителя. В исходном 10%-ном растворе ПАК-ПМПФ в ДМФА на-

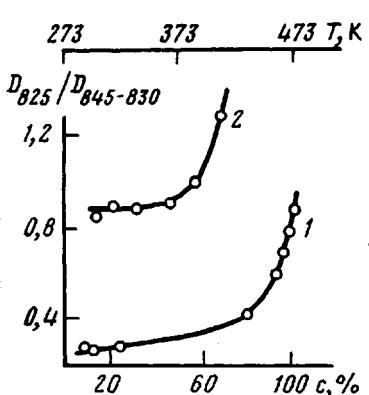


Рис. 5.

Рис. 5. Изменение отношения оптических плотностей $D_{825}/D_{845-830}$ в зависимости от концентрации раствора (1) и от температуры термообработки пленки (2)

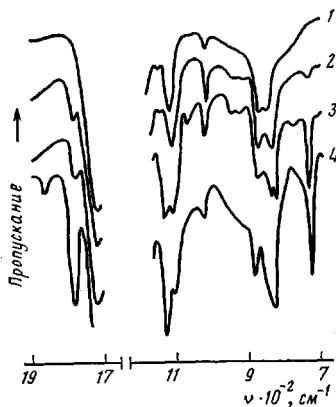


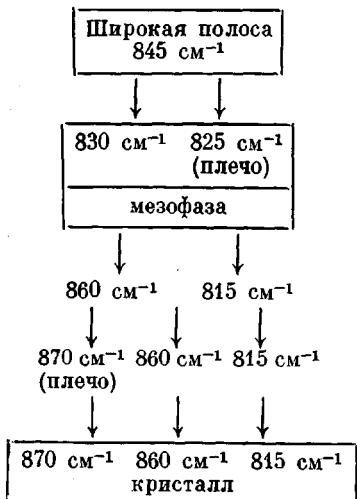
Рис. 6.

Рис. 6. ИК-спектры ПАК-ПФГ: 1 – пленка из исходного 12%-ного раствора в ДМФА; 2 – пленка хранилась при комнатной температуре 1 год; 3 – пленка из 12%-ного раствора, хранившегося при комнатной температуре 1 год; 4 – исходная пленка прогрета 0,5 ч при 573 К

блюдается полоса 845 cm^{-1} с плечом 825 cm^{-1} . При увеличении концентрации постепенно сдвигается частота полосы 845 до 830 cm^{-1} и увеличивается интенсивность полосы 825 cm^{-1} . Термообработка полученной пленки приводит к дальнейшим изменениям в спектре. На рис. 5 приведены данные, полученные при выпаривании раствора (при 313 К) и прогревании пленки. Из концентрационной зависимости отношения оптических плотностей полос $D_{825}/D_{845-830}$ (кривая 1) видно, что при достижении концентрации раствора 80% это отношение резко увеличивается. Температурная зависимость (кривая 2) указывает на резкое увеличение $D_{825}/D_{845-830}$ при 403 К. Эти данные коррелируют с результатами коноскопических исследований, а также с рентгенографическими и калориметрическими данными, подтверждающими образование мезофазы в ПАК-ПМПФ [2].

На основании изложенного выше ИК-спектры в области $800-900 \text{ cm}^{-1}$ можно интерпретировать по схеме, объясняющей изменения в спектре и превращения в полимере.

Полосы ИК-спектра



Структура

Раствор, неупорядоченное состояние макроцепей ПАК

Пленки ПАК, мезофазное состояние

Термообработанная пленка при 473 К (переход в заимидизованное состояние)

Термообработанная пленка при 573 К (начальное кристаллическое состояние)

Термообработанная пленка при 653 К (конечное кристаллическое состояние)

Согласно этой схеме, переходу ПАК-ПМПФ в мезофазное состояние соответствует появление в ИК-спектрах полос 830 и 825 см^{-1} , кристаллическому состоянию — полос 815, 860 и 870 см^{-1} . Промежуточные изменения в спектре отвечают переходу от мезофазы в кристаллическое состояние. Указанная схема превращения справедлива и для других объектов исследования с некоторыми небольшими изменениями в численных значениях полос поглощения.

Аномальные отношения оптических плотностей полос поглощения наблюдали и в спектрах прогретых растворов ПАК-ПМ (табл. 3). В пленке после имидизации (нагревание до 573 К) $D_{730}/D_{1780} \approx 1$. В пленке ПАК, полученной из прогретого (358 К в течение 17 ч) 12%-ного раствора в ДМФА, $D_{730}/D_{1780} = 2,42$, а из 12%-ного раствора в DMAA — 0,61. После прогревания этих пленок до 573 К $D_{730}/D_{1780} = 1,65$ в ДМФА, а в DMAA — 1,16. В области 800—900 см^{-1} в исходном растворе ПАК и в пленке наблюдаются две полосы 840 и 870 см^{-1} $D_{840}/D_{870} = 0,7$ —0,8. После прогревания пленок до 573 К наблюдается изменение частот полос до 830 и 880 см^{-1} , при этом $D_{830}/D_{880} = 1,4$ —1,5. В пленке, полученной из прогретого раствора в DMAA, $D_{840}/D_{870} = 0,78$, а после имидизации $D_{840}/D_{870} = 1,5$, т. е. эти отношения находятся в тех же пределах, что и в исходных образцах ПАК и полиимида. В образце, полученном из прогретого раствора в ДМФА, $D_{840}/D_{870} = 1,38$, т. е. уже такое, как в исходной пленке, прогретой до 573 К, а после прогревания данного образца до 573 К — еще больше (1,8). Аномально высокие отношения оптических плотностей ИК-полос поглощения, как показали рентгеновские измерения, характеризуют упорядоченность, поскольку вещества с максимальными значениями этих отношений оказалось кристаллическим. Для сравнения в табл. 3 приведены характеристики пленки, полученной из исходного раствора и затем термически заимидизованной ($i \approx 30\%$). При этом спектроскопических аномалий не наблюдали, а по рентгеновским данным пленка имеет менее упорядоченную структуру.

Процесс упорядочения макромолекул ПАК наблюдали в растворах и при более низких температурах при длительном хранении. На рис. 6 приведены спектры образцов ПАК-ПФГ, хранившихся при комнатной температуре в течение года. Изменения в спектре пленки, хранившейся при комнатной температуре (кривая 2), обусловлены в основном имидизацией ($i \approx 20\%$). В спектре пленки, приготовленной из раствора, хранившегося при комнатной температуре (кривая 3), наблюдаются значительные изменения в области 800—900 и 1120 см^{-1} , аналогичные изменениям в спектре при прогревании пленок (кривая 4). Кроме того, видно, что полоса 730 см^{-1} значительно превосходит по интенсивности полосу 1780 см^{-1} .

Таблица 3
Сравнительные спектроскопические и рентгеновские характеристики образцов ПАК-ПМ, прогретых при 358 К

Образец	$i, \%$ (1780 см^{-1})	D_{730}/D_{1780}		$D_{840(830)}/D_{870(880)}$		Структура (293 К)
		293 К	573 К	293 К	573 К	
Пленка из исходного 12%-ного раствора в ДМФА	—	—	1	0,7—0,8	1,4—1,5	Мезофаза
Пленка из исходного раствора, прогрета 17 ч при 358 К	5	—	1,02	0,83	1,47	•
Образцы из 12%-ных растворов, прогретых 17 ч при 358 К						
в DMAA	15	0,61	1,16	0,78	1,5	•
в ДМФА	32	2,42	1,65	1,38	1,8	Кристаллический
Пленка из исходного раствора в ДМФА прогрета 0,5 ч при 443 К	31	0,37	—	1,0	—	Мезофаза

Подобные изменения в спектрах наблюдали также при хранении ПАК-ПМ при комнатной температуре.

В табл. 4 приведены результаты анализа длительно хранившихся растворов ПАК-ПМ и ПАГ-ПФГ по полосам 730 и 1780 см⁻¹. В пленках, полученных из таких растворов, D_{730}/D_{1780} завышено по сравнению с пленкой из исходного раствора. После прогревания пленок до 573 К это отношение остается завышенным (см. также табл. 2 и 3). Можно предположить, что структура, образованная в растворе ПАК, сохраняется и в имидной форме. При малых временах хранения растворов ПАК при комнатной температуре в спектрах не наблюдается еще заметных изменений, но если проследить за отношением (D_{730}/D_{1780}) (573 К) по мере выдержки раствора в течение года, то можно четко заметить рост этого отношения от 0,95 до 2,33.

В спектрах пленок из растворов, хранившихся при 273 К в течение года, также не заметно еще изменений, но после прогревания этих пленок при 573 К $D_{730}/D_{1780}=1,24$ у ПМ и 1,39 у ПФГ, т. е. отношение завышено по сравнению с прогретой исходной пленкой. Можно полагать, что и при 273 К идет процесс упорядочения, но более медленно. Действительно, в 10–12%-ных растворах различных ПАК и ПЭАК, хранившихся при 273 К более длительное время, процесс упорядочения наблюдается как спектроскопическим (появление новых полос в области 800–900 и 1100 см⁻¹, завышенное значение D_{730}/D_{1780}), так и рентгеновским методом. На дифрактограммах образцов полиамидокислот ПМБ, ПМФл, ПФГ, ПМ-4, ПМ-5, ПЭИ-5, полученных из растворов, хранившихся при 273 К более года, наблюдается образование упорядоченных структур.

Таким образом, на примере целого ряда ПАК видно, что в их растворах при различных температурах (358, 293 и 273 К) в процессе выдержки происходит циклизация и упорядочение макроцепей, что проявляется в ИК-спектрах поглощения и подтверждается рентгеновским методом. Подводя итоги ИК-спектроскопических исследований, следует указать, что обнаруженные изменения в спектре преполимеров обусловлены процессами упорядочения. Это подтверждается и результатами изучения спектров образцов, приготовленных после длительной выдержки растворов при низких температурах, когда процесс циклизации был сильно заторможен ($i \approx 20-30\%$). В этих условиях по рентгеновским данным в образцах также наблюдали появление упорядоченных структур.

Можно предполагать, что на некоторых небольших участках макроцепи принимают выпрямленные конформации, облегчающие их агрегацию.

Таблица 4
Сравнительные спектроскопические характеристики образцов ПАК-ПМ и ПАК-ПФГ, хранящихся при комнатной температуре

Образец	i , %		D_{730}/D_{1780}		i , %		D_{730}/D_{1780}	
	1780 см ⁻¹	730 см ⁻¹	293 К	573 К	1780 см ⁻¹	730 см ⁻¹	293 К	573 К
	ПАК-ПМ				ПАК-ПФГ			
Пленка из исходного раствора в ДМФА (12%)	—	—	—	0,95	—	—	—	1,01
Пленка хранилась при комнатной температуре 1 год	24	10	0,43	1,05	17	5	0,47	1,73
Пленка из раствора, хранившегося при комнатной температуре								
44 дня	3	—	—	1,06	—	—	—	—
61 день	9	—	—	1,16	—	—	—	—
92 дня	12	23	1,86	1,32	—	—	—	—
1 год *	40	70	3,02	2,26	17 **	30	3,57	2,70

* Раствор ПАК-ПМ хранили в боксе; раствор ПАК-ПФГ хранили в запаянной ампуле.

** Методом ПМР [10] в этом образце также определено $i \approx 17\%$.

цию. В конечном итоге этот процесс завершается при образовании пленки переходом в мезофазное состояние, когда агрегация вдоль направления длинных осей макромолекул приводит к образованию текстуры в неориентированных пленках и взаимной упаковке цепей, что и фиксируется рентгеновским методом [2].

С помощью ИК-спектроскопических исследований удалось обнаружить начальные процессы межмолекулярной укладки, возникающие в растворах преполимеров. Одинаковый характер изменения большинства полос поглощения в области $800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ в растворах ПАИ и в пленках при термической имидизации позволяет предположить, что эти полосы отражают межмолекулярную укладку диаминных фрагментов мономерного звена [7]. Значительные изменения в спектрах в области $720\text{--}730\text{ cm}^{-1}$ указывают, что укладка осуществляется и в диангидридной части цепи. Эти начальные процессы приводят в конечном итоге к слоевой упаковке при кристаллизации, типичной для кристаллических полиимидов [11, 12].

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидорович А. В., Струнников А. Ю., Стадник В. П., Кенаров А. В. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 1, с. 156.
2. Сидорович А. В., Баклагина Ю. Г., Стадник В. П., Струнников А. Ю., Жукова Т. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 1010.
3. Семенова Л. С., Илларионова Н. Г., Михайлова Н. В., Лишанский И. С., Никитин В. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 802.
4. Сидорович А. В., Баклагина Ю. Г., Михайлова Н. В., Прохорова Л. К., Щербакова Л. М., Котон М. М. Высокомолек. соед. А, 1983, № 10, с. 2096.
5. Frost L. W., Kesse I. J. Appl. Polymer Sci., 1964, v. 8, № 3, p. 1039.
6. Адрюва Н. А., Артюхов А. И., Баклагина Ю. Г., Борисова Т. И., Котон М. М., Кувшинский Е. В., Мирзаев А., Михайлова Н. В., Никитин В. Н., Сидорович А. В. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 10, с. 2166.
7. Адрюва Н. А., Артюхов А. И., Баклагина Ю. Г., Борисова Т. И., Котон М. М., Михайлова Н. В., Никитин В. Н., Сидорович А. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1658.
8. Михайлова Н. В., Никитин В. Н., Сидорович А. В., Адрюва Н. А., Баклагина Ю. Г., Дубнова А. М., Ефанова Н. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1030.
9. Сидорович А. В., Михайлова Н. В., Баклагина Ю. Г., Прохорова Л. К., Котон М. М. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1239.
10. Колцов А. И., Бельникович Н. Г., Денисов В. М., Коржавин Л. Н., Михайлова Н. В., Никигин В. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 11, с. 2506.
11. Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Ефанова Н. В., Сидорович А. В., Зубков В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1235.
12. Котон М. М. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 7, с. 1348.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29.X.1983

STUDY OF ORDERING IN POLYAMID ACID FORM OF AROMATIC POLYMERS CONTAINING IMIDE CYCLES

Mikhailova N. V., Baklagina Yu. G., Sidorovich A. V.

Summary

The experimental results of IR-spectroscopic and X-ray studies of aromatic polyamid acids and their derivatives are presented. The anomalous behaviour of 730 and 1780 cm^{-1} imide absorption bands and bands in the $800\text{--}900$ and 1100 cm^{-1} region during increasing of concentration of solution and transition of a polymer into condensed state is explained by formation of the mesomorphic structure observed earlier by X-ray, optical and calorimetric methods. The initial intermolecular ordering in solutions of polyamid acids has been found.