

УДК 541.64:539.2

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННОГО
ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРОЦЕСС СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ
В НЕОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ
ПОЛИ(4,4'-ОКСИДИФЕНИЛЕН)ПИРОМЕЛЛИТИМИДА**

Струнников А. Ю., Михайлова Н. В., Баклагина Ю. Г.,
Наследов Д. М., Жукова Т. И., Сидорович А. В.

ИК-спектроскопическим, рентгенографическим и дилатометрическим методами изучено влияние скорости прогревания и конечной температуры термообработки образцов на процесс структурообразования и параметры образовавшейся структуры в неориентированных пленках поли(4,4'-оксидифенилен)пиромеллитимида. Наблюдаемый эффект самоудлинения — следствие структурных перестроек, происходящих при прогревании образцов выше температуры размягчения. Степень упорядочения растет с увеличением конечной температуры термообработки и скорости прогревания.

Изучение структуры и свойств ПИ — один из актуальных вопросов физики термостойких полимеров [1]. В работе [2] обобщены результаты исследований в области ПИ. В работах [3, 4] было отмечено, что некоторые ПИ обнаруживают эффект самоудлинения, и высказано предположение, что оно должно сопровождаться структурными изменениями. У различных ПИ процесс самоупорядочения протекает по-разному. Часто структурные перестройки экранируются процессом циклодегидратации или происходят в очень широком интервале температур [5, 6]. В случае поли(4,4'-оксидифенилен)пиромеллитимида (ППИ) эти трудности сведены к минимуму. В данной работе приведены результаты изменений структурных параметров, происходящих в пленках ППИ, в зависимости от скорости прогревания и конечной температуры термообработки.

Неориентированные пленки ППИ толщиной 30–50 мкм получали методом полива на стеклянную подложку 10%-ного раствора полиамидокислоты ППИ в ДМФА с последующей сушкой в течение 5 ч при 50°. После этого образцы имидизовались на подложке в течение 1 ч при 200°. Степень имидизации, определенная ИК-спектроскопическим методом по полосе 730 см⁻¹, составляла 40–50%. Были исследованы также промышленные пленки ППИ толщиной 40 и 100 мкм.

Дилатометрические измерения проводили на автоматическом линейном дилатометре [7] при различных скоростях прогревания. Образец во время измерений находился в свободном состоянии. Рентгенографические исследования выполняли на дифрактометрах ДРОН-2, 0, ДРОН-УМ1 и рентгеновской камере РКВ-86; использовали CuK_α излучение, фильтрованное Ni. ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-спектрометре «Perkin – Elmer-580». Структурные измерения проводили при комнатной температуре на образцах, предварительно прогретых до заданной температуры с различной скоростью и медленно охлажденных со средней скоростью 5 град/мин.

На рис. 1 приведены типичные дилатометрические кривые, полученные на пленках ППИ при максимальной и минимальной скоростях прогревания. Кривые, соответствующие промежуточным скоростям, располагаются между ними. На зависимости $\Delta l/l_0 = f(T)$ можно наблюдать следующие участки: монотонное тепловое расширение в области температур 20–370°, сокращение в области 370–400°, спонтанное удлинение выше 400° и второе сокращение. Первое сокращение вызвано релаксацией внутренних напряжений, возникающих при приготовлении пленок, и его начало совпадает с температурой размягчения ППИ [8]. Однако величи-

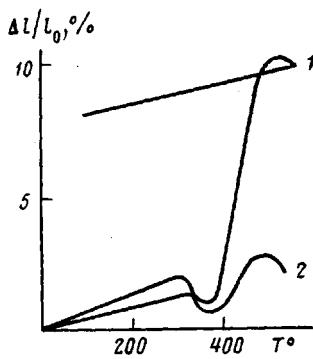


Рис. 1

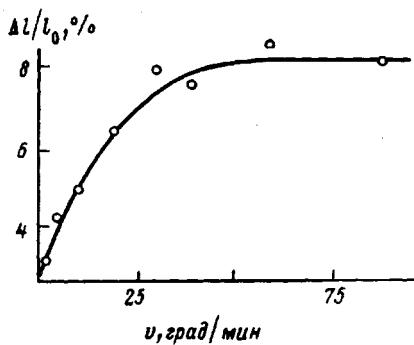


Рис. 2

Рис. 1. Дилатометрические кривые неориентированных пленок ППИ, полученные при скоростях подъема температуры 100 (1) и 2,5 град/мин (2)

Рис. 2. Изменение величины самоудлинения образцов в зависимости от скорости подъема температуры v . Конечная температура термообработки 500°

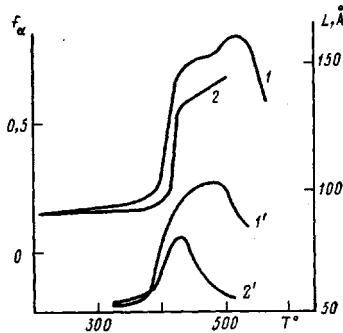


Рис. 3

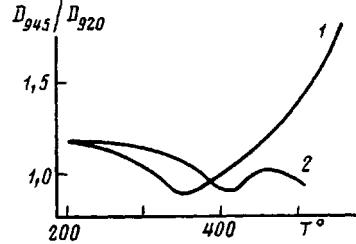


Рис. 4

Рис. 3. Температурные зависимости изменения фактора плоскостной ориентации f_α (1, 2) и размеров упорядоченных областей вдоль оси макромолекул L (1', 2'), полученные при скоростях прогревания 100 (1, 1') и 2,5 град/мин (2, 2')

Рис. 4. Изменение отношения оптических плотностей D_{945}/D_{920} в зависимости от температуры при скоростях подъема температуры 100 (1) и 2,5 град/мин (2)

на этого сокращения и последующего удлинения зависят от скорости прогревания образцов. С ростом скорости усадка уменьшается, а удлинение увеличивается. Эта зависимость выходит на насыщение при скоростях прогревания ~ 30 град/мин (рис. 2).

Рентгенографические исследования пленок показали, что по мере увеличения температуры термообработки в области температур выше 400° наблюдается увеличение упорядоченности и возникновение плоскостной текстуры, наличие которой отмечалось в работе [9]. Наилучшая упорядоченность достигалась после прогревания до 500–530° с максимальной скоростью. На рентгенограммах таких образцов содержится до 4–5 меридианальных рефлексов, соответствующих отражениям 002, 004, 006 и т. д. [10], а также несколько экваториальных рефлексов, связанных с межмолекулярной укладкой цепей.

Макроэффект самоудлинения сопровождается структурными изменениями на надмолекулярном уровне. Об этом свидетельствуют рост фактора плоскостной ориентации (рис. 3, кривые 1, 2) и увеличение размеров упорядоченных областей вдоль цепи (кривые 1', 2'), оцененных по формуле Шерре́ра по полуширине рефлекса 002.

При анализе рентгенографических данных обращает на себя внимание тот факт, что на дифрактограммах образцов, прогретых в различных ре-

жимах, изменяется положение меридианальных рефлексов (табл. 1). Не исключая возможности перехода цепей к более вытянутым конформациям в процессе самоудлинения, мы предполагаем, что наблюдаемый эффект обусловлен изменением плотности упаковки цепей, что в свою очередь должно приводить к изменению поправочного коэффициента в формуле Вульфа — Брегга [11, 12]. Если предположить, что поправочный множитель остается неизменным, то валентный угол при кислороде в диаминном фрагменте должен измениться на 20° , что маловероятно по энергетическим соображениям.

Структурные изменения, происходящие в полимерах, могут, как известно, сказываться на ИК-спектрах поглощения. Исследования показали, что ИК-спектры пленок ППИ с различной степенью упорядоченности отличаются перераспределением интенсивности полос 945—920 и 395—375 см^{-1} , появлением полосы 450 см^{-1} , увеличением интенсивности полосы 800 см^{-1} . Сравнительный анализ образцов проводили по изменению отношения D_{945}/D_{920} . Эти полосы поглощения связаны с колебаниями бензольного кольца в диангидридном фрагменте ППИ [13], поэтому перераспределение их интенсивности может определяться изменением плотности упаковки цепей. Как видно из рис. 4, контролируемое отношение претерпевает изменения в том же температурном интервале, что и параметры структуры, полученные другими методами. Заметная зависимость от скорости подъема температуры наблюдается и в этом случае только до скоростей ~ 30 град/мин.

Таким образом, на основании изложенных выше фактов можно считать установленным, что до температуры размягчения 370° пленки ППИ находятся в неравновесном застеклованном состоянии. Это состояние возникает в процессе получения образцов при удалении растворителя в условиях большой вязкости раствора и увеличивается при циклодегидратации в твердой фазе, в ходе которой жесткость полимерной цепи растет [14]. Сокращение пленок ППИ выше температуры размягчения с последующим их удлинением позволяет отнести исследуемый полимер по своему поведению к классу жесткоцепных [15]. Сокращение образцов вызвано релаксацией внутренних напряжений. Ориентирующее влияние подложки приводит к преимущественной ориентации в плоскости пленки. В промышленных пленках, а также в лабораторных образцах, прогретых до 300° , фактор ориентации колеблется в пределах 0,1—0,2 для различных образцов и уменьшается при усадке.

Процесс самоудлинения образцов в области 400 — 450° обусловлен, как уже отмечалось, переходом в более высокоупорядоченное состояние. При этом степень завершенности перехода зависит не только от конечной температуры прогревания, но и от скорости ее подъема. Можно предположить, что увеличение скорости подъема температуры приводит к тому, что образцы, не успев отрелаксировать, начинают упорядочиваться с

Таблица I

Результаты анализа рентгенографических данных для образцов ППИ,
обработанных при различных температурах с разной скоростью
прогревания

T°	20°	$d, \text{\AA}$	$\rho, \text{г/см}^3$	T°	20°	$d, \text{\AA}$	$\rho, \text{г/см}^3$
при скорости прогревания 100 град/мин				при скорости прогревания 2,5 град/мин			
350	6,1	14,47	1,398	200	6,3	14,0	1,321
375	6,0	14,71	—	350	6,0	14,71	—
390	6,0	14,71	—	370	6,12	14,42	—
400	5,86	15,06	—	390	6,08	14,52	—
425	5,64	15,53	—	410	5,88	15,01	—
460	5,54	15,93	1,415	430	5,69	15,51	—
480	5,50	16,04	—	450	5,67	15,57	1,409
505	5,47	16,14	—	470	5,65	15,62	—
520	5,50	16,04	—	490	5,62	15,71	—
540	5,54	15,93	1,416	510	5,62	15,71	1,410

Таблица 2

Структурные характеристики различных образцов ППИ до и после термообработки со скоростью прогревания 2,5 (первая цифра) и 100 град/мин (вторая)

Образец	$\Delta l/l_0$, %	D_{945}/D_{920}		$L, \text{ \AA}$		$\rho, \text{ г/см}^3$	
		до термо-обработки	после термо-обработки	до термо-обработки	после термо-обработки	до термо-обработки	после термо-обработки
Мезоморфная пленка ППИ (промыщленный образец)	2,8	0,9	1,07; 1,5	45	60; 105	1,321	1,408; 1,446
Частично-кристаллическая неориентированная пленка ППИ (промышленный образец)	—	1,35	1,45; 1,8	90	90; 105	1,42	1,42; 1,43
Неориентированная пленка (лабораторный образец)	—	—	1,6; 1,82	70	70; 85	—	1,415; 1,43
Ориентированная на 40% пленка (лабораторный образец)	10; 15	—	1,5; 1,83	—	100; 140	—	1,41; 1,43

большей начальной ориентацией, способствующей этому процессу, и большей начальной упорядоченностью. При этом влияние термодеструкционных процессов на упорядочение при больших скоростях прогревания уменьшается не только из-за малого времени теплового воздействия, но и от стабилизирующего влияния уже сформировавшейся структуры.

Отметим, что изотропные образцы ППИ при прогревании упорядочиваются, не обнаруживая при этом эффекта самоудлинения. Термообработка образцов до 500° с максимальной скоростью подъема температуры приводит к тому, что они независимо от предыстории становятся мало отличными друг от друга по структуре, если их ранее не прогревали выше температуры размягчения (табл. 2). Поэтому можно сделать вывод о том, что самоудлинение, являющееся следствием перестройки структуры, возможно только в том случае, если начальная ориентация цепей больше некоторой критической. Для ППИ эта величина не превосходит 0,1. Для других ППИ величина критической ориентации может иметь иное значение.

Как известно, наиболее совершенная структура образуется, когда процесс ее формирования протекает в условиях, наиболее приближенных к равновесным. В нашем случае наблюдается обратная картина, что позволяет сделать вывод о том, что происходящие в пленках ППИ структурные перестройки сводятся к совершенствованию ранее образованной структуры. При этом разница в упаковке макроцепей в более и менее упорядоченных областях незначительна, что согласуется с данными, полученными в работе [16].

ЛИТЕРАТУРА

1. Котон М. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 11, с. 2496.
2. Бессонов М. И., Котон М. М., Кубряевцев В. В., Лайус Л. А. Полиимида — новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 398 с.
3. Sidorovich A. V., Baklagina Ju. G., Kenarov A. V., Nadezhin Ju. S., Adrova N. A., Florinsky F. S. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1977, v. 58, p. 359.
4. Панков С. П., Калашник А. Т. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 11, с. 2243.
5. Чаповецкий М. И., Лайус Л. А., Бессонов М. И., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 1, с. 132.
6. Сидорович А. В., Кенаров А. В., Струнников А. Ю., Стадник В. П. Докл. АН СССР, 1977, с. 237, № 1, с. 156.
7. Раглис В. В., Сидорович А. В., Ефанова Н. В. Механика полимеров, 1978, № 2, с. 361.
8. Лайус Л. А., Бессонов М. И. В кн.: Синтез, структура и свойства полимеров. Л.: Наука, 1970, с. 139.
9. Ikeda R. M. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1966, v. 4, № 3, p. 353.

10. Казарян Л. Г., Цванкин Д. Я., Гинзбург Б. М., Туйчев Ш., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 5, с. 1199.
11. Гринье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961, с. 384.
12. Овчинников Ю. К., Антипов Е. М., Маркова Г. С. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 8, с. 1806.
13. Ishida H., Wellingheff S. T., Baer E., Koenig J. L. Macromolecules, 1980, v. 13, № 4, p. 1990.
14. Бирштейн Т. М., Горюнов А. Н. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 1990.
15. Лурье Г. Е., Коврига В. В. Механика полимеров, 1977, № 4, с. 587.
16. Russell T. P., Gugger H., Swalen J. D. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1984, v. 22, № 9, p. 1105.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
1.VII.1985

**INFLUENCE OF TEMPERATURE-TIME ACTION
ON STRUCTURIZATION IN NONORIENTED
POLY(4,4'-OXYDIPHENYLENE)PYROMELLITIMIDE FILMS**

Strunnikov A. Yu., Mikhailova N. V., Baklagina Yu. G.,
Nasledov D. M., Zhukova T. I., Sidorovich A. V.

S u m m a r y

The influence of the rate of heating and finite temperature of thermal treatment of samples on structurization and parameters of the formed structure in nonoriented poly(4,4'-oxydiphenylene) - pyromellitimide films has been studied by IR-spectroscopy, X-ray analysis and dilatometry methods. The observed self-elongation effect is a result of structural rearrangements proceeding during heating of samples above the softening point. The degree of ordering is increased with enhancing of the finite temperature of thermal treatment and of the rate of heating.