

УДК 541.64:539.2

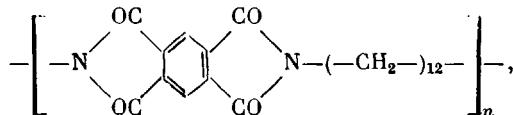
## ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИАЛКАНИМИДА

Туйчиев Ш., Кузнецова А. М., Мухаммадиева А. М.

Методами рентгенографии в сочетании с тепловыми и механическими воздействиями проведено изучение структурных превращений в полиалканимиде. В интервале 20–400° определены области существования различных кристаллографических модификаций полимера, оценены коэффициенты линейного теплового расширения кристаллов вдоль и поперек осей макромолекул.

В работе [1] изучали влияние отжига на кристаллическую структуру полиалканимода (ПАИ). Ориентированные образцы из ПАИ отжигали при различных температурах, а затем при комнатной температуре проводили структурные исследования рентгенографическим методом. Было установлено, что по мере отжига исходных слабо упорядоченных образцов с периодом вдоль оси ориентации  $c=21 \text{ \AA}$  возникают две другие кристаллические модификации, для которых определены параметры ячейки, оказавшейся моноклинной. В частности,  $c=18,9 \text{ \AA}$  для низкотемпературной модификации (при температурах отжига 210–260° С) и  $c=21,5 \text{ \AA}$  для высокотемпературной (275–300°).

Цель настоящей работы – проследить за структурными изменениями ПАИ с формулой повторяющегося звена



проводя исследования непосредственно при повышенных температурах, разделить обратимые и необратимые эффекты и при этом не ограничиваться только методом большеугловой рентгенографии, но использовать ее в сочетании с механическим воздействием на образцы и регистрацией изменения надмолекулярной структуры методом малоугловой рентгенографии.

Объектами исследования служили ориентированные прутки ПАИ диаметром 0,9 мм; способы получения образцов и их молекулярные характеристики представлены в работе [1]. Образцы в фиксированном состоянии помещали в термокамеру и нагревали до заданной температуры опыта  $T$  и выдерживали при этой  $T$  в течение 0,5 ч, после чего проводили съемку большеугловых и малоугловых рентгенограмм; далее образцы нагревали по более высокой  $T$  и повторяли всю процедуру. Скорость нагревания составляла 2 град/мин, точность установления  $T \pm 1^\circ$ . После достижения максимальной  $T$  образцы охлаждали до 20°. При охлаждении съемку проводили при тех же  $T$ , что и при нагревании. Фоторентгенограммы снимали при 20° после отжига образцов при соответствующих температурах  $T_0$ . Опыты по нагружению ПАИ вели по методике [2]. Исследования осуществляли на дифрактометрах ДРОН-2,0 и КРМ-1; использовали  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, фильтрованное никелем.

На рис. 1 и 2 представлены большиеугловые рентгенограммы в экваториальном и меридиональном направлениях для образцов, подвергнутых термическому воздействию в интервале 20–380° и после охлаждения до 20°. Из рис. 1, 2 (кривые 1) видно, что исходный образец является слабо упорядоченным; это состояние обозначим условно как  $\delta$ -форму ПАИ. Рентгенограмма  $\delta$ -формы состоит из двух широких экваториальных гало, одного интенсивного и ряда слабых рефлексов на меридиане. Такие рент-

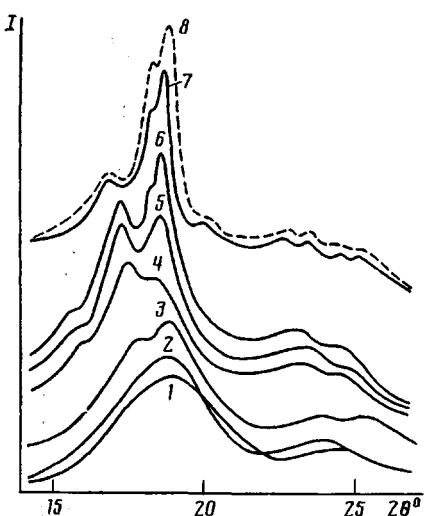


Рис. 1

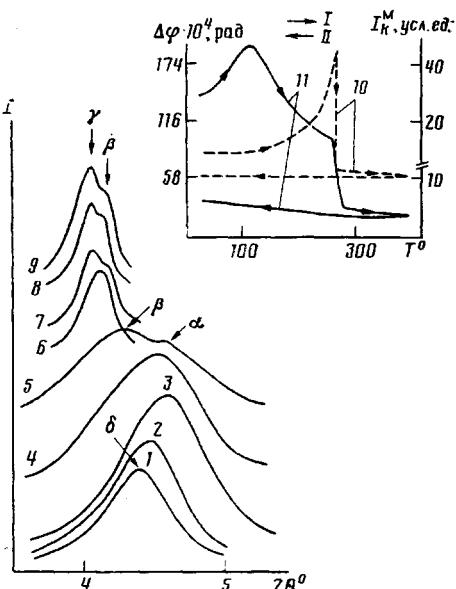


Рис. 2

Рис. 1. Большеугловые рентгенограммы (экваториальное направление) исходного образца ПАИ (1); образцов, подвергнутых нагреванию при 150 (2), 200 (3), 250 (4), 300 (5), 350 (6) и 380° (7), а также образца после охлаждения до 20° (8)

Рис. 2. Большеугловые рентгенограммы (меридиональное направление) вблизи первой слоевой линии исходного образца ПАИ (1), образцов после нагревания до 150 (2), 200 (3), 250 (4), 260 (5), 300 (6), 350 (7), 380° (8) и после охлаждения до 20° (9). Показаны также изменения радиальной ширины  $\Delta\varphi$  (10) и интенсивности  $I_k^M$  (11) в зависимости от температуры. I – нагревание, II – охлаждение

генограммы типичны для аморфных или мезоморфных ориентированных полимеров [3, 4]: экваториальные гало определяются ближним межмолекулярным порядком, а меридиональные рефлексы могут быть обусловлены некоторой корреляцией сдвигов цепей вдоль их оси и внутримолекулярными интерференциями. Период идентичности вдоль оси цепной молекулы для  $\delta$ -формы  $d_\delta = 20,95 \pm 0,05$  Å в полном соответствии с работой [1].

При нагревании образцов ПАИ наблюдаются необратимые изменения их рентгенограмм. Повышение  $T$  в интервале 20–150° приводит к росту интенсивности  $I$  меридиональных и экваториальных рефлексов. Смещение рефлексов на меридиане и экваторе большеугловых рентгенограмм  $\delta$ -формы происходит в сторону больших и малых углов соответственно при неизменности их радиальных ширин  $\Delta\varphi$  (рис. 1, кривые 1, 2; рис. 2, кривые 1, 2, 10, 11).

В интервале 150–250° рост  $T$  сопровождается кристаллизацией системы; в этой температурной области, согласно работе [1], возникает кристаллическая модификация  $\alpha$ -формы ПАИ.  $\alpha$ -Форма характеризуется появлением четких расщепленных рефлексов вдоль первой слоевой линии (001) на меридиане и раздвоенного рефлекса на экваторе большеугловых рентгенограмм (рис. 1, кривая 3). Период идентичности вдоль оси цепной молекулы, определенный по рефлексу (001), для  $\alpha$ -формы равен  $d_\alpha = 18,96 \pm 0,04$  Å.

Отметим, что с ростом  $T$  наблюдается увеличение  $\Delta\varphi^{001}$  и уменьшение  $I_{k^{001}}$   $\alpha$ -формы (рис. 2, кривые 10 и 11). Среди возможных причин, обуславливающих изменения этих величин, могут быть уменьшение размеров кристаллов вследствие продольного сокращения цепных молекул вдоль их оси, влияние фактора Лоренца, вклад некоторой доли возникающей новой структуры при трансформации старой и т. д.

Дальнейшее увеличение  $T$  в интервале 260–340° сопровождается, видимо, фазовым превращением ПАИ, признаком чего является исчезно-

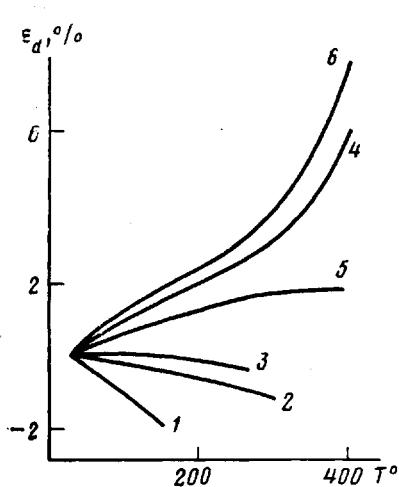


Рис. 3

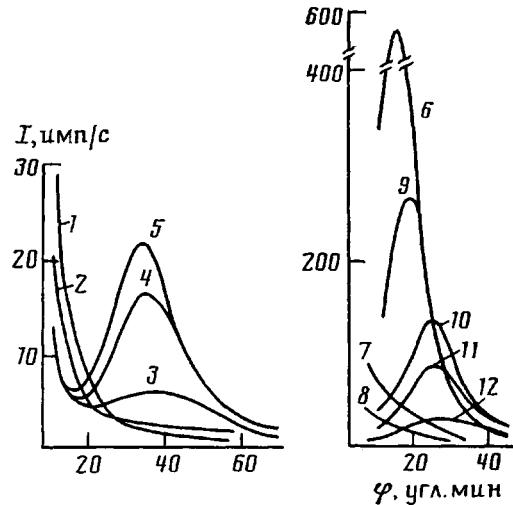


Рис. 4

Рис. 3. Температурные зависимости относительного изменения положений меридиональных (1–3) и экваториальных (4–6) рефлексов ПАИ для рефлекса (001)  $\delta$ –(1),  $\beta$ –(2) и  $\alpha$ –формы (3), для значений  $2\theta_m = 18^\circ$  (4),  $19^\circ$  (5) и  $24^\circ 15'$  (6)

Рис. 4. Изменения распределения интенсивности малоуглового рефлекса от образцов ПАИ в цикле нагревание – охлаждение при нагревании (1–8) и охлаждении (9–12) для исходного образца (1) и температур  $100^\circ$  (2),  $175^\circ$  (3),  $200^\circ$  (4),  $250^\circ$  (5),  $300^\circ$  (6),  $325^\circ$  (7),  $380^\circ$  (8),  $275^\circ$  (9),  $200^\circ$  (10),  $150^\circ$  (11) и  $20^\circ$  (12)

вение расщепленного рефлекса (001)  $\alpha$ -формы и возникновение нового меридионального рефлекса (001) [1]. Период идентичности вдоль оси молекулы для новой  $\beta$ -фазы [1] равен  $d_\beta = 21,43 \pm 0,07$  Å. При  $280^\circ$  на большеугловых рентгенограммах наблюдается резкое падение  $\Delta\varphi^{001}$  и  $I_k^{001}$ , а при последующем увеличении  $T$  они остаются неизменными. Следует отметить, что  $\beta$ -форма возникает при нагревании ПАИ еще при  $250^\circ$ . Из-за незначительности ее доли она не вносит еще существенных изменений в картину рассеяния  $\alpha$ -формы, но при повышении  $T$  вклад  $\beta$ -формы проявляется в увеличении асимметрии меридионального рефлекса (001)  $\alpha$ -формы, перекачке его интенсивности в рефлексе (001)  $\beta$ -формы в интервале  $250–280^\circ$  и резком уменьшении  $\Delta\varphi^{001}$  при  $280^\circ$  (рис. 2, кривые 4–6 и 10).

Повышение  $T$  в области  $340–380^\circ$ , вероятно, приводит к новому фазовому превращению ПАИ, образуется не наблюдавшаяся ранее  $\gamma$ -форма. На большеугловой рентгенограмме экваториальный рефлекс вблизи  $2\theta_m = 19^\circ$  расщепляется на два рефлекса с  $2\theta_m = 18^\circ 30'$  и  $18^\circ 40'$  (рис. 1, кривые 6, 7). Меридиональный рефлекс (001) становится асимметричным и выявляется его расщепление на два максимума с  $d_1 = 22,05 \pm 0,05$  Å и  $d_2 = 21,45 \pm 0,05$  Å, что соответствует, видимо, периодам идентичности  $\gamma$ - и  $\beta$ -форм (рис. 2, кривые 7, 8). Кроме того, рентгенограммы показывают, что пиролиз при  $380^\circ$  сопровождается переходом ПАИ из ориентированного в неориентированное состояние. Охлаждение полимера до комнатной температуры приводит к фиксации новой структуры  $\gamma$ - и старой  $\beta$ -формы. При этом несколько возрастают  $I_k$  рефлексов в обоих направлениях (рис. 1, кривая 8; рис. 2, кривые 9, 11).

Температурные исследования смещений положений рефлексов на большеугловых рентгенограммах позволяют определить тепловые константы кристаллических фаз ПАИ. На рис. 3 приведены изменения периода идентичности вдоль оси текстуры для всех форм ПАИ в зависимости от  $T$ . Как видно, зависимости  $\varepsilon_d = f(T)$  для разных кристаллических модификаций имеют приблизительно линейный характер и по углу их наклона можно определить термический коэффициент продольного сокращения молекул  $\alpha_{||}$ . Для  $\delta$ -формы  $\alpha_{||} = -1,5 \cdot 10^{-4}$ , для  $\beta$ -формы  $\alpha_{||} = -0,4 \cdot 10^{-4}$ , для  $\alpha$ -формы  $\alpha_{||} = -0,2 \cdot 10^{-4}$  град $^{-1}$  и  $\gamma$ -формы  $\alpha_{||} \approx 0$ . В направлении, перпендикулярном оси текстуры, наблюдается анизотропия  $\alpha_{\perp}$  для разных кристал-

лографических направлений. Неравенства  $\alpha_{\perp} > 0$  и  $\alpha_{\parallel} < 0$  являются обычными для гибкоцепных полимеров [5, 6]. Однако случай  $\alpha_{\parallel} = 0$  и  $\alpha_{\perp} = 0$ , вероятно, связан с тем, что при пиролизе ( $350-380^{\circ}$ ) термоокислительная деструкция вызывает распад цепных молекул в аморфных и кристаллических участках, образование жесткой структуры с большим количеством химических сшивок внутри и между цепными молекулами. Это обстоятельство препятствует возбуждению в решетке поперечных и продольных колебаний и приводит к слабой зависимости  $\alpha_{\parallel}$  и  $\alpha_{\perp}$  от  $T$  в определенных кристаллографических направлениях.

Таким образом, полученные результаты показывают, что величины  $\alpha_{\parallel}$  и  $\alpha_{\perp}$  и их изменения при термическом воздействии могут играть роль индикатора фазовых превращений.

Теперь рассмотрим и обсудим малоугловые рентгенограммы. Как видно из рис. 4, для исходного образца характерно слабое диффузное рассеяние. Рост  $T$  в интервале  $20-150^{\circ}$  сопровождается падением интенсивности диффузного рассеяния  $I_d$ . В области  $175-300^{\circ}$  с повышением  $T$  наблюдается не только возникновение дискретного рассеяния штриховой формы, характерного для фибрillлярной структуры, но и уменьшение размера рефлекса вдоль слоевой линии. Это означает увеличение поперечных размеров фибрилл, рост интенсивности  $I_m$  и смещение положения  $\varphi_m$  в сторону малых углов (рис. 4), т. е. увеличением большого периода  $C$ , определяемого как  $C = \lambda/\varphi_m$ . Дальнейшее увеличение  $T$  в области  $300-380^{\circ}$ , видимо, приводит к еще большему росту  $I_m$  и смещению  $\varphi_m$  в сторону сверхмалых углов с образованием сверхбольших периодов, находящихся за пределами разрешения регистрирующего прибора. При охлаждении до  $20^{\circ}$  на малоугловых рентгенограммах появляется дискретное рассеяние (рис. 4, кривые 9-12).

Перейдем к структурной интерпретации полученных результатов. Исходный ПАИ, несмотря на существование фибрillлярной структуры, не обнаруживает свою продольную гетерогенность, по-видимому, из-за малой плотности более упорядоченных (но все же несовершенных) участков  $\delta$ -формы. Рост  $T$  в интервале  $20-150^{\circ}$  не приводит к образованию совершенной структуры. Увеличение  $T$  в интервале  $175-300^{\circ}$  сопровождается кристаллизацией системы, при этом, видимо, совершенствуется структура, увеличивается плотность кристаллов [1], возрастают поперечные размеры фибрилл и т. д. При этих же температурах протекает реакция термоокислительной деструкции, которая охватывает цепи в аморфных участках и вызывает в конечном счете, их разуплотнение. Эти факторы благоприятствуют повышению  $I_m$ . В области  $300-380^{\circ}$  происходит пиролиз полимера, который сопровождается не только разрушением упорядоченных и неупорядоченных областей и обуславливает сильные потери в весе ( $20-30\%$ ), но и возникновением неориентированной фибрillлярной структуры. Об этом свидетельствует появление размытого кольцевого рефлекса на малоугловой рентгенограмме.

Определенный интерес представляют исследования поведения ПАИ разных модификаций при механических испытаниях. Как показали результаты рентгеноструктурных исследований в больших углах, при нагружении ПАИ ( $\delta$ -,  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм), величины микромодулей  $E_k$ , оцененные по смещению меридионального рефлекса (001) соответствующих форм, оказываются одного порядка с макромодулем образца  $E_0$ :  $E_{\alpha}=2,7 \cdot 10^3$ ,  $E_{\beta}=3,2 \cdot 10^3$ ,  $E_{\delta}=4,7 \cdot 10^3$  МПа и  $E_{k\alpha}=2,7 \cdot 10^3$ ,  $E_{k\beta}=11,8 \cdot 10^3$ ,  $E_{k\delta}=9,4 \cdot 10^3$  МПа. Разница в периодах идентичности вдоль оси текстуры и полученные низкие значения  $E_k$  указывают на различия в конформации цепей в решетках ПАИ всех форм. Наиболее свернутая (спиральная) конформация цепи характерна для  $\alpha$ -формы ПАИ;  $\delta$ - и  $\beta$ -формам соответствуют несколько вытянутые формы спирали. Нагружение ПАИ в  $\gamma$ -форме провести не удалось, поскольку образцы после теплового воздействия становились хрупкими и при приложении нагрузки быстро разрушались.

Из сказанного следует, что ПАИ по аналогии с другими ПИ [7] характерен конформационный полиморфизм, который проявляется особенно при измерениях величин  $d$ ,  $\alpha_{\parallel}$  и  $E_k$  по разным порядкам отражений  $n$ .

Исследования показали, что абсолютные значения  $d$  и  $E_k$  имеют тенденцию роста с увеличением  $n$ , а  $\alpha_{\parallel}$  — уменьшения.

Были также исследованы микродеформационные свойства ПАИ в  $\alpha$ - и  $\beta$ -форме. Результаты исследований образцов обоих типов оказались идентичными, поэтому поведение надмолекулярной организации при нагружении рассмотрим на примере ПАИ  $\alpha$ -формы. Образцы подвергали упругой деформации и снимали малоугловые рентгенограммы. С ростом деформации образца  $\varepsilon_0$ -наблюдается увеличение интенсивности малоуглового рефлекса в максимуме  $I_m$  и смещение его положения в сторону малых углов. Опыты показали, что зависимость  $\varepsilon_c = f(\varepsilon_0)$  линейна, не  $\varepsilon_c > \varepsilon_0$ , причем  $\varepsilon_c$  складывается из деформаций кристаллических и аморфных участков; величина  $I_m$  с ростом  $\varepsilon_c$  вначале возрастает, а затем ее нарастание несколько замедляется. Если исходить из модифицированной модели Хоземанна — Бонарта, возможно, что в начальной стадии деформации происходит разуплотнение аморфных участков фибрилл, а в дальнейшем затягивание некоторой части цепей из межфибрillярного пространства в аморфные участки, что в свою очередь частично компенсирует прирост разницы в плотности кристаллических и аморфных участков, вследствие чего  $I_m$  увеличивается медленно. Исходя из совокупности полученных результатов, надмолекулярную организацию ПАИ ( $\alpha$ -,  $\beta$ -формы) предположительно можно представить в виде не очень широких и разрыхленных фибрилл, кристаллиты которых состоят из молекул со складчатой конформацией.

Авторы выражают искреннюю признательность Л. Г. Казарян и Б. М. Гинзбургу за предоставление образцов и обсуждение результатов исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Казарян Л. Г., Азриель А. Е., Васильев В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 9. С. 644.
2. Туйчиев Ш. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Душанбе: Тадж. гос. ун-т, 1971. 22 с.
3. Вайнштейн Б. К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. М., 1963. 372 с.
4. Гинзбург Б. М., Туйчиев Ш., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 3. С. 609.
5. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М. 1976. 216 с.
6. Дадобаев Г., Слуцкер А. И. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1616.
7. Гинзбург Б. М., Магдалев Е. Т., Волосатов В. В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 520.

Таджикский государственный  
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
23.IV.1986

#### TEMPERATURE CHANGES OF MOLECULAR AND SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF POLYALKANE IMIDE

Tuichiev Sh., Kuznetsova A. M., Mukhammadieva A. M.

#### Summary

Structural changes in polyalkane imide have been studied by X-ray analysis in combination with heat and mechanical action. For the 20–400° range of regions of existence of various crystallographic modifications of the polymer were determined and coefficients of linear heat expansion of crystals along and across macromolecules axes were evaluated.