

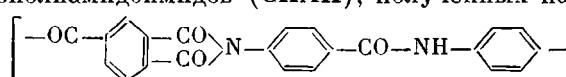
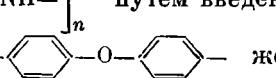
УДК 541.64:539.2

ОСОБЕННОСТЬ ФОРМИРОВАНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ В ПОЛИАМИДОИМИДНЫХ СИСТЕМАХ

Гусинская В. А., Баклагина Ю. Г., Ромашкова К. А.,
Батракова Т. В., Кузнецов Н. П., Котон М. М.,
Сидорович А. В., Михайлова Н. В., Наследов Д. М.,
Любимова Г. В.

Термомеханическим, ИК-спектроскопическим и рентгенографическим методами изучена структура сополиамидоимидов с различным процентным содержанием жестких диаминных фрагментов в цепи. Показано, что геометрическое соответствие параметров, вводимых в сополимер диаминов, способствует возникновению в пленках мезоморфной структуры с максимальным числом межмолекулярных водородных связей. Все исследованные пленки обладают текстурой с преимущественным расположением осей макроцепи в плоскости пленки.

В последние годы в связи с получением новых классов термостойких жесткоцепных полимеров большое внимание уделяется изучению мезоморфной структуры, часто возникающей в полимерных или сополимерных волокнах и пленках. Ранее проведенное нами исследование ароматических полиамидоимидов (**ПАИ**) [1] показало, что только при тщательном подборе условий термической обработки (543–553 К) при ориентации пленок удается получать достаточно упорядоченные образцы, позволяющие оценить кристаллографические параметры решетки. Было также показано, что в пленках **ПАИ**, получаемых путем нанесения полимерного лака на стеклянную, металлическую или целлофановую основу, всегда возникает структура, которая характеризуется ориентацией цепей в плоскости пленки. Такую структурную организацию нельзя назвать кристаллической, хотя четкость и полуширина трех-четырех рефлексов на рентгенограммах, связанных как с длиной мономерной единицы, так и с межмолекулярной упаковкой цепей, совершенствуется при отжиге пленок до 573–623 К. Отсутствие на рентгенограммах волокон и пленок, подвергнутых ориентационной вытяжке, рефлексов, ответственных за трехмерный порядок, а также высокая плотность таких образцов позволяет отнести эти структуры к мезоморфным [2].

В настоящей работе приведены результаты термомеханических, ИК-спектроскопических и рентгенографических исследований структуры и релаксационного поведения сополиамидоимидов (**СПАИ**), полученных на основе полиамидоимида **ПАИ**  путем введения в основную полимерную цепь наряду с группой  жестких фрагментов, таких как флуореновый (**Ф**), бензидиновый (**Б**), парафениленовый (**ПФ**) и другие.

Пленки **СПАИ** с различным содержанием (до 50%) перечисленных жестких фрагментов получали формированием на стеклянную подложку 8–12%-ного раствора полимера в N-метилпирролидоне (с $\eta_{\text{пп}}=0,12$ – $0,18$ кг/м³) и подвергали сушке, ступенчато повышая температуру от 323 до 423 К в течение 1 сут. При термомеханических измерениях осуществляли одноосное растяжение при напряжениях, меняющихся от 0,5 до 10 МПа, считая на начальное сечение. Для рентгенографических и ИК-спектроскопических исследований использовали пленки, вытянутые на 200–300% в условиях, обеспечивающих наилучшую ориентацию цепей.

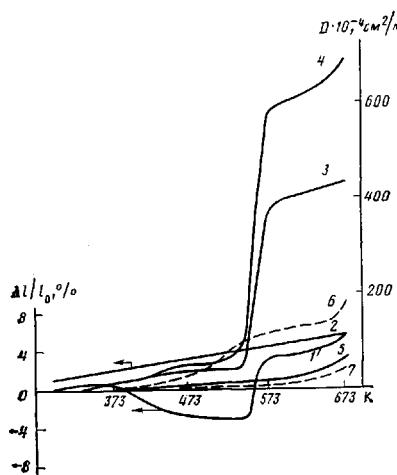


Рис. 1

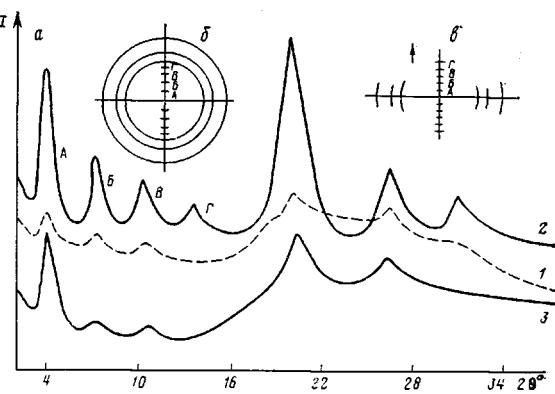


Рис. 2

Рис. 1. Дилатометрические (1, 2) и термомеханические кривые (3–7) образцов СПАИ – ПФ (3, 4) и СПАИ – Φ (6, 7). 1 – нагревание; 2 – охлаждение исходного образца; 3, 4, 6 – исходные; 5, 7 – прогретые до 673 К образцы при напряжениях рас-tяжения 0,5 (3, 6); 0,2 (4) и 2,5 МПа (5, 7)

Рис. 2. Дифрактограммы (a) и схемы рентгенограмм (б, в) неориентированных (а, б) и ориентированной (в) пленок СПАИ – Φ, прогретых до 423 (1) и 623 К (2), а также пленки СПАИ – ПФ, прогретой до 623 К (3). Стрелкой показано направление оси волокна. Буквы А, Б, В, Г соответствуют дифракционным максимумам

На рис. 1 приведены результаты дилатометрических и термомеханических измерений исходной и прогретой пленок СПАИ – ПФ. В области 373–383 К начинается участок сокращения исходной пленки, свидетельствующий о возникновении значительной подвижности макромолекул, в узком интервале 548–563 К наблюдается самоориентация – скачкообразное удлинение, характерное для ароматических полиимидов и их производных [3]. Следствием самоупорядочения является необратимое структурное изменение, происходящее при нагревании, что следует из кривой 2, полученной при охлаждении. Практически линейный ход этой кривой указывает на стабилизацию структуры. О структурных изменениях при нагревании СПАИ – ПФ свидетельствуют также результаты термомеханических опытов. Если у исходных образцов (кривые 3, 4) в области скачка удлинения наблюдается резкое нарастание податливости D^1 , то у прогретого образца (кривая 5) величина D уменьшается почти на порядок, а в области 548–563 К не наблюдается резких изменений. Характер зависимости D от напряжения типичен для ароматических полиимидов и их производных, обладающих мезоморфной структурой: уменьшение D при увеличении напряжения [1]. Вследствие этого податливость при меньшем напряжении (кривая 4) больше, чем при более высоком напряжении (кривая 3). Это явление резко отличает термомеханические свойства термостойких полиимидов и их производных от термомеханических свойств карбоцепных полимеров [4].

У пленок СПАИ – Φ также наблюдали структурные изменения при нагревании исходного образца (кривые 6, 7). Однако введение флуоренового фрагмента в сополимер привело к уменьшению податливости, что видно из сопоставления термомеханических кривых 3, 6 и 5, 7, полученных при одинаковых величинах напряжения. Увеличение жесткости пле-

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

где Δl – общая деформация, Δl_T – тепловое расширение, l_0 – начальная длина образца, σ_0 – напряжение на начальное сечение.

нок СПАИ – Ф по сравнению с СПАИ – ПФ можно объяснить увеличением межмолекулярного взаимодействия в этой системе.

Естественно предположить, что обнаруженное различие в закономерностях дилатометрического и термомеханического поведения исходных и прогретых до 573 К пленок является результатом структурного упорядочения, которое должно проявиться в изменении характера водородных связей, в увеличении плотности образца. Наличие в мономерном звене двух протонодонорных группировок NH и четырех протоноакцепторных центров (C=O амидные, C=O имидные) предполагает возможность образования в СПАИ нескольких водородных связей NH...O, NH...N, как и в случае ПАИ. Структурные изменения, возникающие в неориентированных пленках различных СПАИ в процессе прогревания, фиксировали рентгенографически и по ИК-спектрам.

ИК-спектроскопическим методом проведена количественная оценка содержания жесткого фрагмента (в процентах) по полосе 1230 см⁻¹, соответствующей колебаниям групп C—O—C в гибком диаминном фрагменте СПАИ. Интенсивность этой полосы, отнесенная к реперной полосе 1780 см⁻¹, менялась в зависимости от соотношения гибкого и жесткого фрагмента, вводимого в процессе синтеза в полимерную цепь. С другой стороны, появление полос, относящихся к колебаниям жестких фрагментов, например, 1480 см⁻¹ в случае флуореновой группировки, является доказательством образования сополимера. По изменению полос в области 1665–1670 см⁻¹, связанных с колебаниями амидных групп C=O, можно было судить об изменении системы водородных связей в процессе термообработки пленок СПАИ. При введении в цепь флуореновых и бензидиновых фрагментов наблюдали возникновение более регулярной системы водородной связи при отжиге, как и в случае ПАИ [1]. Кроме того, появление при прогревании этих образцов новых полос, ответственных за межмолекулярную упаковку цепей, свидетельствует о том, что эти жесткие фрагменты не нарушают регулярную укладку, которая наблюдается в ПАИ. При введении *пара*-фениленовых звеньев система водородных связей в СПАИ – ПФ при термообработке пленок не становится более регулярной по сравнению с исходной.

При рентгенографическом исследовании ориентированных и неориентированных пленок всех СПАИ фиксируется две области отражений: в угловых интервалах 20=2–10° и 15–30°. На рис. 2 приведены дифрактограммы неориентированных пленок СПАИ – Ф и СПАИ – ПФ. В малоугловой области видны четкие рефлексы, интенсивность которых увеличивается в процессе термообработки пленки для СПАИ с флуореном (кривые 1, 2) и незначительно меняется для таких же образцов, содержащих ПФ (кривая 3). На этом же рисунке приведены схемы рентгенограмм, полученных от неориентированных образцов при параллельном падении рентгеновского луча относительно поверхности пленки (рис. 2, б). Как видно, рефлексы A, B, В, Г в этом случае располагаются в меридиональной области дифракционной картины, как и у образцов, вытянутых в 2–3 раза (рис. 2, в). Такое же перераспределение интенсивности рефлексов, связанных с длиной мономерного звена, наблюдается у всех ПАИ и СПАИ при любом процентном содержании жестких фрагментов в цепи и указывает на возникновение в пленке текстуры с самопроизвольной ориентацией макроцепей в ее плоскости.

Что касается экваториальной области дифракционной картины, характеризующей межмолекулярную упаковку цепей, для СПАИ – Ф (или СПАИ – Б) мы наблюдаем на фоне аморфного гало в области 20=16–20° четкие рефлексы с d=0,45 и 0,33 нм. В зависимости от процентного содержания жестких фрагментов дифракционная картина меняется. При большом содержании в СПАИ бензидиновой или флуореновой компоненты у исходных пленок возникает дифракционная картина, свидетельствующая о достаточно высокой степени межмолекулярной упаковки цепей. Напротив, введение такого же количества ПФ фрагментов приводит к исчезновению целого ряда рефлексов, как в малоугловой, так и в большеугловой области рентгеновской картины, даже у образцов, прогретых до 573 К.

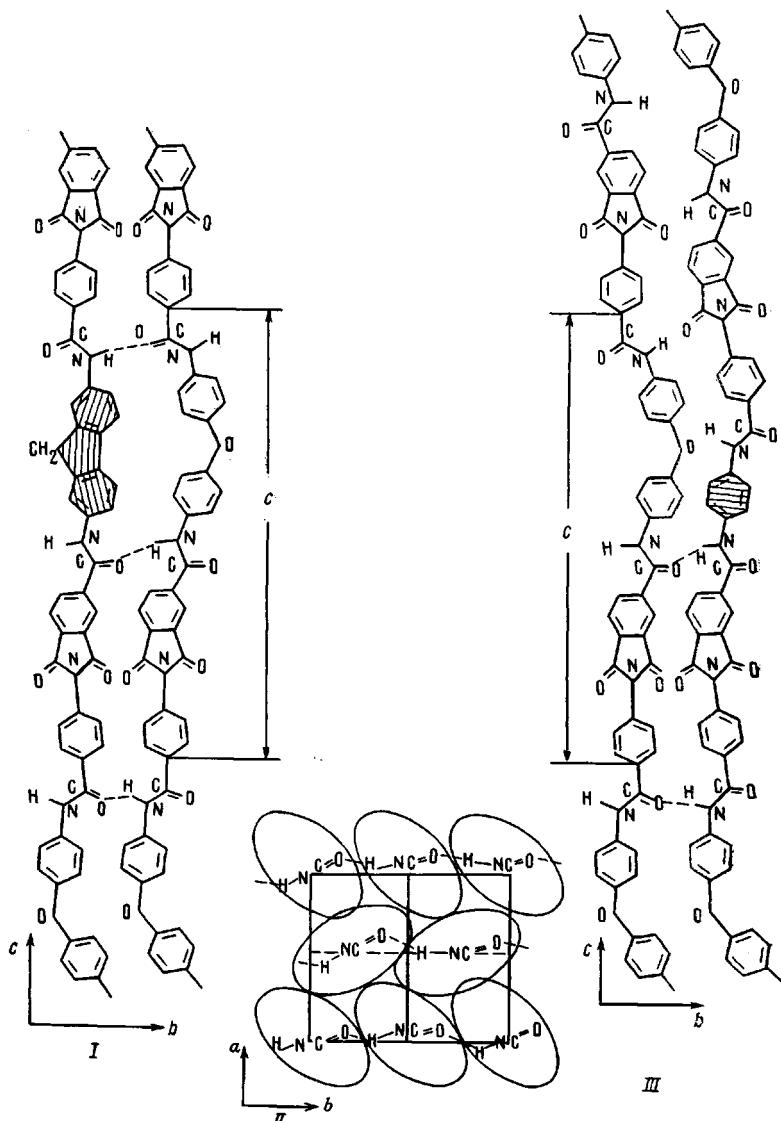


Рис. 3. Возможные варианты упаковки цепей СПАИ – Φ (I, II) и СПАИ – ΠΦ (III) в проекции на плоскость bc (I, III) и ab (II). Заштрихованы жесткие флуореновые и парафениленовые фрагменты

Тот уровень межмолекулярной упорядоченности, который возникает в пленках СПАИ, прогретых до 573 К, позволяет сделать вывод о его мезоморфном характере. Нам не удалось получить высокоупорядоченную кристаллическую картину от этих образцов, вытянутых в 2,5–3 раза, как это удавалось для ПАИ [1]. Однако, сравнивая поведение дифракционных картин и ИК-спектров от ориентированных и неориентированных образцов ПАИ и СПАИ с различным содержанием флуореновых, парафениленовых и бензидиновых фрагментов, можно сделать некоторые выводы об особенностях формирования этой структуры в зависимости от их геометрических параметров.

Введение флуореновых и бензидиновых циклов в макромолекулу ПАИ повышает жесткость цепи и способствует более быстрой межмолекулярной упаковке цепей в процессе формирования пленки. Так как геометрические параметры флуореновых и бензидиновых фрагментов СПАИ соизмеримы с размером диаминной группировки ПАИ (рис. 3), можно предположить, что процесс формирования надмолекулярной структуры в пленке у этих систем аналогичен. Система водородных связей, возникаю-

щая в исходных образцах СПАИ – Ф и совершенствующаяся в процессе их термического отжига до 623 К, свидетельствует о слоистом характере упаковки цепей. Рентгеновские данные указывают на отсутствие заметных по интенсивности рефлексов, ответственных за трехмерный порядок в СПАИ – Ф. Однако положение и интенсивность четких экваториальных отражений с межплоскостными расстояниями 0,45; 0,33; 0,28 нм для ориентированных образцов СПАИ – Ф соответствует тем рефлексам, которые наблюдали для кристаллических образцов ПАИ [1].

Таким образом, можно сделать заключение о том, что взаимная упаковка цепей полимера и сополимера с различным содержанием флуореновых и бензидиновых фрагментов аналогична. Конформационные расчеты показали, что наблюдается большой набор конформаций с близкими значениями энергий, соответствующий экспериментальным значениям периода $c_{\text{спай}}=c_{\text{спап}}=2,30 \pm 0,05$ нм. В связи с этим периодичность образования системы межмолекулярных водородных связей при введении в полимерную цепь полиамидиомида флуореновых и бензидиновых фрагментов не нарушается. Одновременно с этим при построении надмолекулярной структуры фениленовые, фталимидные и флуореновые фрагменты цепей, обладая эллиптическим сечением, взаимно укладываются, образуя плотноупакованные слои. Доказательством этого является высокая плотность образцов ($\rho_{\text{эк}}=1,44$ г/см³ для ПАИ и $\rho_{\text{эк}}=1,42-1,43$ г/см³ для СПАИ – Ф, $\rho_{\text{исх}}=1,36$ г/см³).

Введение в полимерную цепочку парафениленовых циклов повышает ее жесткость при заметном изменении длины мономерных звеньев. В этом случае система водородных связей в процессе отжига образцов до 623 К СПАИ – ПФ не становится более регулярной по данным ИК-спектров. Однако поскольку плотность образцов при этом увеличивается с 1,36 до 1,42 г/см³, можно предположить, что упаковка цепей становится более выгодной, а следовательно, и более упорядоченной. Доказательством этого является и изменение рентгеновской картины дифракции.

Таким образом, на основании анализа ИК-спектроскопических и рентгеновских данных, а также конформационных расчетов можно предположить модель взаимной упаковки цепей в полиамидиомидах. Согласно этой модели, в статистически нерегулярных сополимерах СПАИ, как и в гомополимере ПАИ, реализуются наиболее вытянутые конформации цепей. При этом в СПАИ стерическое соответствие введенных диаминных фрагментов приводит к возникновению в упорядоченных областях структуры регулярной сетки водородных связей. Хотя конформации соседних цепей могут отличаться, достаточно объемные фталимидные, фенильные и флуореновые циклы мономерного звена, имеющие эллиптическое попечерное сечение, образуют плотноупакованные слои. Корреляция между такими слоями нарушена из-за статистической нерегулярности цепей СПАИ и их конформационной неоднородности. Такие особенности мезоморфной структуры позволяют считать СПАИ однофазной системой с сильными межмолекулярными контактами, аналогичными тем, которые наблюдаются в кристаллизующихся ПАИ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидорович А. В., Михайлова Н. В., Баклагина Ю. Г., Котон М. М., Гусинская В. А., Батракова Т. В., Ромашкова К. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 172.
2. Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Лукашева Н. В., Кудрявцев В. В., Маричева Т. А., Сидорович А. В., Котон М. М. // Тез. докл. VII Всесоюз. симпоз. по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. Пущино, 1986. С. 58.
3. Сидорович А. В., Михайлова Н. В., Баклагина Ю. Г., Прохорова Л. К., Котон М. М. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1239.
4. Сидорович А. В., Кувшинский Е. В. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 11. С. 1698.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20.I.1987

FEATURES OF FORMATION OF SUPERMOLECULAR STRUCTURE IN POLYAMIDOIMIDE SYSTEMS

**Gusinskaya V. A., Baklagina Yu. G., Romashkova K. A., Batrakova T. V.,
Kuznetsov N. P., Koton M. M., Sidorovich A. V., Mikhailova N. V.,
Nasledov D. M., Lyubimova G. V.**

S u m m a r y

Structure of copolyamidoimides having various content of rigid diamine fragments in the chain has been studied by thermomechanical, IR-spectroscopic and X-ray analysis methods. The geometric correspondence of parameters of diamines introduced into copolymer promotes the arising of the mesomorphic structure having the maximal number of intermolecular hydrogen bonds in films. All the films under study have the texture with presumable disposition of macrochain axes in the films plane.