

УДК 541.64:539.2

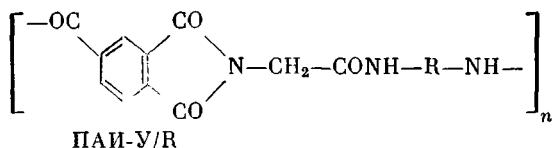
© 1989 В. П. Привалко, А. В. Педосенко, Л. И. Замулина,
В. И. Штомпель

СТРУКТУРА И ТЕРМОЭЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАМИДОИМИДОВ

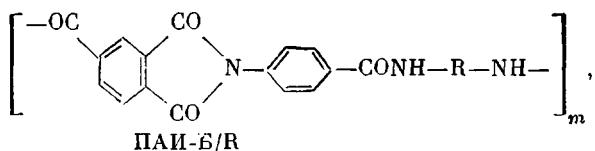
Изучено влияние молекулярного строения полиамидоимидов на характер их молекулярной агрегации и термоупругие свойства. При малых деформациях термоупругое поведение исследованных полимеров подчиняется классическим уравнениям. При возрастании деформаций наблюдается переход через предел текучести и пластическое течение. Полученные результаты обсуждены исходя из строения цепи и возможности образования мезофаз.

Внутримолекулярное «разбавление» имидных циклов амидными фрагментами в цепи полиамидоимидов (ПАИ) позволяет сохранить возможность их переработки в среде амидных растворителей ценой сравнительно незначительного понижения тепло- и термостойкости по сравнению с полииимидаами [1]. Согласно имеющимся данным [1–4], введение в цепь ПАИ молекулярных шарниров приводит к изменению их надмолекулярной структуры и динамического модуля упругости. В данной работе предпринята попытка выяснить влияние молекулярного строения ПАИ на характер их молекулярной агрегации и термоупругие (статические) свойства.

Исследовали ПАИ на основе ароматических диаминов и тримеллитимидо-N-уксусной кислоты



или тримеллитимидо-N-бензойной кислоты



где R = (1), (2), (3),
 (4), (5),
 (6).

Образцы для исследований получали в виде пленок толщиной 30–50 мкм путем нанесения 15%-ного раствора полимера в ДМФА (в случае ПАИ-У) или N-метилпирролидоне (для ПАИ-Б) на стеклянную подложку и последующего удаления растворителя. Сушку проводили при 373 К в течение 36 ч с последующей досушки в вакууме (13,3 Па) при 453 (ПАИ-У) или 473 К (ПАИ-Б).

Образцы для рентгеноструктурного анализа набирали в виде пакетов общей толщиной 0,8–1,2 мм. Дифракцию рентгеновских лучей в области малых углов рассеяния исследовали на дифрактометре типа КРМ при расстоянии между образ-

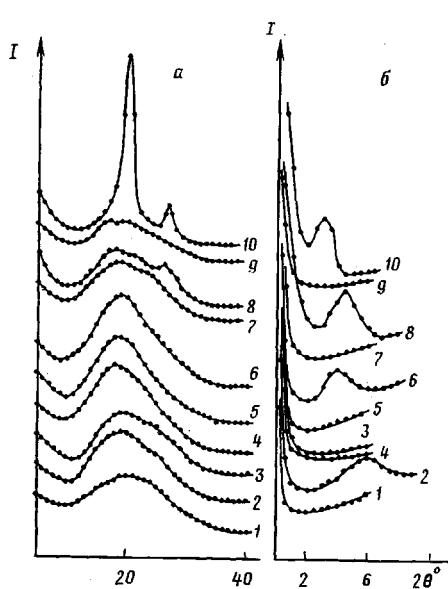


Рис. 1

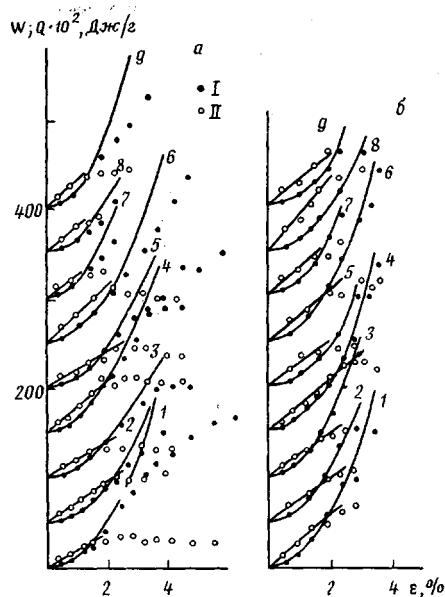


Рис. 2

Рис. 1. Дифрактограммы рассеяния ПАИ. Здесь и на рис. 2 цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблицах

Рис. 2. Зависимости теоретической (сплошные линии) и экспериментальной работы (точки I) и теплоты (точки II) от деформации для исходных (а) и пластически деформированных образцов ПАИ (б)

цом и детектором 25 см в диапазоне углов $2\theta=5'-9^\circ$. Усредненные расстояния $\langle d_{||} \rangle$ между отражающими плоскостями в направлении молекулярных цепей находили с помощью соотношения Вульфа — Брэгга [5] $\langle d_{||} \rangle = \lambda / 2 \sin \theta_1$ (θ_1 — значение угла рассеяния, соответствующее максимуму на дифрактограмме; λ — длина волны $\text{Cu}K_\alpha$ излучения, равная 1,54 Å), величину продольной корреляционной длины $\xi_{||}$ вдоль направления цепи и общего вектора ориентации определяли по формуле [6] $\xi_{||} = 2/\Delta S_{||} = \lambda / 2\pi \sin \theta_2$ ($\Delta S_{||} = 4\pi \sin \theta_2 / \lambda$ — волновой вектор, значения которого находили по профилю максимума на дифрактограмме).

В области больших ($2\theta=5-40^\circ$) углов рассеяния дифракцию рентгеновских лучей исследовали на дифрактометре типа ДРОН. Усредненные межмолекулярные расстояния $\langle d_{\perp} \rangle$ и значения поперечных корреляционных длин ξ_{\perp} рассчитывали соответственно по формулам [5, 6] $\langle d_{\perp} \rangle = 1,117 \lambda / 2 \sin \theta_1$ и $\xi_{\perp} = 2/\Delta S_{\perp} = \lambda / 2\pi \sin \theta_2$ (θ_1 — угол рассеяния при максимуме на дифрактограмме; $\Delta S_{\perp} = 4\pi \sin \theta_2 / \lambda$ — рассчитанные по профилю дифрактограмм значения волнового вектора).

Плотность ρ измеряли по методу гидростатического взвешивания [7] в предварительно отвакуумированном эталонном изооктане с погрешностью не более 1%.

Механическую работу W/m и сопутствующие тепловые эффекты Q/m измеряли с погрешностью $\sim 2-3\%$ в режиме одноосного циклического растяжения и сокращения при скорости деформации $\sim 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ [8].

Для всех исследованных образцов (за исключением ПАИ-Б/6) картины рассеяния под большими углами имеют вид, в целом типичный для некристаллических полимеров (рис. 1, а), хотя асимметричность аморфного гало относительно максимума в сочетании с его достаточно большой растянутостью указывают на наличие слабо выраженной паракристаллической упорядоченности. Мерой такой поперечной упорядоченности могут служить значения ближней границы упорядоченных областей $L_{\perp} = (3-4)\xi_{\perp}$, а также количество скррелированных молекулярных слоев в плоскости (двумерном пространстве), перпендикулярной направлению молекулярных цепей, $n_{\perp} = (3\xi_{\perp}/\langle d_{\perp} \rangle)^2$. Как видно из табл. 1, структурные характеристики ПАИ близки таковым для полимеров сходного строения [4]. В то же время для образца ПАИ-Б/6 резкое возрастание параметров поперечной упорядоченности — естественное следствие его кристаллизации (рис. 1, а, два четких кристаллических рефлекса на кривой 10).

Для большинства образцов картины малоуглового рассеяния носят диффузный характер, в то время как для ПАИ-Б/2, ПАИ-Б/6, ПАИ-У/2 и ПАИ-У/6 наблюдаются четкие рефлексы, свидетельствующие о наличии

Таблица 1

Структурные характеристики ПАИ

Образец *	l (контур- ной), Å	$\langle d_{\parallel} \rangle$, Å	ξ_{\parallel} , Å	L_{\parallel} , Å	n_{\parallel}	$\langle d_{\perp} \rangle$, Å	ξ_{\perp} , Å	L_{\perp} , Å	n_{\perp}
ПАИ-У/1 (1)	17,30	—	—	—	—	5,20	2,16	6,48–8,46	1,55
ПАИ-У/2 (2)	22,54	15,13	9,43	28,30–37,70	1,83	5,50	2,25	6,75–9,00	1,51
ПАИ-У/3 (3)	22,80	—	—	—	—	5,82	2,01	6,03–8,04	1,07
ПАИ-У/4 (4)	22,48	—	—	—	—	5,40	2,35	7,05–9,40	1,70
ПАИ-У/5 (5)	27,67	—	—	—	—	5,85	2,45	7,35–9,80	1,89
ПАИ-У/6 (6)	27,30	19,35	11,68	35,05–46,72	1,81	5,16	2,16	6,48–8,64	1,58
ПАИ-Б/1 (7)	19,96	—	—	—	—	5,20	2,17	6,51–8,68	1,56
ПАИ-Б/2 (8)	25,21	19,35	16,91	50,73–67,65	2,62	6,00	2,17	6,51–8,68	1,56
ПАИ-Б/3 (9)	25,46	—	—	—	—	6,00	2,14	6,42–8,56	1,14
ПАИ-Б/4 (10)	29,97	29,39	20,61	30,78–41,05	1,05	5,03	11,68	35,05–46,70	48,5

* В скобках указан порядковый номер образца.

микрообластей продольной упорядоченности (рис. 1, б). Эти результаты в сочетании с данными рассеяния под большими углами позволяют предположить, что в указанных образцах возникают упорядоченные микрообласти типа нематических мезофаз, которые образуют своеобразную суперрешетку во всем объеме полимера.

Как видно из табл. 1, удлинение диаминного фрагмента цепи при переходе соответственно от ПАИ-У/2 к ПАИ-У/6 и от ПАИ-Б/2 к ПАИ-Б/6 сопровождается закономерным увеличением параметров продольной упорядоченности $\langle d_{\parallel} \rangle$, ξ_{\parallel} и $n_{\parallel}=3\xi_{\parallel}/\langle d_{\parallel} \rangle$ (для одномерного пространства), однако экспериментальные значения $\langle d_{\parallel} \rangle$ остаются на 15–20% меньше значений контурной длины повторяющегося элемента цепи l , рассчитанных с учетом длин связей и валентных углов. Как и для других полимеров сходного строения [4, 9], это несоответствие свидетельствует о невыпрямленной («скрученной») конформации макромолекул в исходных образцах этих ПАИ, что вытекает из следующих соображений. Диаминный фрагмент образцов ПАИ-У/2 и ПАИ-Б/2 имеет «крышеобразную» конфигурацию, при которой углы ориентации ароматических колец относительно плоскости мостиковой метиленовой группы равны $\varphi \approx \psi \approx 90^\circ$ [9]. В то же время центральное ароматическое ядро в диаминных фрагментах образцов ПАИ-У/6 и ПАИ-Б/6 находится в *мета*-положении, образуя молекулярный излом в направлении вдоль главной оси макромолекулы.

Очевидно, именно наличие таких внутримолекулярных изломов ухудшает условия межмолекулярной упаковки диаминных фрагментов ПАИ-У/2, ПАИ-Б/2, ПАИ-У/6 и ПАИ-Б/6, что приводит к повышению разности электронных плотностей между более упорядоченными (предположительно диангидридными) и менее упорядоченными (диаминными) участками структуры и возникновению рефлексов на кривых малоуглового рассеяния. Отсутствие малоугловой периодичности для остальных ПАИ в свою очередь можно объяснить несущественным различием электронных плотностей участков межмолекулярной агрегации диангидридных и диаминных фрагментов.

Как видно из рис. 2, а, в ограниченном интервале деформаций ε ($\varepsilon \leq 1,7\%$ для образцов серии ПАИ-У и $\varepsilon \leq 1,0\%$ для образцов серии ПАИ-Б) деформационное поведение исследованных ПАИ подчиняется классическим соотношениям термоупругости твердых тел [10]

$$W/m = (E/2\rho)\varepsilon^2 \quad (1)$$

$$Q/m = TE\beta\varepsilon/\rho, \quad (1a)$$

где E – продольный модуль упругости (модуль Юнга); β – коэффициент линейного термического расширения; T – абсолютная температура.

Количественный анализ расчетных значений параметров E и β , полученных путем обработки экспериментальных данных с помощью приве-

Таблица 2

Термоупругие характеристики ПАИ

Образец *	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	E **, ГПа	$3\beta^{**} \cdot 10^{-5}$, К ⁻¹	ε_p^{**} , %
ПАИ-У/1 (1)	1,397	3,84/4,27	6,93/8,56	6,28/3,50
ПАИ-У/2 (2)	1,277	2,55/3,65	11,2/8,01	3,96/2,84
ПАИ-У/3 (3)	1,329	2,39/4,31	8,18/6,36	4,83/2,95
ПАИ-У/4 (4)	1,362	3,75/3,89	11,1/9,78	5,82/4,18
ПАИ-У/5 (5)	1,342	3,02/2,90	6,48/9,32	4,53/2,87
ПАИ-У/6 (6)	1,338	3,39/4,09	11,7/8,23	4,78/3,64
ПАИ-Б/1 (7)	1,379	5,51/4,72	5,56/7,14	2,23/2,38
ПАИ-Б/2 (8)	1,381	3,63/3,26	11,7/14,8	2,27/3,10
ПАИ-Б/3 (9)	1,394	3,51/3,01	7,19/13,4	3,44/2,32

* В скобках указан порядковый номер образца.

** В числителе указаны характеристики исходных образцов, в знаменателе — пластически деформированных.

денных выше соотношений (табл. 2), в настоящее время не представляется возможным, однако можно заметить следующие качественные тенденции. Для ПАИ обеих серий переход от первого члена (ПАИ-У/1 и ПАИ-Б/1) к третьему (ПАИ-У/3 и ПАИ-Б/3) сопровождается закономерным понижением E . Значения E для каждого из первых трех членов серии ПАИ-Б в ~1,5 раза выше, чем для соответствующего ему члена серии ПАИ-У. Первую тенденцию можно объяснить разрыхлением локальной упаковки диаминных фрагментов (см. выше), а вторую — усилением межмолекулярных взаимодействий в результате замены неполярной метиленовой группы полярным ароматическим ядром в диангидридных фрагментах цепи при переходе от ПАИ-У к ПАИ-Б.

Расхождение между экспериментальными и расчетными значениями W/m и Q/m в области $\varepsilon > 1,7\%$ для серии ПАИ-У и $\varepsilon > 1,0\%$ для серии ПАИ-Б (рис. 2, а) свидетельствуют о переходе через предел текучести в область неупругих необратимых деформаций (пластического течения). Для выяснения возможного механизма наблюдаемых неупругих явлений были дополнительно исследованы термоэластические свойства образцов, предварительно пластически деформированных до предразрывных удлинений (рис. 2, б).

Судя по полученным данным (рис. 2, б и табл. 2), предварительная неупругая деформация приводит к следующим эффектам. Деформация при разрушении ε_p для образцов серии ПАИ-У уменьшается в среднем в ~1,5 раза (от 4–6% до 3–4%). Такое же явление обнаружено и для образца ПАИ-Б/3, тогда как для первых двух членов серии ПАИ-Б значения ε_p проявляют тенденцию к увеличению. Область применимости соотношения (1), т. е. диапазон упругих деформаций, для образцов обеих серий расширилась в 1,5–2 раза и приблизилась к ε_p . В то же время для ряда образцов применимость соотношения (1а) ограничивается более узким интервалом значений ε , чем соотношения (1) (рис. 2, б). Значения E для всех образцов серии ПАИ-У повысились, причем наибольший инкремент E (соответственно 43, 80 и 20%) приходится на образцы ПАИ-У/2, ПАИ-У/3 и ПАИ-У/6. Для образцов серии ПАИ-Б значения E , напротив, понизились в среднем на 15%. Для образцов серии ПАИ-У наблюдается как уменьшение, так и повышение расчетных значений β , в то время как для образцов серии ПАИ-Б значения β повысились, причем для образца ПАИ-Б/3 почти вдвое.

При обсуждении перечисленных эффектов будем исходить из следующих представлений. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, при выбранном способе формирования пленок путем полива из раствора послойная упаковка плоских диангидридных фрагментов ПАИ приводит к возникновению слабоупорядоченных микрообластей типа нематических мезофаз, продольные размеры которых коррелируют с контурной длиной повторяющихся элементов цепи. Это означает, что исследованные

ПАИ в структурном отношении представляют собой суперрешетку упорядоченных микрообластей из диангидридных фрагментов, соединенных между собой рыхлоупакованными диаминными фрагментами. Отсюда вытекает, что деформационное поведение ПАИ будет определяться преимущественно свойствами диаминных фрагментов макромолекул ПАИ.

В рамках изложенных представлений обнаруженное экспериментально резкое повышение модуля Юнга E и расширение интервала упругих деформаций образцов ПАИ-У/2, ПАИ-У/3 и ПАИ-У/6 в результате их предварительного неупругого деформирования можно считать естественным следствием перехода диаминных фрагментов цепи из скрученной в более выпрямленную конформацию. В пользу этого вывода свидетельствует и довольно заметное (на 30–40%) падение коэффициента термического расширения β (как известно [10], для полимеров с поворотно-изомерным механизмом гибкости цепи ориентация приводит к понижению абсолютного значения и даже изменению знака параметра β). В то же время менее существенные изменения параметров E и β для остальных членов серии ПАИ-У связаны, вероятно, с тем, что диаминные фрагменты находились в выпрямленной конформации уже в исходных образцах, поэтому их пластическая деформация могла оказаться лишь на межмолекулярной упаковке этих фрагментов.

Если бы значения E и β для ПАИ определялись исключительно внутримолекулярными взаимодействиями, то наблюдаемое падение E в сочетании с одновременным повышением β в результате неупругой деформации образцов серии ПАИ-Б следовало бы отнести на счет перехода диаминных фрагментов цепи в более скрученную конформацию, что представляется маловероятным. По-видимому, в данном случае структурные перестройки, сопровождающие пластическую деформацию исходных образцов, приводят к перераспределению межмолекулярных связей и образованию более рыхлой (жидкоподобной) структуры с пониженными значениями E и повышенными β .

Как видно из табл. 2, значения E и β неоднозначным образом зависят от химической природы ПАИ, однако можно заметить тенденцию к изменению β антибатио E . Для анализа этой зависимости воспользуемся элементарной двух- или трехчастичной моделью твердого тела [11, 12], в рамках которой было получено выражение

$$E\beta = \gamma k/v, \quad (2)$$

где $v=r^3$ – объем ангармонического вибратора; r – соответствующий линейный размер; γ – параметр Грюнайзена; k – константа Больцмана.

Средние значения произведения $E\beta$ для исходных и пластически деформированных образцов серии ПАИ-У (соответственно $0,097 \pm 0,029$ и $0,107 \pm 0,013$ МПа/К) и образцов серии ПАИ-Б ($0,110 \pm 0,025$ и $0,136 \pm 0,020$ МПа/К) примерно в 2,5–3 раза меньше, чем для гибкоценных полимеров более простого молекулярного строения (например, $E\beta = 0,30 \pm 0,03$ МПа/К для ПЭ и ПП [12]), что можно считать естественным следствием различия геометрических размеров соответствующих ангармонических вибраторов. Подстановка в формулу (2) типичного для полимеров значения термодинамического параметра Грюнайзена $\gamma_t \approx 1$, в котором учтен ангармонизм всех (в том числе и высокочастотных внутримолекулярных) колебательных мод [13, 14], приводит к значениям $r=5,0\text{--}5,2$ Å для исследованных ПАИ, которые близки средним межцепным расстояниям $\langle d_{\perp} \rangle$ (табл. 1). Если же в формулу (2) подставить значения квазирешеточного параметра Грюнайзена $\gamma_L = 4\text{--}5$, в который доминирующий вклад вносят низкочастотные межцепные моды колебаний [13, 14], то расчетные значения параметра v по порядку величины будут совпадать с объемом областей ближнего порядка $\langle d_{\perp} \rangle^2 \langle d_{\parallel} \rangle$ (табл. 1). Принимая во внимание, что значения E и β для стеклообразных полимеров определяются преимущественно межцепными взаимодействиями [14], можно предположить, что подстановка в соотношение (2) значений γ_L , опреде-

ленных в независимых экспериментах, является физически более обоснованной.

Авторы благодарят Л. И. Миронцова и В. В. Цукрука за методическую помощь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Замулина Л. И., Демченко С. С., Привалко В. П., Росовицкий В. Ф., Хоменкова К. К. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 8. С. 584.
2. Perera J. M. // Angew. Makromolek. Chemie. 1982. В. 106. S. 61.
3. Замулина Л. И., Росовицкий В. Ф., Бабкина Н. В., Хоменкова К. К., Привалко В. П. // Укр. хим. журн. 1987. Т. 53. № 2. С. 216.
4. Kochi M., Isoda S., Yokota R., Kambe H. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. 1986. V. 24. P. 1441.
5. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1982. 296 с.
6. Цукрук В. В. Автореф. ...д-ра хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР. 1987. 36 с.
7. Pratten N. A. // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. № 7. P. 1737.
8. Миронцов Л. И. Автореф. ...канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР. 1987. 16 с.
9. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимида — класс термостойких полимеров. Л., 1983. 382 с.
10. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М., 1982. 280 с.
11. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. Л., 1972. 340 с.
12. Володин В. П., Федоров Ю. Н. // Физика твердого тела. 1981. Т. 23. № 11. С. 3394.
13. Warfield R. W. // Makromolek. Chem. 1974. В. 175. S. 3285.
14. Привалко В. П. Свойства полимеров в блочном состоянии. Справочник по физической химии полимеров. Т. 2. Киев, 1984. 330 с.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
08.07.88

V. P. Privalko, A. V. Pedosenko, L. I. Zamulina, V. I. Shtompel'

STRUCTURE AND THERMOELASTIC PROPERTIES OF POLYAMIDOIMIDES

Summary

Influence of the molecular structure of polyamidoimides on the character of their molecular aggregation and thermoelastic properties has been studied. For small strains the thermoelastic behaviour obeys the classic equations, while for an increase of strains the transition through the flow limit and plastic flow are observed. The obtained results are discussed from the view-point of the chain structure and possibility of mesophases formation.