

УДК 541.64:539.2

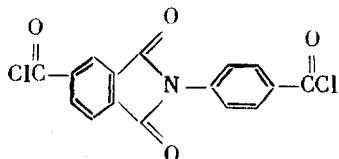
© 1992 г. С. В. Лукасов, А. Д. Савенков, Ю. Г. Баклагина,
Т. В. Батракова, В. А. Гусинская, К. А. Ромашкова,
Д. Н. Асиновская, В. В. Кудрявцев, А. В. Сидорович

**ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ И ИЗМЕНЕНИЙ
НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ В СОПОЛИЭФИРАМИДНЫХ
ПЛЕНКАХ**

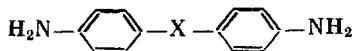
Методами ДСК, термомеханического и рентгеноструктурного анализов исследованы термические переходы и изменения мезоморфной структуры в пленках полиамидоимида и сополиэфирамидоимида с соотношением полиамидоимида : полизифирамид = 70 : 30 и 50 : 50 мол. %. Пленки сополимера обладают более высокой способностью к пластическим деформациям по сравнению с пленками полиамидоимида. В исходных образцах гомополимеров и сополимеров обнаружена упорядоченная структура мезоморфного типа, которая меняется в ходе прогревания. На основании рентгеновских исследований предложена схема расположения упорядоченных структур в пленках сополиэфирамидоимида.

В последние два десятилетия ПИ и полиамидоимиды (ПАИ) благодаря ценному комплексу свойств находят все более широкое применение в различных областях науки и техники [1, 2].

Синтез ПАИ в одну стадию на основе имидсодержащего дихлорангидрида

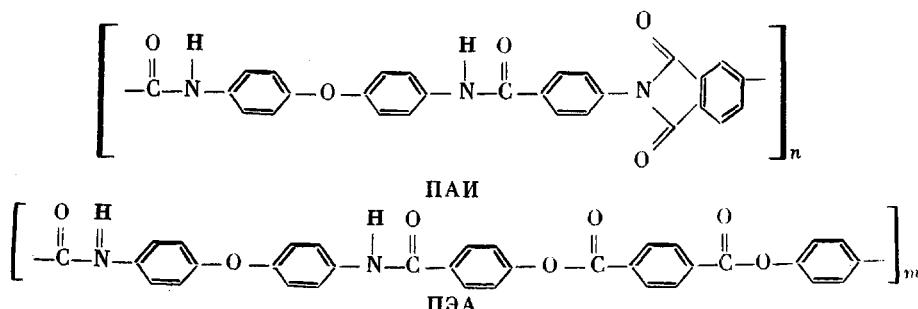


и ароматических диаминов общей формулы



(X — атомы О и S или группы CH₂, SO₂) привел к получению растворимых, прочных и термостабильных полимеров с хорошими адгезионными свойствами [2, 3]. Однако отсутствие у этих ПАИ пластических деформаций затрудняет их переработку в изделия такими методами, как литье под давлением и прессование. Для придания ПИ и ПАИ термопластичности в последнее время синтезируют сополимеры, содержащие в цепи наряду с имидными и амидными фрагментами эфирные группы — полиэфирамиды (ПЭА), полиэфирамиды (ПЭИ) и полиэфирамидоимиды (ПЭАИ) [4—6].

В настоящей работе изучены новые сополиэфирамидоимиды (ПАИ : ПЭА = n : m):



Методами ДСК, термомеханического и рентгеноструктурного анализов исследовали термические переходы и особенности надмолекулярной организации как в гомополимерах ПАИ и ПЭА, так и в сополимерах ПАИ — ПЭА с соотношением ПАИ : ПЭА = 70 : 30 и 50 : 50 соответственно. Исследование проводили с ориентированными и неориентированными пленочными образцами, а также с порошками.

ПАИ, ПЭА и ПАИ — ПЭА синтезировали по известной методике низкотемпературной поликонденсацией в растворе N-метилпирролидона (МП) [2, 3]. Пленки формовали из 10%-ных растворов ПАИ и ПАИ — ПЭА отливкой на стеклянную подложку с последующей ступенчатой сушкой от 323 до 423 К. Из ПЭА пленку получить не удалось из-за плохой растворимости в МП, полимер исследовали в виде порошка. Для сравнения изучали порошок ПАИ и ПАИ — ПЭА, полученные высаждением полимера в воду. Термограммы ДСК получали на приборе ДСМ-2М, скорость нагревания 8 К/мин. Термомеханические исследования проводили на термоанализаторе ТМС-1 («Перкин—Эльмер»), нагрузка 0,33 МПа, скорость нагревания 5 К/мин. Дифрактограммы снимали на рентгеновской установке ДРОН-2, рентгенограммы получали на камере РКВ-86, использовали излучение $\text{CuK}\alpha$.

На рис. 1 представлены кривые ДСК для образцов ПАИ, ПЭА и ПАИ — ПЭА в виде пленок и порошков. На всех кривых ДСК в области 330—440 К обнаружен эндотермический переход, обусловленный выделением абсорбированной воды и остаточного растворителя. Для пленок ПАИ обнаружены два экзотермических перехода (рис. 1, кривая 1) в областях 423—453 и 455—488 К. Их суммарная теплота составила 6,6 кДж/кг. На кривых ДСК для ПЭА в области 453—573 К обнаружен эндопереход (теплота — 14 кДж/кг), связанный, по-видимому, с увеличением конформационной подвижности в этом образце (рис. 1, кривая 2). Аналогичные переходы наблюдали для пленок ПАИ : ПЭА = 50 : 50 и 70 : 30 (рис. 1, кривые 3, 4) в областях 523—593 и 493—573 К соответственно. Теплота переходов составляла 7,5 для первого и 6,6 кДж/кг для второго сополимера, т. е. теплота эндопереходов возрастает с увеличением содержания ПЭА-составляющей. При повторном сканировании образцов эндопереходы не обнаружены, что можно объяснить большими временами релаксации в этих системах. На кривых ДСК порошков ПАИ (рис. 1, кривая 6) и ПАИ : ПЭА = 70 : 30 (рис. 1, кривая 5) наблюдали экзотермические переходы в области 533—583 (теплота перехода 7 кДж/кг) и в области 518—583 К (12 кДж/кг) соответственно.

Термомеханические исследования показали (рис. 2), что величины усадки и деформации пленок ПАИ при проникновении различаются незначительно, а для пленок ПАИ : ПЭА = 70 : 30 развитие проникновения в области 433—573 К значительно превышает усадку этой пленки по толщине, что связано с размягчением образца. Температурный интервал эндопика на кривой ДСК данной пленки соответствует области размягчения, наблюдавшейся на термомеханической кривой. Полученные результаты свидетельствуют о некотором увеличении термопластичности пленок ПАИ — ПЭА по сравнению с ПАИ.

На рис. 3 представлены дифрактограммы порошков, прогретых ниже и выше температуры перехода на кривых ДСК этих образцов (эндотермического для ПЭА и экзотермического для ПАИ и ПАИ : ПЭА = 70 :

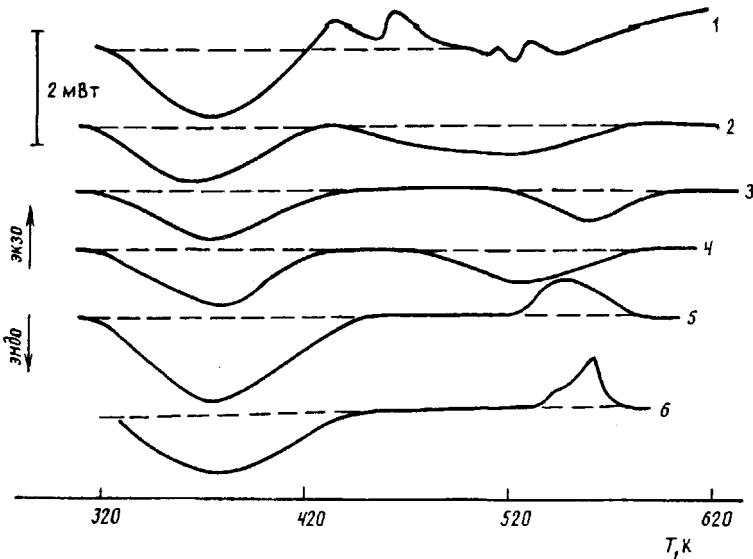


Рис. 1. Кривые ДСК для пленок (1, 3, 4) и порошков (2, 5, 6) ПАИ (1, 6), ПЭА (2), ПАИ : ПЭА состава 50 : 50 (3) и 70 : 30 (4, 5)

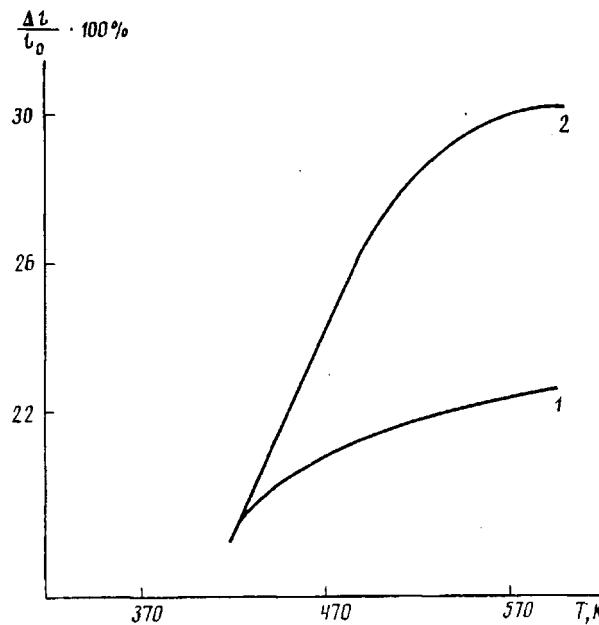


Рис. 2. Термомеханические кривые усадки (1) и проницаемости (2) пленки ПАИ : ПЭА = 70 : 30

: 30 (рис. 1, кривые 1, 5 и 6). Дифрактограмма образца ПЭА, прогретого до 623 К, отличается от дифрактограммы исходного образца (рис. 3, кривые 1 и 2). Отсутствие достаточно выраженного «плеча» рефлекса с межплоскостным расстоянием $d = 0,43$ нм у прогретого образца по сравнению с исходным может свидетельствовать об изменении упорядоченности между цепями. На дифрактограммах порошков ПАИ и ПАИ : ПЭА = 70 : 30 (рис. 3, кривые 3—6) наблюдали в области $2\theta = 20^\circ$ аморфное гало. После термообработки этих образцов полуширина аморфного гало

Рис. 3. Дифрактограммы порошков исходного образца ПЭА (1) и обработанных образцов ПЭА (2), ПАИ (3, 4), ПАИ : ПЭА = 70 : 30 (5, 6). Режимы предварительной обработки: 2 — 623 К, 1 ч; 3, 5 — 493 К, 1 ч; 4, 6 — 493 К, 1 ч и 603 К, 1 ч

Рис. 4. Схемы рентгенограмм неориентированных (*а*, *б*) и ориентированных (*в*—*д*) пленок для образцов ПАИ (*а*, *б*) и ПАИ—ПЭА (*в*—*д*). Режимы предварительной обработки: *а* — 443 К, 1 ч; *б* — 443 К, 1 ч и 493 К, 1 ч; *в* — 413 К, 1 ч, степень вытяжки $\lambda = 1,67$; *г* — 523 К, 1 ч, $\lambda = 2,7$; *д* — 623 К, 1 ч, $\lambda = 3,0$. Стрелкой показано направление оси вытяжки. Рентгеновские лучи ориентированы перпендикулярно плоскости пленки

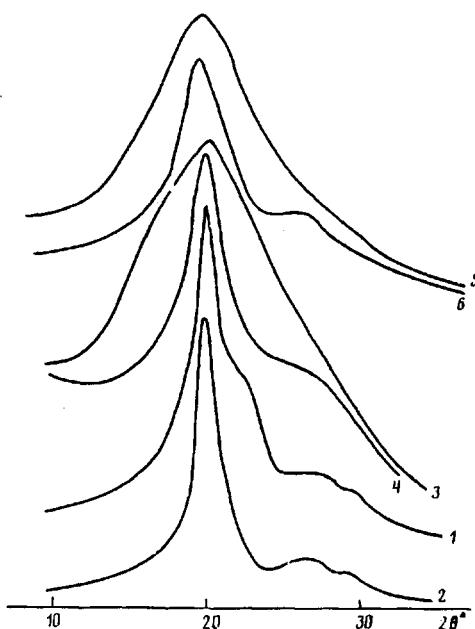


Рис. 3

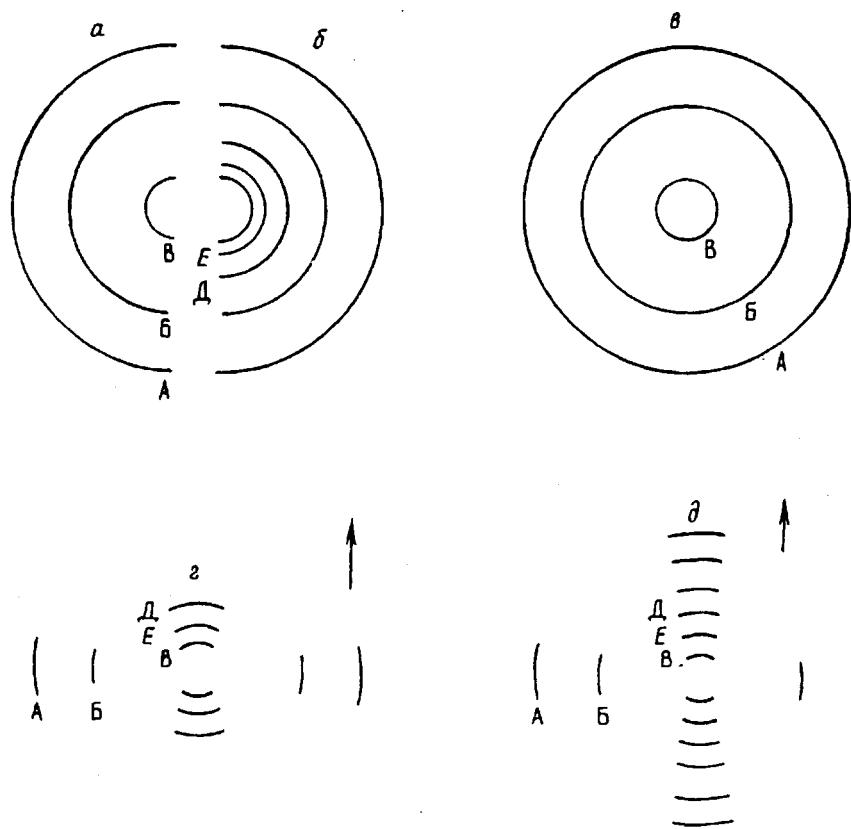


Рис. 4

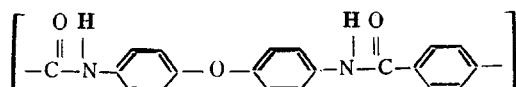
уменьшается и возникает дополнительный рефлекс в области $2\theta = 27^\circ$. Такие изменения коррелируют с наличием экзопереходов на кривых ДСК.

Знание температурного интервала эндопереходов для пленок ПАИ—ПЭА позволяет выбрать температурный режим ориентации (вытяжки) образцов. Вытяжка пленок ПАИ—ПЭА дает возможность на основании данных рентгеновского рассеяния выявить особенности надмолекулярной структуры и в неориентированных пленках сополимера.

На рис. 4 приведены схемы рентгенограмм ориентированных и неориентированных пленок ПАИ и ПАИ : ПЭА = 70 : 30, прогретых до разных температурных точек, соответствующих для ПАИ температуре на кривой ДСК между двумя экзотермическими пиками и температуре после второго пика, для ПАИ—ПЭА — температурам начала, максимума и окончания высокотемпературного эндоперехода.

В отличие от исходных порошков ПАИ и ПАИ—ПЭА с неупорядоченной структурой (рис. 3, кривые 3, 5) на рентгенограммах пленок ПАИ (рис. 4, а) и ПАИ—ПЭА (рис. 4, в), прогретых до 443 и до 413 К соответственно появляются четкие рефлексы с межплоскостными расстояниями $d = 2,2; 0,46$ и $0,34$ нм. При отжиге пленки ПАИ наблюдали увеличение числа рефлексов вследствие проявления кратных отражений (рис. 4, б), что свидетельствует об увеличении упорядоченности и коррелирует с наличием высокотемпературного пика на кривой ДСК. Анализ рентгенограмм вытянутых пленок ПАИ : ПЭА = 70 : 30 (рис. 4, г, д) показал совпадение межплоскостных расстояний для рефлексов В, Е, Д, характеризующих упорядоченность вдоль полимерных цепей, с межплоскостными расстояниями аналогичных рефлексов гомополимера ПАИ, приведенных в работе [7]. Это позволяет сделать вывод о блочном строении сополимерной цепи [8]. Ведущую роль при упаковке в сополимере играют фрагменты ПАИ.

Четкие рефлексы А и Б с $d = 0,46$ и $0,34$ нм в экваториальной области рентгенограмм характеризуют межмолекулярную упаковку цепей в пленках ПАИ—ПЭА, такие же рефлексы наблюдались как для пленок ПАИ, так и для образца ПЭА (рис. 3, кривые 1, 2). Эти результаты позволяют сделать предположение о возможности включения фрагментов ПЭА в упорядоченные области ПАИ и наоборот. Такая возможность определяется строением мономерных звеньев ПАИ и ПЭА, содержащих одинаковый фрагмент



На рентгенограммах вытянутых пленок ПАИ и ПАИ—ПЭА, полученных при параллельном падении рентгеновских лучей на плоскость пленки, наблюдали «стягивание» рефлексов, ответственных за межмолекулярную упаковку цепей, в экваториальную область, что указывает на преимущественную ориентацию цепей в плоскости пленки [7].

Совокупность полученных результатов показывает существенное различие в изменении тепловых и структурных характеристик при нагревании образцов ПАИ—ПЭА в виде пленок и в виде порошков. При нагревании последних наблюдали переход системы в более упорядоченное и равновесное состояние, о чем свидетельствуют данные рентгеновского рассеяния и экзопереходы на кривых ДСК. В случае неориентированных пленок ПАИ—ПЭА наблюдали необратимые эндотермические переходы, что указывает на переход сополимера в более неравновесное состояние при первом сканировании. Наличие протяженных эндотермических переходов в одной области температур также свидетельствует о возможности существования блочного строения сополимеров, так как можно предположить, что эндопереходы соответствуют переходу фрагментов ПЭА в состояние с большей конформационной подвижностью.

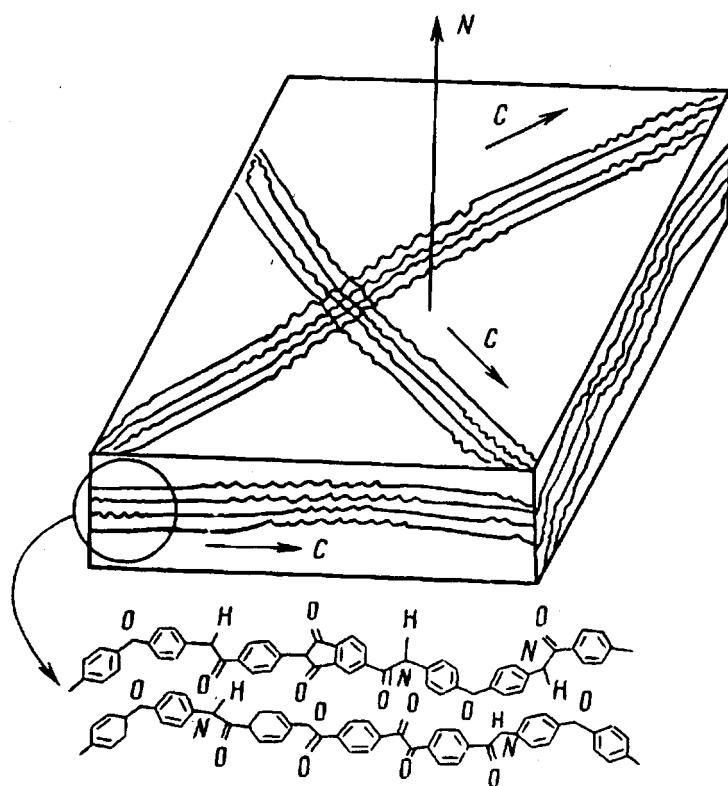


Рис. 5. Схема расположения упорядоченных областей в пленках ПАИ : ПЭА = 70 : 30. Стрелки С показывают направления преимущественной ориентации осей макромолекул в пределах упорядоченных областей относительно нормали N к поверхности пленки. Фрагменты ПАИ изображены прямой линией, ПЭА — волнистой

Таким образом, полученные результаты позволяют предположить вероятную схему расположения упорядоченных областей в пленках ПАИ : ПЭА = 70 : 30, которая отражает блочность цепи сополимера, возможность взаимной конформационной подстройки фрагментов ПЭА и ПАИ в упорядоченных областях, а также преимущественное расположение макроцепей в плоскости пленки (рис. 5).

Хотя данные методов ДСК и термомеханического анализа свидетельствуют об увеличении конформационной подвижности (и, как следствие, пластичности) пленок ПАИ—ПЭА по сравнению с пленками ПАИ, однако небольшие величины теплот эндопереходов показывают необходимость продолжения поисков сополимеров с большей способностью к пластическим деформациям при нагревании, например путем подбора эфиримидов другого химического строения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А.//Полимида — класс термостойких полимеров. Л., 1983. С. 328.
2. Гусинская В. А., Котон М. М., Батракова Т. В., Ромашкова К. А.//Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 18. № 12. С. 2681.
3. Котон М. М., Гусинская В. А., Светличный В. М., Смирнова В. Е., Иванова Т. В.//Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 10. С. 760.
4. Chen S. Z., Heberer P. P., Lien H.-S., Harris F. W.//J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1990. V. 28. № 8. P. 655.
5. Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Михайлова Н. В., Сидорович А. В., Прохорова Л. К.//Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 2. С. 337.

6. Ghosh M.//Appl. Macromol. Phys. 1989. V. 172. P. 165.
7. Баклагина Ю. Г., Сидорович А. В., Урбан И., Пельцбаэр В., Гусинская В. А., Ромашкова К. А., Батракова Т. В.//Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 21. № 1. С. 38.
8. Сидорович А. В., Светличный В. М., Баклагина Ю. Г., Гусинская В. А., Батракова Т. В., Ромашкова К. А., Гойхман М. Я.//Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2597.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
22.11.91

S. V. Lukasov, A. D. Savenkov, Yu. G. Baklagina,
T. V. Batrakova, V. A. Gusinskaya, K. A. Romashkova,
D. N. Asinovskaya, V. V. Kudryavtsev, A. V. Sidorovich

STUDY OF THERMAL TRANSITIONS AND CHANGES
OF SUPERMOLECULAR STRUCTURE IN COPOLYESTERAMIDE
FILMS

Summary

Thermal transitions and changes of the mesomorphic structure in films of polyamidoimide and copolyesteramidoimide with the polyamidoimide : polyesteramide ratio being equal to 70 : 30 and 50 : 50 mol% have been studied by DSC, thermomechanical and X-ray analysis methods. Copolymer films have the higher capacity to thermoplastic strain comparing with those of polyamidoimide. In initial homo- and copolymers samples the ordered structure of the mesomorphic type has been observed being changed in the course of heating. On the base of X-ray studies the scheme of the disposition of ordered structures in copolyesteramidoimide films is proposed.