

УДК 541.64:539.199.542.954

СВЯЗЬ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ С ХИМИЧЕСКИМ СТРОЕНИЕМ ПОЛИАМИДОИМИДОВ

© 1995 г. И. И. Перепечко*, В. А. Данилов*, Т. С. Щербакова**, Л. И. Чудинова **

*Московская государственная академия автомобильного и тракторного машиностроения
105839 Москва, Б. Семеновская, 38

**Научно-производственное объединение "Пластмассы"
111112 Москва, Перовский пр., 35

Поступила в редакцию 04.05.94 г.

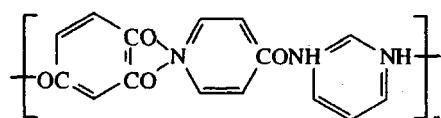
На основе анализа формул химического строения полимерного звена высказано предположение о взаимоупротивных свойствах и надмолекулярной организации трех видов полииамидоимидов различного химического строения. Методом вынужденных резонансных колебаний консольно-закрепленного образца исследованы молекулярная подвижность и релаксационные процессы в этих полимерах. В изученных полииамидоимидах наблюдается четкая корреляция между химическим строением и вязкоупротивными свойствами.

Существует определенная корреляция между химическим строением полимерных цепей и релаксационными процессами, протекающими в полимерах. Кроме того, основной комплекс важнейших физических свойств полимеров определяется молекулярной подвижностью и релаксационными процессами. Таким образом, основные свойства полимеров обусловлены химическим строением полимерной цепи [1, 2].

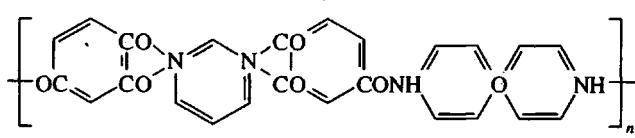
В связи с этим представляло интерес исследовать связь между химическим строением с одной стороны и вязкоупротивными свойствами и молекулярной подвижностью с другой стороны ряда полииамидоимидов (ПАИ), перспективных для применения в криогенной технике [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

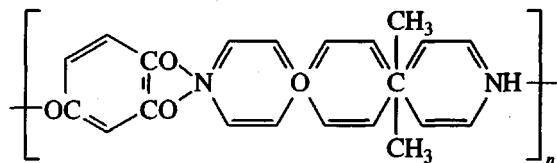
В качестве объектов исследования выбрали ПАИ следующего химического строения:



ПАИ-1



ПАИ-2



ПАИ-3

Образцы готовили методом горячего прессования из порошкообразного полимера, полученного взаимодействием производного trimellитового ангидрида с диаминодифениловым эфиром дифенилолпропана в соответствии с ТУ 2224-286-09201208-93. Инкремент вязкости в расплаве 0.7. $M = (3 - 5) \times 10^4$.

Исследования проводили на акустическом спектрометре [4], использующем метод вынужденных резонансных колебаний консольно-закрепленного образца в интервале 77 - 650 К на частотах порядка 300 - 30 Гц. В процессе эксперимента определяли динамический модуль Юнга E , низкочастотную скорость звука продольных волн c и тангенс угла механических потерь $\tan \delta$. Погрешность определения E , c и $\tan \delta$ составляла соответственно 2, 1 и 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ формул химического строения позволяет высказать определенные предположения о надмолекулярной организации и молекулярной подвижности исследуемых полимеров. Все полимеры имеют громоздкие имидные группы, представляющие жесткую компоненту полимерной цепи. В основной цепи всех полимеров имеются также амидные группы. Различие между химической структурой полимерных звеньев и соответственно

надмолекулярной организации исследуемых полимеров заключается в следующем.

У полимера ПАИ-1 полимерное звено обладает малой гибкостью. Можно ожидать, что при полимеризации таких звеньев полимерная цепь будет жесткой и соответствующий полимер будет характеризоваться относительно малой плотностью пространственной сетки зацеплений. Малая плотность пространственной сетки зацеплений в соответствии с кинетической теорией высокоэластичности должна приводить к малым значениям модуля упругости в высокоэластическом состоянии. В то же время при переходе в стеклообразное состояние редкая пространственная сетка зацеплений не должна препятствовать плотной упаковке полимерных цепей по сравнению с материалом, у которого сетка зацеплений более густая. Тогда более плотная упаковка полимерных цепей должна приводить к более высоким значениям модуля в стеклообразном состоянии. Более плотная упаковка полимерных цепей должна также приводить к повышению температуры стеклования, ограничению подвижности локального некооперативного типа как малых фрагментов полимерной цепи, так и сегментов. В то же время кооперативное сегментальное движение в таких полимерах должно обладать высокой степенью кооперативности.

Химическое строение полимерного звена ПАИ-2 отличается от ПАИ-1 тем, что жесткая компонента в этом материале имеет более громоздкое строение. В то же время в основной цепи ПАИ-2 помимо амидных групп содержится фрагмент $-Ph-O-Ph-$ с относительно высокой "шарнирной" подвижностью, связанной с наличием атома кислорода [5]. Вследствие этого можно предполагать, что такой материал будет обладать более густой пространственной сеткой зацеплений и при переходе в стеклообразное состояние у него будет реализовываться более рыхлая структура по сравнению с ПАИ-1. Это должно привести к увеличению локальной подвижности некоторых фрагментов полимерной цепи, к уменьшению межмолекулярного взаимодействия, следовательно, и к более низкому значению модуля упругости в стеклообразном состоянии, чем у ПАИ-1.

И наконец, отличие строения полимерного звена ПАИ-3 заключается в том, что здесь помимо жесткого имидного компонента имеется несколько элементов цепи, которые обладают подвижностью типа "шарнир" и элемент бисфенола А, метильные группы которого обладают большой подвижностью при самых низких температурах [6]. Можно ожидать, что в этом материале вследствие большой гибкости полимерной цепи пространственная сетка зацеплений будет более густой, чем в полимерах 1 и 2. Это приведет к тому, что в ПАИ-3 упаковка цепей будет наименее плотной, межмолекулярное взаимодействие самое слабое и самые низкие значения модуля в стекло-

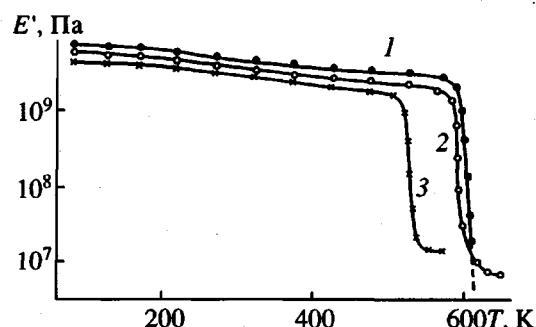


Рис. 1. Температурная зависимость динамического модуля упругости E' : 1 – ПАИ-1, 2 – ПАИ-2, 3 – ПАИ-3.

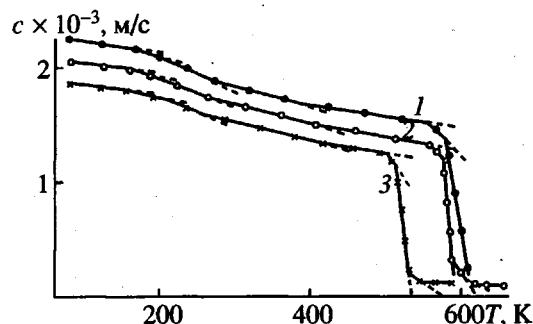


Рис. 2. Температурная зависимость скорости распространения упругих волн c : 1 – ПАИ-1, 2 – ПАИ-2, 3 – ПАИ-3.

образном состоянии по сравнению с ПАИ-1 и ПАИ-2. В то же время в высокоэластическом состоянии вследствие более густой пространственной сетки зацеплений значения модуля ПАИ-3 должны быть выше. Кроме того, менее плотная упаковка полимерных цепей должна приводить к уменьшению температуры стеклования.

Для проверки высказанных предположений проанализируем температурные зависимости динамического модуля Юнга полимеров 1, 2 и 3 (рис. 1). Видно, что наибольшие значения модуля Юнга в стеклообразном состоянии имеет ПАИ-1 (при 80 К $E' = 7$ ГПа). Наименьшее значение модуля Юнга при низких температурах имеет материал ПАИ-3 (при 80 К $E' = 4.4$ ГПа). Величина модуля упругости образца ПАИ-2 занимает промежуточное положение (при 80 К $E' = 5.6$ ГПа). В то же время в высокоэластическом состоянии модуль упругости наибольший у образца ПАИ-3 ($E' = 0.016$ ГПа). Модуль Юнга образца ПАИ-2 в высокоэластическом состоянии составляет 0.009 ГПа, что меньше, чем у ПАИ-3. Для ПАИ-1 многократные попытки провести измерения в области плато высокоэластичности не привели к успеху, так как образец вытекал из зажимов установки. Такое возможно в том случае, если материал обладает очень редкой пространственной сеткой зацеплений.

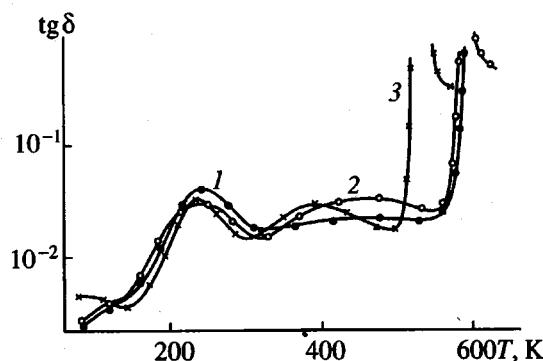


Рис. 3. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь $\text{tg} \delta$: 1 – ПАИ-1, 2 – ПАИ-2, 3 – ПАИ-3.

В связи с тем, что для ПАИ-2 и ПАИ-3 удалось провести измерения модуля в области плато высокозластичности, где динамический модуль приблизительно равен равновесному, определена плотность пространственной сетки зацеплений с использованием известной формулы кинетической теории высокозластичности

$$E_0 = \frac{\rho}{M_c} RT.$$

Для ПАИ-2 $M_c = 2300$, для ПАИ-3 $M_c = 1100$. Плотность пространственной сетки зацеплений образца ПАИ-3 оказывается в ~2 раза больше, чем у образца ПАИ-2, и, по-видимому, наименьшей плотностью обладает сетка зацеплений ПАИ-1. Таким образом, предположения, высказанные при анализе химических формул, подтверждаются экспериментальными результатами.

Используя формулы химического строения исследуемых полиамидоимидов, был проведен расчет коэффициентов упаковки и температур стеклования каждого полимера по методике, предложенной для линейных полимеров [2]. Коэффициент упаковки рассчитывали по формуле

$$K = \frac{\rho N_A \sum \Delta V_i}{M},$$

где ΔV_i – инкремент ван-дер-ваальсовых объемов атомов, входящих в повторяющееся звено полимера; M – ММ повторяющегося звена; ρ – плотность полимера; N_A – число Авогадро. Температуру стеклования оценивали в соответствии с выражением

$$T_c = \frac{\sum \Delta V_i}{\sum a_i \Delta V_i + \sum b_i}.$$

Здесь a_i – константы для каждого вида атомов, характеризующие энергию слабых дисперсионных взаимодействий; b_i – инкремент, характеризующий вклад сильного межмолекулярного взаимодействия в температуру стеклования. Значения a_i и b_i для

каждого атома определяли с помощью статистической обработки экспериментальных данных.

Результаты такого расчета показывают, что наибольший коэффициент упаковки имеет ПАИ-1 ($K = 0.6701$), наименьший – ПАИ-3 ($K = 0.6562$), для ПАИ-2 коэффициент упаковки занимает промежуточное значение ($K = 0.6635$). Проведенные расчеты подтверждают предположения, высказанные при анализе формул химического строения, которые находятся в полном согласии с экспериментальными данными.

Для дальнейшего выяснения механизмов молекулярного движения в образцах ПАИ обратимся к рис. 2, где приведены температурные зависимости скорости упругих волн. Анализ экспериментальных данных показывает, что для всех образцов характерно наличие двух переходов в главной релаксационной области, фиксируемых по изменению температурного коэффициента скорости упругих волн $\Delta c / \Delta T$. Наиболее высокотемпературный переход на зависимости $c = f(T)$ связан со стеклованием и обусловлен сегментальным движением кооперативного типа в наиболее плотно упакованных областях полимера. Переход, расположенный при более низкой температуре, обусловлен сегментальным движением меньшей степени кооперативности в менее плотно упакованных областях полимера [7].

Видно, что наибольшую температуру стеклования имеет ПАИ-1 ($T_c = 586$ К) с наиболее жесткими и наиболее плотно упакованными полимерными цепями. Для ПАИ-2 $T_c = 581$ К. Наименьшую температуру стеклования ($T_c = 515$ К) имеет ПАИ-3 с наиболее гибкими и наименее плотно упакованными полимерными цепями и наиболее плотной пространственной сеткой зацеплений. Таким образом, этот результат также подтверждает предположения, высказанные при анализе химических формул. Расчеты температур стеклования исследуемых ПАИ показали, что полученные значения T_c соответствуют тем предположениям, которые были высказаны при анализе формул химического строения (для ПАИ-1 $T_c = 560$ К, для ПАИ-2 $T_c = 530$ К, для ПАИ-3 $T_c = 500$ К). Некоторое расхождение между значениями T_c , полученными в результате расчета и экспериментальным путем, объясняется тем, что в эксперименте значения T_c определяли по результатам динамических измерений на частоте порядка 300 Гц.

Рассмотрение температурных зависимостей тангенса угла механических потерь $\text{tg} \delta$ (рис. 3) показывает, что для всех образцов в высокотемпературной области наблюдается интенсивный пик механических потерь (α -релаксация), связанный со стеклованием. Большая высота этого пика и сравнительно узкий интервал температур перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние свидетельствует о высокой степени кооперативности движения в области

стеклования. При низких температурах в области 240 - 260 К на зависимости $\text{tg } \delta = f(T)$ для всех образцов ПАИ наблюдается β -пик механических потерь. По-видимому, за β -релаксацию ответственным являются локальные движения небольших фрагментов основной цепи или боковых групп. Это может быть, например, заторможенное вращение фенильных групп, подвижность амидных групп и т.д. [8]. В целом процесс β -релаксации носит мультиплетный характер. На это указывает как форма β -пика, так и наличие нескольких температурных переходов на зависимости $c = f(T)$ (рис. 2) в низкотемпературной области. Интересно, что при дальнейшем понижении температуры механические потери в ПАИ-1 и ПАИ-2 уменьшаются. Однако для ПАИ-3 наблюдается увеличение механических потерь (γ -релаксация). По-видимому, при более низких температурах для ПАИ-3 наблюдается еще один релаксационный процесс, связанный с термоактивационным вращением метильных групп в бисфеноле А.

Между α - и β -релаксационными пиками на зависимости $\text{tg } \delta = f(T)$ наблюдается широкий и размытый пик β^* -релаксации. Для ПАИ-1 с наиболее жесткой полимерной цепью этот β^* -пик выражен очень слабо. Наиболее четко β^* -пик проявляется в ПАИ-3 с наибольшим числом гибких элементов в звене полимерной цепи и наиболее густой пространственной сеткой зацеплений. В работах [9, 10] показано, что β^* -пик механических потерь, расположенный между α - и β -пиками, наблюдается как в линейных, так и в сетчатых аморфных полимерах, и он связан с размежеванием сегментального движения некооперативного типа в наиболее дефектных областях. По-видимому, и для ПАИ этот промежуточный β^* -пик отвечает движениям отдельных сегментов. В пользу этого предположения свидетельствует то, что в ПАИ-1, в котором полимерные цепи упакованы более плотно, движение отдельных сегментов затруднено. Поэтому β^* -пик механических потерь в данном образце выражен очень слабо. В образце, у которого цепи состоят из более громоздких групп и имеют большую подвижность (ПАИ-2), вследствие большего свободного объема движение отдельных сегментов проявляется более четко. И наконец, для ПАИ-3, с полимерной цепью наибольшей гибкости

и наиболее густой пространственной сеткой зацеплений, а следовательно с наиболее дефектной структурой, существуют лучшие условия для проявления сегментального движения некооперативного типа. Это проявляется в виде наиболее четко выраженного β^* -пика механических потерь.

Таким образом, исследованные ПАИ имеют свойства, типичные для аморфных полимеров: двойной переход в области стеклования на зависимости $c = f(T)$, наличие α и β релаксационных максимумов и, по-видимому, наличие β^* -максимума на зависимости $\text{tg } \delta = f(T)$ [11]. Для исследованных ПАИ наблюдается четкая корреляция между химическим строением полимерного звена и вязкоупругим поведением.

Авторы выражают благодарность В.Н. Сизяковой за проведение расчетов коэффициентов упаковки и температур стеклования исследованных полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. М.: Химия, 1978.
2. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
3. Гусинская В.А., Чуранова С.С., Котон М.М., Мовсевич А.Н., Батракова Т.В. // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 8. С. 1819.
4. Перепечко И.И., Данилов В.А. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. "Методика и техника ультразвуковой спектроскопии". Вильнюс, 1984. С. 29.
5. Прокопчук Н.Р., Коржавин Л.Н., Сидорович А.В., Милевская И.С., Баклагина Ю.Г., Котон М.М. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 1. С. 127.
6. Перепечко И.И., Волошинов Е.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 8. С. 616.
7. Перепечко И.И., Старцев О.В. // Акустич. журн. 1976. Т. 22. № 5. С. 749.
8. Никольский О.Г., Аскадский А.А., Салацкин С.Н., Слонимский Г.Л. // Механика композит. материалов. 1983. № 6. С. 963.
9. Кузьмин В.П., Перепечко И.И., Звонкова Е.М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 152.
10. Перепечко И.И., Нижегородов В.В., Натрусов В.И. // Механика композит. материалов. 1986. № 5. С. 776.
11. Новиков И.И., Перепечко И.И., Левин В.П., Проскурин В.Б., Данилов В.А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 6. С. 1365.

The Interrelation between Viscoelastic Properties and Molecular Mobility and the Chemical Structure of Polyamidoimides

I. I. Perepechko*, V. A. Danilov*, T. S. Shcherbakova**, and L. I. Chudinova**

* Moscow State Academy of Automobile and Tractor Engineering
Bol'shaya Semenovskaya 38, Moscow, 105839 Russia

** NPO Plastmassy, Petrov Plastics Institute
Perovskii proezd 35, Moscow, 111112 Russia

Abstract – The structure of the repeat unit may be used to predict viscoelastic properties and supermolecular organization of three different polyamidoimides. Molecular mobility and relaxation processes in these polymers were studied by the method of forced resonant vibrations. A clear correlation between chemical structure and viscoelastic properties was observed.