Высокомолекулярные соединения
Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2004, том 46, № 4, с. 720–724

УДК 541(64+127):539.2

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА САМООРИЕНТАЦИИ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИИМИДОВ

© 2004 г. В. Е. Смирнова, В. И. Алешин, Н. А. Долотова, Л. А. Лайус, В. П. Склизкова, Н. Д. Кожурникова

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 28.11.2002 г.
Принята в печать 19.11.2003 г.

Жесткоцепные полимеры способны к самопроизвольной одноосной молекулярной ориентации без воздействия внешних сил. Этот процесс сопровождает термоциклизацию предварительно вытянутых полиамидокислотных пленок. Изучена кинетика и рассчитаны энергии активации самоориентации.

Полиимиды – термостойкие полимеры с высокими механическими характеристиками [1]. Широкое разнообразие химических структур полимеров этого класса обеспечивает значительные различия в свойствах их макромолекул и физических свойствах материала. Наиболее термостойкие жесткоцепные ПИ, не имеющие в цепи шарнирных атомов, не размягчаются, характеризуются высокими прочностями, модулями Юнга и низкими разрывными удлинениями. Они склонны к самоориентации в процессе термоциклизации форполимерных полиамидокислотных (**ПАК**) пленок, подвергнутых незначительной одноосной низкотемпературной вытяжке. Это облегчает формирование высокоориентированных образцов таких полимеров [2–4]. Интересные результаты получены и на ПИ-пленках из предварительно набухших, а затем вытянутых ПАК-пленок [5].

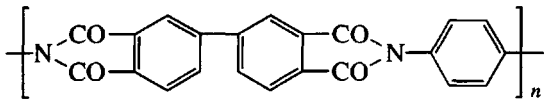
В работах [6–8] процесс самоориентации подробно изучен на образцах ПИ, сополиимидов и ПИ-композиций. Прослежено самопроизвольное, без приложения внешних усилий, удлинение образцов предварительно вытянутых форполимерных пленок в ходе циклизации при специально подобранном режиме термообработки. Молекулярная ориентация данных образцов ПИ оказывается значительно выше, чем ПИ-пленок, вытянутых до такой же степени при высоких температурах. Отношение этих значений молекулярных ориентаций было принято за количественную оценку степени самоориентации.

Задача настоящей работы – исследование кинетики молекулярной самоориентации ПИ, расчет энергии активации, что должно расширить и уточнить предложенный в литературе механизм этого процесса.

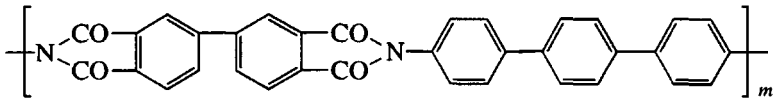
Объектом исследования служил сополиимид диангидрид дифенилтетракарбоновой кислоты (**ДФ**)–*п*-фенилдиамин (**ПФ**) + ДФ–диаминотерфенил (**ТФ**), для которого наблюдали самую высокую способность к самоориентации [7]. Синтез сополимерной ПАК осуществляли по стандартной методике, добавляя сухой ДФ к раствору смесей диаминов ПФ (75%) и ТФ (25%) в ДМФА. Поликонденсация завершалась после перемешива-

E-mail: aleshin@imc.macro.ru (Смирнова Валентина Евгеньевна).

ния раствора в течение 2 ч при комнатной температуре. После проведения термоциклизации получали сополиимид со статистическим распределением фрагментов ДФ-ПФ (n) и ДФ-ТФ (m) [9]:



ДФ-ПФ



ДФ-ТФ

Раствор сополимерной ПАК в ДМФА отливали на стеклянную подложку и высушивали при 60°С в течение 5 ч. Толщина пленок 30–40 мкм, содержание остаточного растворителя 20%. Из заготовок нарезали образцы размером 2 × 100 мм^2 и вытягивали при 70°С на установке типа "утюжок". Степень вытяжки рассчитывали по изменению расстояния между метками, нанесенными на исходный образец. Исходные и вытянутые образцы подвергали термообработке в свободном состоянии до 400°С в режиме ступенчатого подъема температуры с выдержкой на каждой ступени по 15 мин. Величина ступени 50°С. Для оценки усадки в процессе термообработки $\Delta L/L_0 = (L - L_0)/L_0$ измеряли длину образцов до L_0 и после термообработки L на каждой ступени. Основной измеряемой величиной был динамический продольный модуль Юнга E. Его определяли при комнатной температуре на частоте 660 Гц [10]. В работе [8] указывается, что основной причиной увеличения модуля Юнга при термовытяжке ПИ или при термоциклизации предварительно вытянутых пленок ПАК является рост молекулярной ориентации. В работах [8, 11] показано существование прямой пропорциональности между модулем Юнга и степенью молекулярной ориентации, измеренной прямыми методами (ДЛП, ИК-спектроскопия). Основываясь на этих результатах, в данной работе изменение молекулярной ориентации оценивали только по изменению модуля Юнга.

Прежде всего было изучено изменение модуля Юнга и усадки в процессе термоциклизации исходных неориентированных и предварительно вытянутых на 20% сополимерных пленок ПАК (рис. 1). Циклизация исходных пленок сопровождается усадкой и небольшим ростом модуля Юнга. Вытяжка сополимерных пленок ПАК приводит к очень незначительному увеличению модуля. При прогревании выше 150°С эти образцы удлиняются, и их модуль начинает повышаться,

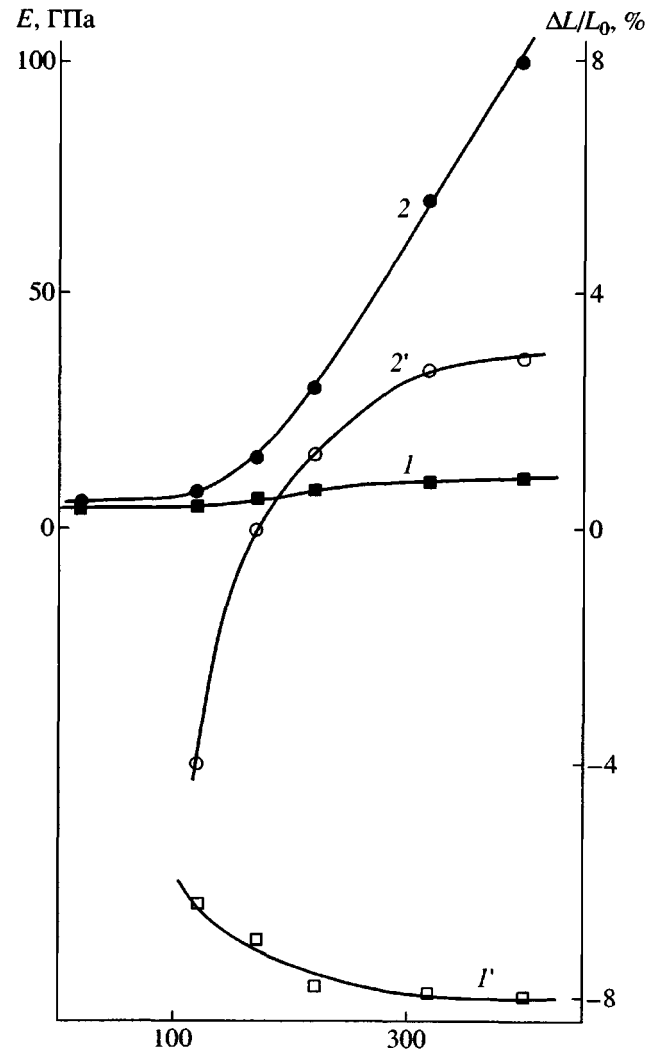


Рис. 1. Изменение модуля Юнга E и усадки $\Delta L/L_0$ исходных (*1*, *1'*) и предварительно вытянутых на 20% пленок ПАК (*2*, *2'*) в процессе термоциклизации.

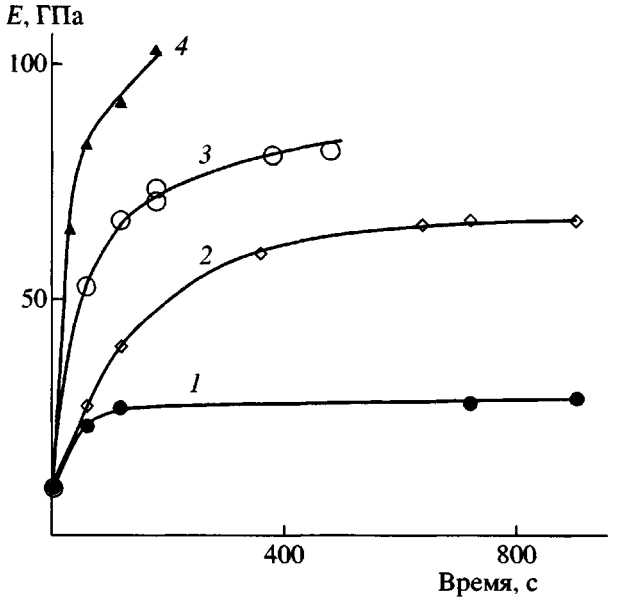


Рис. 2. Изотермы роста модуля Юнга пленок ПАК, предварительно вытянутых на 20%. T = = 200 (*1*), 250 (*2*), 300 (*3*) и 350°C (*4*).

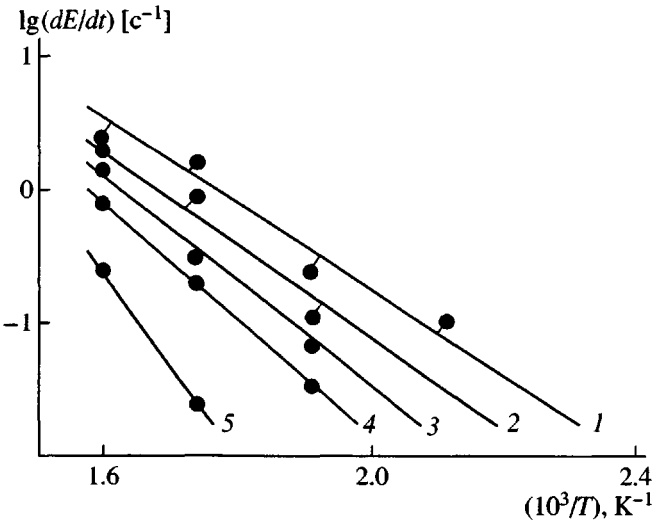


Рис. 3. Зависимости $\lg(dE/dt)$ от $1/T$ для разных уровней самоориентации. E = 25 (*1*), 45 (*2*), 55 (*3*), 65 (*4*) и 80 ГПа (*5*).

что свидетельствует о возрастании молекулярной ориентации в направлении предварительной вытяжки при термообработке от 150 до 400°C. Полученные результаты позволили выбрать данный интервал температур как представляющий наибольший интерес для изучения кинетики процесса самоориентации.

Прогревание до 160°C освобождает образцы от растворителя. Такое состояние было принято за стандартное исходное состояние. Приведенные в исходное состояние образцы подвергали термообработке при постоянных температурах от 200 до 350°C и при этом измеряли изотермы модуля Юнга (рис. 2).

Ход изотерм модуля Юнга очень похож на ход изотерм имидизации жесткоцепных ПИ [12].

С увеличением времени термообработки молекулярная ориентация возрастает, а затем выходит на стационарное значение. С повышением температуры увеличиваются и скорость процесса и предельное значение модуля Юнга.

Эффективную энергию активации U и предэкспоненциальный множитель A рассчитывали обычным образом по уравнению Аррениуса.

На рис. 3 приведены зависимости $\lg(dE/dt)$ от $1/T$ при разных уровнях самоориентации.

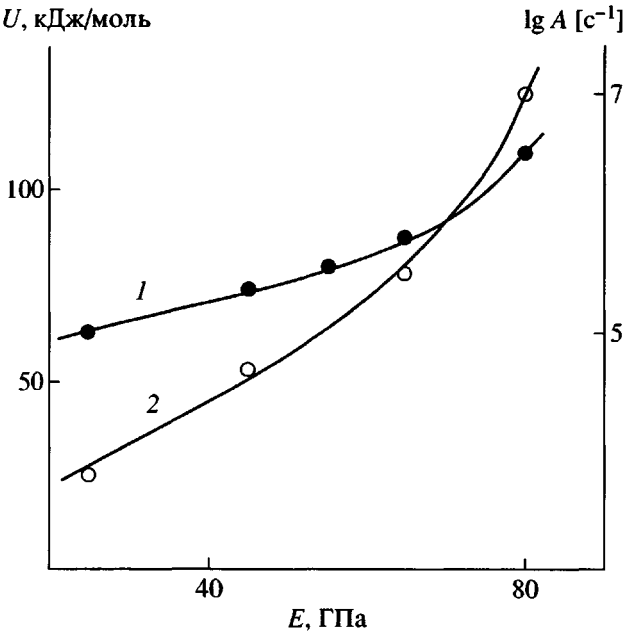


Рис. 4. Рост энергии активации (*1*) и предэкспоненциального множителя (*2*) в процессе самоориентации.

Ход изменения U и $\lg A$ в процессе самоориентации представлен на рис. 4. Как видно, параметры A и U возрастают в процессе самоориентации. Такие же выводы были сделаны при изучении кинетики имидизации в твердой фазе

[12]. Значения эффективной энергии активации повышаются от 60 до 110 кДж/моль. Для процесса имидизации величина U возрастает от 125 до 160 кДж/моль [11].

Полученные результаты указывают на то, что в целом кинетика процесса самоориентации при термообработке одноосно вытянутых сополимерных пленок ПАК подобна кинетике имидизации, однако энергии активации самоориентации значительно ниже.

В литературе в течение многих лет обсуждается вопрос о механизме, вызывающем самоориентацию жесткоцепных полиимидов [2, 13–15]. В цитируемых работах методами ИК-спектроскопии и рентгенографии был изучен процесс упорядочения укладки макромолекул в ходе формирования ПИ-пленок, начиная с растворов форполимеров и кончая завершением процесса термоциклизации. Показано, что зачатки локальной упорядоченности существуют уже в растворах ПАК. При высушивании ПАК-пленок формируются анизотропные доменные ЖК-образования. В этих доменах имеет место укладка макромолекул вдоль осей доменов и отсутствует азимутальный порядок в поперечной укладке. При вытяжке форполимерных пленок происходит кооперативный разворот доменов как целого в направлении вытяжки. При прогревании образцов в области температур имидизации происходит дальнейший спонтанный разворот доменов. Можно предполагать, что причиной такого процесса является изменение химической структуры макромолекул, ведущее к увеличению их жесткости. Переупаковке способствуют локальная пластификация материала водой, выделяющейся в процессе имидизации, и распад сетки водородных связей. При дальнейшем увеличении температуры происходит кристаллизация и связанное с ней улучшение упорядоченности структуры доменов.

На такой механизм процесса самоориентации и указывает подобие кинетик двух различных по своей природе процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А.* Полиимиды – класс термостойких полимеров / Под ред. Бессонова М.И. Л.: Наука, 1983.
2. *Лаврентьев В.К., Сидорович А.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 3.
3. *Kochi M., Uriji T.* // J. Polym. Sci. C. 1987. V. 25. № 11. P. 441.
4. *Kochi M., Yokota R., Izuka T., Mita I.* // J. Polym. Sci. B. 1990. V. 28. № 11. P. 2463.
5. *Masuda A., Kotobuki S., Nakamura S., Oshida A., Kochi M., Yokota M.* // Kobunshi Ronunshu. 1999. V. 56. № 5. P. 282.
6. *Смирнова В.Е., Бессонов М.И., Склизкова В.П.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 328.
7. *Смирнова В.Е., Бессонов М.И., Склизкова В.П., Некрасова Е.М.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 11. С. 2445.
8. *Smirnova V.E., Bessonov M.I.* Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization. Amsterdam: Elsevier, 1989.
9. *Баклагина Ю.Г., Сидорович А.В., Лаврентьев В.К., Кривобоков В.В., Склизкова В.П., Кожурникова Н.Д., Кудрявцев В.В., Лукашова Н.В., Денисов В.М., Смирнова В.Е.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 1107.
10. *Поликарпов Ю.И., Рудаков А.П., Бессонов М.И.* // Завод. лаб. 1967. № 12. С. 1517.
11. *Смирнова В.Е., Бессонов М.И., Михайлова Н.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. С. 340.
12. *Лайус Л.А.* Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1986.
13. *Сидорович А.В., Каллистов О.В., Кудрявцев В.В., Лаврентьев В.К., Светличный В.М., Силинская И.Г., Александрова Е.П., Котон М.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 8. С. 565.
14. *Дьяконова Н.В., Михайлова Н.В., Склизкова В.П., Барановская И.А., Баклагина Ю.Г., Кудрявцев В.В., Сидорович А.В., Эскин В.К., Ко-*

тон М.М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2382.

15. *Hasegawa M., Matono T., Shindo Y., Sugimura T.* // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 7897.

Kinetics of Self-Orientation of Rigid-Chain Polyimides

V. E. Smirnova, V. I. Aleshin, N. A. Dolotova, L. A. Laius, V. P. Sklizkova, and N. D. Kozhurnikova

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract—Rigid-chain polymers are capable of spontaneous uniaxial molecular orientation without any action of external forces. This process accompanies thermal cyclization of prestretched poly(amido acid) films. The kinetics of this process is studied, and the activation energy of self-orientation is estimated.