

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИАМИДОИМИДОВ

Степаненко В.Ю., Чалых А.Е.

ФГБУН ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН

119071 Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

Методом краевых углов смачивания тестовыми жидкостями определены поверхностные энергии, их полярные и дисперсионные составляющие полиамидоимидов (ПАИ) различной молекулярной массы, строения мономерного звена и термической предыстории. Показано, что ПАИ относятся к числу высокоэнергетических полимеров, поверхностная энергия которых изменяется от 35 до 45 мДж/м². В отличие от гибкоцепных полимеров показатель степени в уравнении Мак-Леода равен 2, что связано с плоской ориентацией макромолекулярных цепей в поверхностных слоях.

ВВЕДЕНИЕ

Полиамидоимиды представляют собой высокомолекулярные соединения, мономерные звенья которых состоят из ароматических карбо- и гетероциклов [1, 2]. Они характеризуются высокими термо-, радиационной и химической стойкостью, образуют пленки, волокна, мембраны, покрытия с уникально высокими прочностными, защитными и газоразделительными свойствами. В литературе [3-6] описано их применение в качестве высокотемпературных адгезивов, связующих инженерных пластиков, электропроводящих материалов, защитных покрытий, элементов оптических устройств [7, 8].

ПАИ относятся к термодинамически жесткоцепным полимерам, сегмент Куна которых составляет 18÷20 нм [7]. Температура стеклования ПАИ, характеризующая кинетическую подвижность сегментов, в зависимости от состава и строения радикалов, входящих в структуру мономер-

ных звеньев, колеблется в интервале от 250 до 360 °С [1, 2]. Уникальная особенность ПАИ состоит в том, что для фрагментов макромолекулярных цепей наблюдается достаточно высокая локальная подвижность, связанная с переходами транс-гош конформеров за счет шарнирных колебаний вблизи амидной и карбонильных группировок. Установлено [9], что низкотемпературный γ -переход, связанный с вращениями арильных радикалов в структурах $C_{Ar} - C_{Ar}$; $C_{Ar} - CO - C_{Ar}$ и $C_{Ar} - O - C_{Ar}$ характеризуется энергией активации 40÷60 кДж/моль; β переход ~ 140 кДж/моль; $\alpha \sim 550$ кДж/моль.

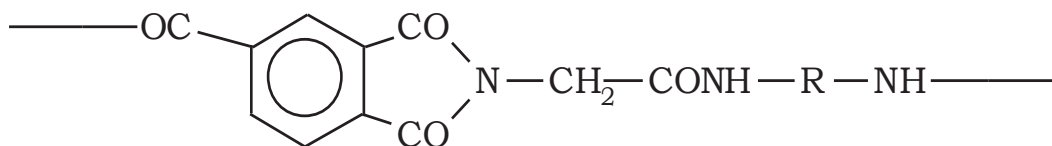
Структурно-морфологические и дифракционные исследования показали [10-12], что кристаллические области ПАИ состоят из строго упорядоченных параллельно расположенных фенильных и гетероцепных групп, а аморфные, размер которых сопоставим с размером 2÷3 мономерных звеньев, характеризуются параллельной укладкой выпрямленных цепей.

В настоящей работе представлены данные, касающиеся энергетических характеристик поверхности ПАИ различной молекулярной массы, строения мономерного звена, термической предыстории.

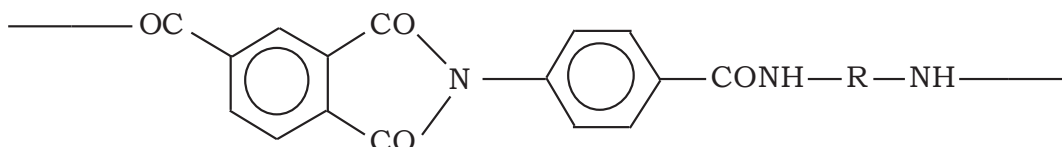
ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были использованы ПАИ, синтезированные методом низкотемпературной поликонденсации дихлорангидридов уксусной (ПАИ–У, рис. 1а) и бензойной (ПАИ–Б, рис. 1б) кислот с ароматическими диаминами (рис. 1в) в растворе *n*-метилпирролидона (ИХВМС УАН г. Киев). Полимеры фракционировали трехкратным переосаждением из *n*-метилпирролидона в этиловый спирт.

(а)



(б)



(в)

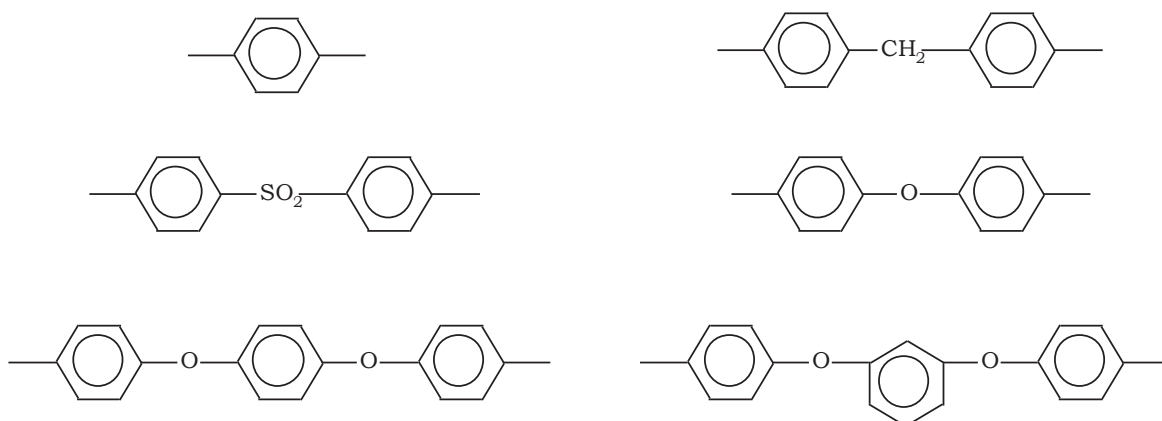


Рис. 1. Структура мономерных звеньев полиамидоимидов. ПАИ-У (а), ПАИ-Б (б), R – ароматический радикал диаминного фрагмента (в).

Образцы для исследований получали в виде пленок толщиной 15÷50 мкм путем нанесения 15 масс% раствора полимеров в диметилформамиде на стеклянную подложку и последующей сушкой в вакууме при температуре ~100 °С в течение 36 часов. Пленки после отделения от подложки подвергали дополнительной термической обработке при температурах 200 °С в течение 6 часов. Остаточное содержание растворителя по данным масс-термического анализа при таком способе приготовления образцов не превышало 1–3 % масс. Характеристики исследованных образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики исследованных ПАИ.

Образец ПАИ	ММ*10 ⁻³	T _g , °C	ρ, г/см ³
ПАИ-У1	24	565	1,397
ПАИ-У2	29	538	1,277
ПАИ-У3	30	505	1,329
ПАИ-У4	35	535	1,362
ПАИ-У5	38	520	1,342
ПАИ-У6	30	493	1,338
ПАИ-Б1	23	593	1,379
ПАИ-Б2	33	491	1,381

Для измерений поверхностной энергии полимеров, ее полярной и дисперсионной составляющих, был использован метод краевого угла смачивания исследуемых поверхностей набором тестовых жидкостей с известными характеристиками γ , γ_D , γ_P (табл. 2) [13]. На исследуемую поверхность полимерного образца, полученного в тех или иных условиях, с помощью микрошприца наносилась капля жидкости объемом от $1,10^{-3}$ до $1,10^{-2}$ см³. Краевые углы смачивания определяли на установке Easy Drop (Германия). Все измерения проводили при комнатной температуре.

Таблица 2. Поверхностная энергия жидкостей (мДж/м²) при 25 °C.

Жидкость	γ	γ_D	γ_P
Вода	72,2	22,0	50,2
Глицерин	64,0	34,0	30,0
Диметилформамид	37,3	32,4	4,9
Трикрезилфосфат	40,7	36,2	4,5
Полипропиленгликоль (ММ=200)	43,5	28,2	15,3
Диiodметан	50,8	48,5	2,3

Данные, полученные методом краевого угла смачивания, обрабатывались с использованием известного уравнения Оуэнса и Вендта [14].

$$1 + \cos\theta = \frac{2(\gamma_D^s)^{1/2}(\gamma_D^{lv})^{1/2}}{\gamma^{lv}} + \frac{2(\gamma_P^s)^{1/2}(\gamma_P^{lv})^{1/2}}{\gamma^{lv}} \quad (1)$$

где γ_D^s , γ_P^s , γ_D^{lv} , γ_P^{lv} – дисперсионные и полярные составляющие свободных поверхностных энергий твердых и жидких фаз соответственно.

Интегральную плотность образцов (ρ) определяли методами гидростатического взвешивания и градиентных колонн. Анализ поверхности ЭО проводили методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа (РМА). В первом случае измерения проводили на приборе XSAM-800 фирмы Kratos (Великобритания) в вакууме порядка 10^{-10} Па. Возбуждение фотоэлектронных спектров осуществляли характеристическим излучением магния ($K_\alpha Mg = 1253,6$ мА). Мощность рентгеновской пушки не превышала 75 Вт. Подзарядку образцов в ходе съемки учитывали по компоненте углерода с энергией связи 285,0 эВ. Для обработки фотоэлектронных спектров применяли стандартный пакет программ DS-800.

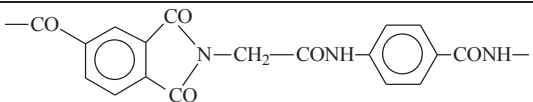
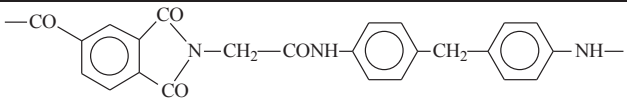
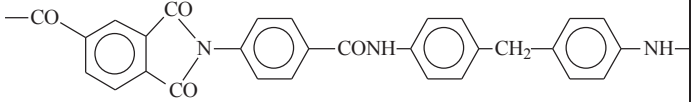
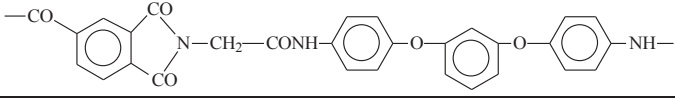
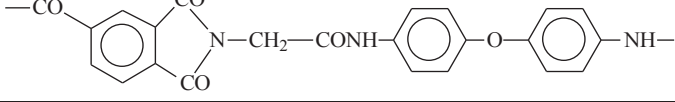
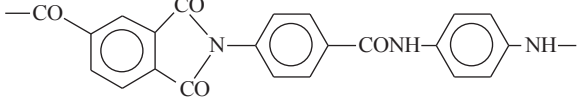
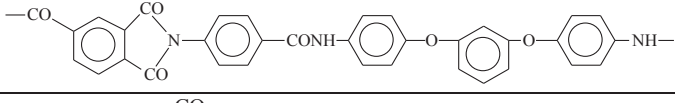
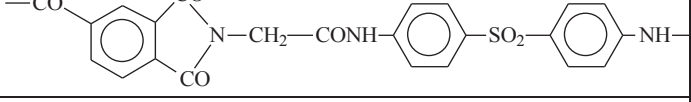
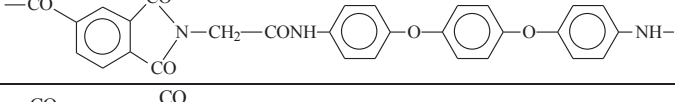
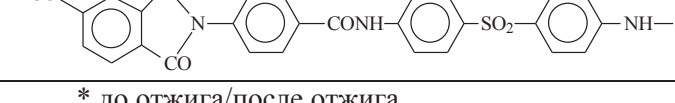
Во-втором, использовали тормозное рентгеновское излучение, возникающее при взаимодействии электронного пучка с поверхностью олигомеров, для определения плотности поверхностного слоя ПАИ ($\rho_{пов}$). Измерения проводили на сканирующем электронном микроскопе, снабженном энергодисперсионным микроанализатором Eumex, при различных ускоряющих напряжениях от 9 до 25 кэВ. Методика препарирования образцов не отличалась от описанной в работе [15]. Для обработки спектров тормозного излучения применяли стандартный пакет программ VinEDS. Количественный анализ проводили по ранее описанной методике [15], используя калибровочные зависимости «интенсивность излучения – плотность» различных полимерных материалов. Погрешность использованной методики определения $\rho \pm 0,01$ г/см³. Измерения проводили в двух режимах – с площади размером 5x5 мкм и в «точке» – локальной области, размер которой соответствует диаметру зоны генерации рентгеновского излучения. В последнем случае измерения проводили в 20-30 произвольно выбранных

точках на поверхности образцов. Результаты использованы для построения функции неоднородности локальной плотности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 3 приведены полученные значения поверхностной энергии, ее полярной и дисперсионной составляющих для различных по структуре и составу мономерных звеньев ПАИ. Для сравнения в табл. 4 представлены данные по критическому поверхностному натяжению, определенному по методике Зисмана (рис. 2).

Таблица 3. Поверхностная энергия ПАИ различного строения.

Мономерное звено	γ	γ_D	γ_P
	42,7/45,9*	34,6/37,5	8,1/8,4
	35,8/39,7	28,1/31,3	7,7/8,0
	39,0/45,8	29,5/36,0	9,5/9,8
	38,6/41,7	28,0/31,4	10,6/9,8
	38,4/42,6	27,7/32,6	10,7/10,0
	34,7/38,9	20,3/28,4	14,4/10,5
	37,0/39,2	28,2/30,0	8,8/9,2
	37,6/42,5	28,3/32,7	9,3/9,8
	37,4/39,7	27,9/30,2	9,5/9,5
	38,2/40,5	29,2/31,0	9,0/9,5

* до отжига/после отжига

Таблица 4. Критическое поверхностное натяжение ПАИ

Образец	γ	$\gamma_{кр}$
ПАИ-У1	42,7	41,0
ПАИ-У3	38,6	38,0
ПАИ-У5	38,6	36,0
ПАИ-Б1	34,7	33,0
ПАИ-Б3	37,0	40,0

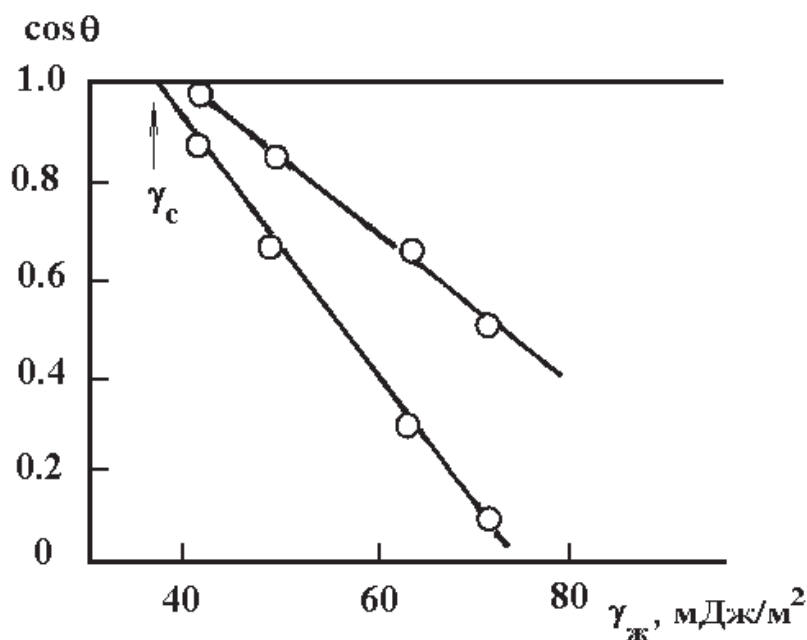


Рис. 2. Зависимость $\cos\theta$ от поверхностного натяжения жидкостей.

Можно видеть, что эту группу полимеров можно отнести к высокоэнергетическим субстратам, таким как поликапролактам ($\gamma \cong 41,4$ мДж/м²), полиакрилонитрил ($\gamma \cong 60$ мДж/м²), фенол-резорциновый адгезив ($\gamma \cong 52$ мДж/м²) и т.д. [13]. Изменение в составе и структуре диаминного фрагмента повторяющегося звена макромолекул ПАИ, введение гибких развязок $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{SO}_2-$ незначительно сказывается на значениях поверхностной энергии и полярности полиамидоимидов.

Аналогичная ситуация ранее [9] наблюдалась для другого жесткоцепного полимера – полинафтоиленбензимидазола и его сополимеров (ПГА). Введение в цепь жестких *p*-бензамидных звеньев, стержнеобразных фрагментов дифенила сказывается на прочностных и деформационных свой-

ствах соответствующих ПАИ [1, 2], однако изменение их поверхностной энергии и ее полярной составляющей не превышает 5-10 %.

Только для двух химических структур мономерных звеньев, содержащих солевую форму сульфогруппы $\text{SO}_3^- \cdot \text{HNR}_3^+$, и развязку CH_2 , характерно значительное превышение величин поверхностного натяжения по сравнению со средним значением. Интересно отметить, что в первом случае это превышение связано с высокой полярной составляющей функциональных групп, а во втором – с плотностью упаковки поверхностных сегментов. Действительно, данные РФЭС подтверждают наличие в поверхностном слое фрагмента $\text{SO}_3^- \cdot \text{HNR}_3^+$ (в количестве 0,8–1,6 % ат.), а данные рентгеноструктурного анализа ПАИ указывают на наличие в объеме и на поверхности полимера более упорядоченной мезоморфной фазы [9].

Принципиально иное воздействие на поверхностные свойства в жесткоцепных полимерах оказывает их термический отжиг и природа контактирующей поверхности. Если в гибкоцепных полимерах термический отжиг приводил к изменению полярной и дисперсионной составляющей компонент [16], то в случае ПАИ термический отжиг, изменение природы контактирующей поверхности (стекло, воздух), обработка их поверхности органическими растворителями различной полярности не приводят к существенному изменению γ , γ_D , γ_P .

Основной вклад в изменение поверхностных характеристик этих полимеров вносит изменение плотности ПАИ, которое находит свое отражение главным образом в изменении дисперсионной составляющей полимеров. Зависимости γ , γ_D , γ_P от плотности приведены на рис. 3. Эти результаты позволяют нам предполагать, что поверхностная активность всех групп, входящих в состав мономерного звена постоянна. Это, в свою оче-

редь, связано с тем, что все группы мономерных звеньев входят в состав поверхностного слоя. Эти выводы подтверждены данными РФЭС [9].

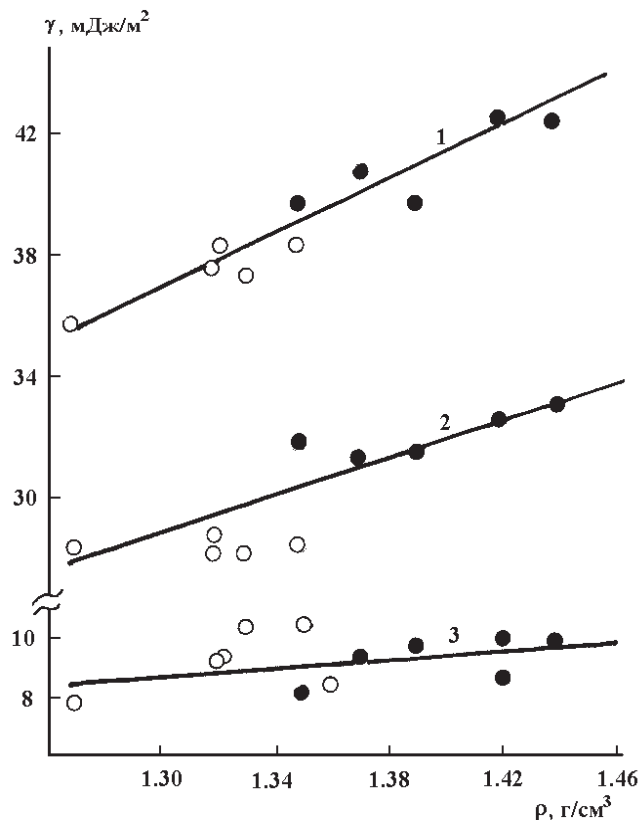


Рис. 3. Поверхностная энергия, ее дисперсионная и полярная составляющие от плотности ПАИ. о - до отжига; • - после отжига при 250 °С.

Второй особенностью поведения жесткоцепных полимеров является их отклонение от закона Мак Леода $\gamma = \gamma_0 \rho^n$, где γ_0 , n положительные константы, не зависящие от температуры (рис. 3). Если для большинства гибкоцепных полимеров $n \approx 4$ (табл. 3), то для исследованных ПАИ $n \approx 2$. Этот результат мы связываем с меньшей подвижностью фрагментов макромолекулярных цепей и, как следствие, с меньшей лабильностью к насыщению поверхностных слоев свободным объемом.

Таблица 3. Показатели степени в уравнении Мак-Леода.

Полимер	n	Литература
Полиамидоимид	2,3	Наши результаты
Полиметилметакрилат	4,2	[17]
Поли-н-бутилметакрилат	4,2	[17]
Полистирол	4,4	[17]
Поливинилацетат	3,4	[17]
Эпоксидный олигомер	3,8	[9]
Полигетероарилен	2,0	[9]

Таким образом, можно предположить, что лишенные возможности трансляционного движения сегментов и макромолекул в целом, ПАИ минимизируют свою поверхностную энергию, вероятно, за счет самоорганизации упаковки поверхностных слоев при сохранении вытянутой конформации цепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бюллер К.-У.* Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Мир, 1984.
2. *Михайлин Ю.А.* Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006.
3. *Педосенко А.В.* Дисс ... канд. хим. наук. ИХВС. Киев: 1989. 140 с.
4. *Hergenrother P.M.* // In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Ed. by Korshwitz J.I., New-York. Wiley. 1985. V.7. P.639.
5. *Adams W.W., Eby R.K., McLemore D.* // The Materials Science and Engineering of Rigid-Rod Polymers; Pittsburg: Materials Research Society. 1989.
6. *Reinhardt B.A.* // TRIP. 1993. V.1. №1. P.4.
7. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы Л.: Наука, 1986.
8. Полимерные смеси, Д.Р. Пол и К.Б. Бакнел ред. Т. 1. СПб: изд-во НОТ, 2009.
9. *Степаненко В.Ю.* Дисс... канд. хим. наук. ИФХ РАН. М.: 1999.
10. *Джейл Ф.Х.* Полимерные монокристаллы М.: Химия. 1968. 552 с.
11. Жидкокристаллический порядок в полимерах. А Блюмштейн ред. М.: Мир. 1981. 352 с.
12. *Guinier A., Fournet G.* Small-angle scattering of X-rays. New York. Wiley. 1955. V.1. 100 p.

13. *Kinloch A.J.* Adhesion and Adhesives Science and Technology London - New York: Chapman and Hall, 1987, 441 p.
14. *Owens D.K., Wendt R.C.* // J. Appl. Polymer Sci. 1969. V.13. P.1740.
15. *Чалых А.Е., Алиев А.Д., Рубцов А.Е.* Электронно-зондовый микроанализ в исследовании полимеров. М.: Наука, 1990.
16. *Бу С.* В сб. Смеси полимеров. Пол Д. и Ньюмен С. ред. Т. 1. М.: Мир. 1981. С. 282-336.
17. *Wu S.*//J. Phys. Chem. 1970. V.74. P.632/