

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

1968

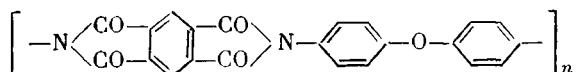
№ 6

УДК 678.675:678.01:(53+54)

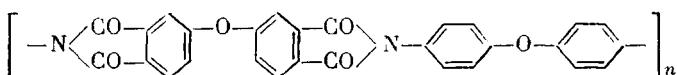
ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЯГЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ
ПОЛИАРИМИДОВ И СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ
ПРЕВРАЩЕНИЙ, ВОЗНИКАЮЩИХ В НИХ ПРИ НАГРЕВЕ

A. B. Сидорович, Е. В. Кувшинский

В последние годы значительное развитие получили работы по синтезу различных представителей нового класса циклоцепенных полимеров — полиаримидов. Обладая одинаково высокой теплостойкостью, они могут сильно отличаться по механическим свойствам. Так, поли[N,N'(p,p'-оксидафенилен)пиромеллитимид] (ПМ)



остается твердым вплоть до 400° . При этой температуре его модуль нормальной упругости $E \sim 10\,000 \text{ кГ/см}^2$; удлинение при разрыве 150—200%. Напротив, поли[N,N'(p,p'-оксидафенилен)m,m'-оксидафениленимида] (ДФО)

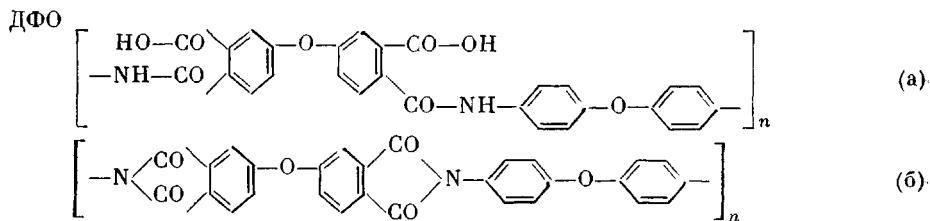


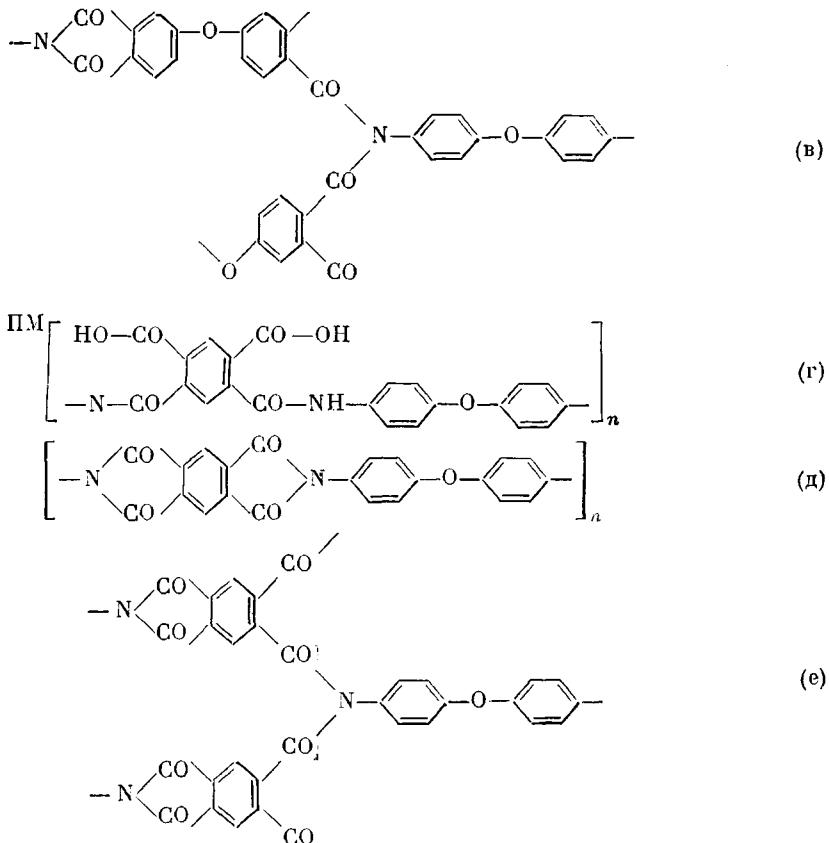
обладает четко выраженной точкой размягчения и при $\theta > 270^\circ$ находится в высокоэластическом состоянии $E \sim 10 \text{ кГ/см}^2$.

При повышенных температурах у полиаримидов наблюдаются структурно-химические изменения, отражающиеся на механических свойствах этих веществ. Природа этих процессов далеко не ясна. С целью уяснения изменений в фазово-агрегатном состоянии имидов нами были изучены дилатометрическим, термомеханическим, термографическим и рентгенографическим методами оба вышеуказанных продукта.

Как известно, полиаримиды получаются в две стадии. На первой стадии получают полиамидокислоты. Вторая — имидизация, связанная с термообработкой при 150 — 400° , переводят поликислоты в полимиды.

Ниже приведено химическое строение объектов исследования, где (а), (г) — исходные полиамидокислотные формы: (б), (в), (д), (е) — конечные полимидные формы. ДФО отличается от ПМ наличием в диангидридной компоненте двух бензольных колец, соединенных через кислород





Все исследованные продукты в исходном состоянии являлись полиамидокислотами. Это были пленки толщиной 0,05–0,1 м.м., полученные испарением диметилформамидных растворов диаминодифенилового эфира и эквимолярных количеств соответствующих дигидридов (оксицифенилтетракарбонового — в случае ДФО и циромеллитового — в случае ПМ).

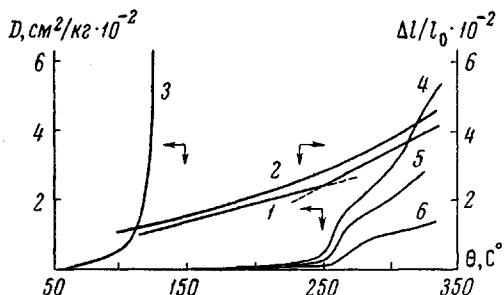


Рис. 1. Кривые линейного теплового расширения ДФО:

1 — непосредственно после имидизации (прогрев при 290° 30 мин.); 2 — тот же образец после 15 циклов нагревания — охлаждение от 20 до 350°. Температурная зависимость податливости D ($\sigma = 3 \text{ кг}/\text{см}^2$); 3 — исходная полиамидокислота; 4 — полиимид (после однократного прогрева при 290° 30 мин.); 5 — после 10 циклов нагревание — охлаждение от 20 до 350°; 6 — то же, что и 3, но после 15 циклов нагревание — охлаждение

Дилатометрические измерения проводили на свободно висящих образцах. При снятии термомеханической кривой к образцам подвешивали небольшой грузик P . Программатор обеспечивал подъем температуры со скоростью 2 град/мин. Изменение размеров Δl образцов регистрировали с помощью катетометра. Из дилатометрических измерений определяли кривую линейного теплового расширения. По термомеханическим кривым рассчитывали кривые податливости

$$D = \frac{1}{\sigma} \frac{\Delta l}{l_0} \quad (\sigma = \frac{P}{S}) \quad \text{— напряжение}$$

на истинное сечение S образца) являющейся количественной характеристикой температурной зависимости деформируемости полимеров [1]. Термографическое изучение проводилось по обычной схеме ДТА [2]. В блок, нагреваемый с постоянной скоростью 5 град/мин, помешали две капсулы: одна с исследуемым веществом в виде кусочков пленки, другая — с эталонным веществом (Al_2O_3) в порошке. В капсулах помешали спай дифференциальной термопары. Двухкоординатный самописец регистрировал разность температур капсул как функцию температуры блока.

На рис. 1 приведены кривые 1, 2 линейного теплового расширения для ДФО. У образца, приготовленного из пленки, предварительно прогретой при 290° в течение 30 мин., наблюдается четкий излом (кривая 1). Излом соответствует достижению температуры размягчения (стеклования) имида ДФО $\theta_p = 250^\circ$. У этого же образца, подвернутого многократному (15 раз) нагреванию до 350° и охлаждению до 20° , кривая расширения плавная (кривая 2). На месте излома располагается участок плавного изгиба кривой. Такие изменения дилатационной кривой характерны для пространственных полимеров, у которых прогрев приводит к увеличению густоты спшивки [3]. О том, что при прогреве ДФО происходит постепенное его «зашивание», свидетельствуют и термомеханические измерения. Кривая 3 на рис. 1 воспроизводит изменение податливости полиамидокислоты. Температура ее размягчения (оцененная по началу крутой ветви кривой) 115° . После имидизации температура размягчения ДФО возрастает. Соответственно для образца, однократно прогретого при 290° 30 мин. (кривая 4), перегиб на кривых смещен уже на 150° вправо: размягчение наступает при $\theta_p = 250^\circ$; кривая 5 для того же образца, но уже после 10 циклов нагревания и охлаждения (в пределах $20-350^\circ$); кривая 6 после 15 циклов нагревания и охлаждения.

Из кривых 3, 5, 6 следует, что уже после первой термической обработки θ_p достигает своего предела, и дальнейшая термообработка мало скаживается на тепловом расширении. В то же время податливость его в высокоэластическом состоянии продолжает падать. Если первый эффект связан с завершением имидизации, то последний может быть обусловлен процессом, связанным с сравнительно небольшим увеличением числа попечных связей — процессом явно вторичным. Предполагается, что спшивание полиимидов происходит вследствие переимидизации: разрыва имидных циклов и возникновения радикалов в одной молекуле и соединения их с радикалами, принадлежащими уже к соседним макромолекулам (рис. 1, *e*, *e'*) [4].

Рентгенографическое изучение показало, что ДФО — полимер аморфный в исходном состоянии и остается таковым после многократных циклов нагревание — охлаждение. Таким образом, все опытные данные говорят о том, что ДФО в полиимидной форме является аморфным пространственным «сшитым» полимером $\theta_p = 250^\circ$. При многократном прогреве его до $300-350^\circ$ густота спшивки постепенно увеличивается, но тем не менее остается небольшой: модуль упругости в высокоэластическом состоянии E не выходит из пределов $E \leq 100 \text{ кГ/см}^2$.

В противоположность резинам [5] на температурных зависимостях податливости ДФО (рис. 2) отсутствуют участки неизменной или падающей с повышением температуры податливости. Податливость все время нарастает. Такую особенность можно объяснить лишь допустив, что у ДФО спшивки лабильны (при $\theta > 250^\circ$).

На рис. 2, *a* приведены термомеханические кривые ПМ, снятые при напряжении $\sigma = 3 \text{ кГ/см}^2$ (таком же, что и для ДФО). Кривая 1 характеризует нагревание исходного образца, т. е. полиамидокислоты. Первый участок (до 125°) отражает тепловое расширение. В области $125-220^\circ$ наблюдается значительное сокращение пленки (на 5%). При более высоких температурах пленка снова начинает удлиняться. Удлинение достигает 1,5–2% на 100° . Оно в точности соответствует тепловому расширению образца. Таким образом, в отличие от ДФО у ПМ не наблюдалось размягчения как такового. Участки термомеханической кривой, расположенные ниже 125° и выше 220° , отражают одно тепловое расширение. В промежуточной области наблюдается сокращение образца. Оно может быть обусловлено различными причинами, в том числе процессами поликонденсации (имидизации), структурирования (переимидизации) и кристаллизации.

Ряд авторов [6] показывает, что имидизация ПМ интенсивно идет именно при $125-220^\circ$. Тогда кривую 1 на рис. 2, *a* можно интерпретиро-

вать следующим образом. При нагревании полиамидокислоты ПМ со скоростью 2 град/мин при достижении 125° начинается имидизация. Одновременно, видимо, идет и переимидизация (структурообразование). В ПМ в отли-

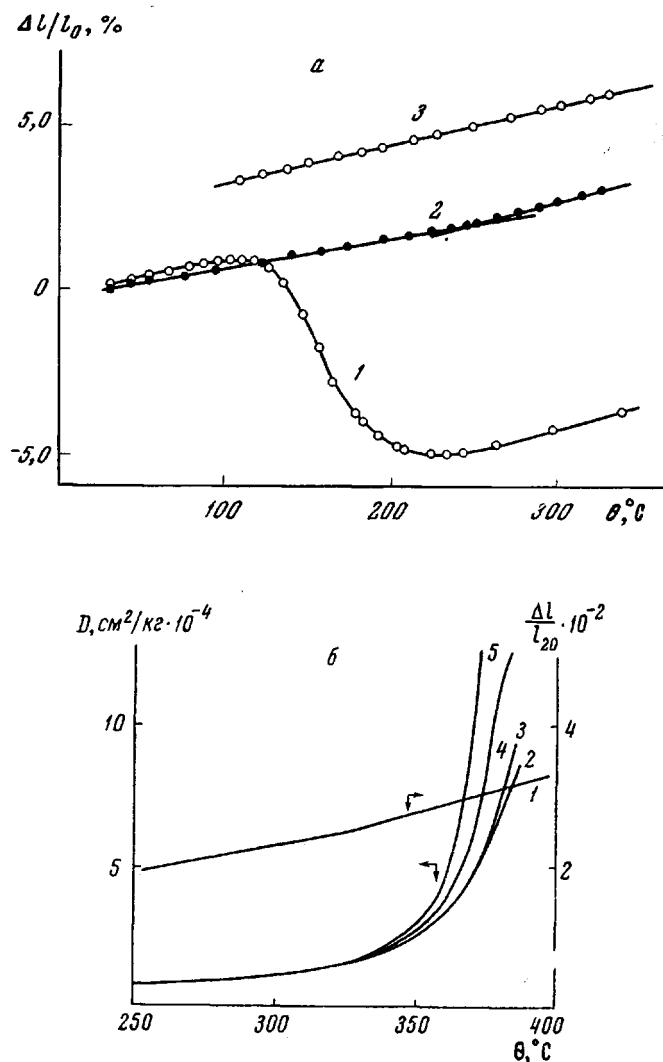


Рис. 2. а — Термомеханические кривые ПМ ($\sigma = 3 \text{ кГ/см}^2$):
 1 — полиамидокислота (первичное нагревание); 2 — повторное нагревание того же образца от 20 до 350°; 3 — после 5 циклов нагревания — охлаждение от 20 до 350°
 б — Температурные зависимости податливости D при различных растягивающих напряжениях σ :
 2 — 50; 3 — 75; 4 — 100; 5 — 150 кГ/см^2 ; 1 — кривая линейного теплового расширения

чие от ДФО эти процессы происходят настолько быстро и так глубоко, что наблюдать процесс размягчения полиамидокислоты не удается. После завершения этих двух процессов при достижении 220° мы имеем дело уже с весьма жестким полимером.

Сшивка ПМ должна менять свойства полимера более радикально, чем ДФО. Действительно, если структурирование ПМ обусловлено теми же факторами, что и у ДФО, то при одной и той же объемной концентрации

поперечных шивок, вследствие отсутствия кислорода в диангидридной компоненте ПМ, его цепь будет более жесткой, т. е. более заторможенной и менее подвижной. Справедливость этого вывода иллюстрируют кривые 2 и 3. Кривая 2 получена при повторном нагревании того же образца, на котором наблюдалась кривая 1, а кривая 3 после 5 циклов нагревание — охлаждение от 20 до 350°. Кривая 2 состоит из двух прямолинейных участков с изломом при 250°, отвечающим, видимо, температуре стеклования имида ПМ. На кривой 3 излома вообще нет: продолжающееся спшивание при повторных нагреваниях полностью устраняет проявление «жидкостных» высокомодульных свойств полимера, модуль упругости у него остается большим $E \geq 10^4 \text{ кГ/см}^2$. Удлинение образца при нагревании не превосходит 2% на 100°. Оно обусловлено одним тепловым расширением. Таким образом, при малых напряжениях размягчения ПМ уже обнаружить невозможно.

Были проведены термомеханические измерения при значительно более высоких напряжениях растяжения. На рис. 2, б приведены кривые подат-

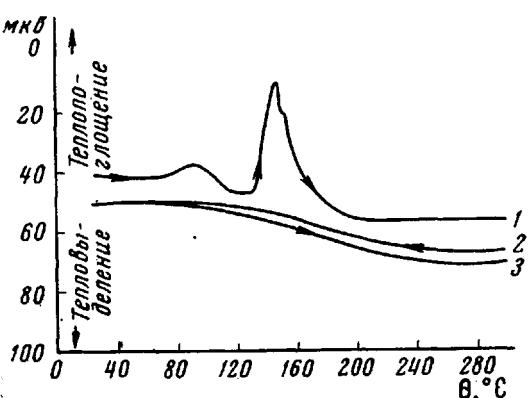


Рис. 3. Термограммы ПМ: 1 — полиамидокислоты; 2, 3 — полиимид, нагревание и охлаждение

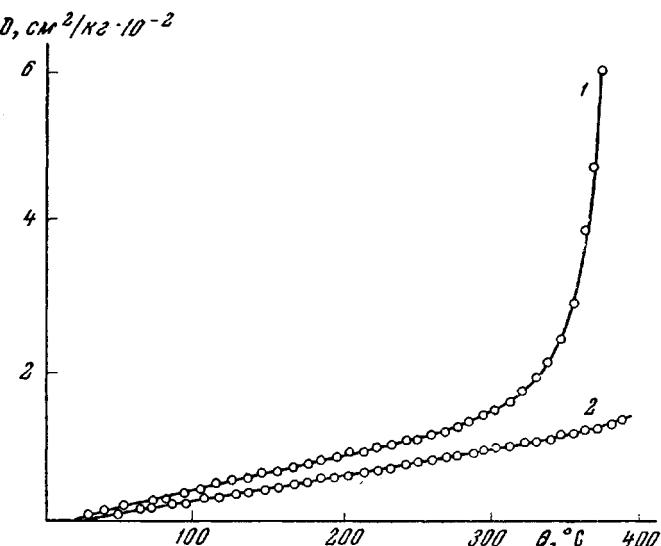


Рис. 4. Термомеханические кривые полиимida ПМ: 1 — исходная пленка; 2 — пленка после прогрева при 250° в течение 2000 час.

ливости образцов имида ПМ при растягивающих напряжениях $\sigma = 50, 75, 100, 150 \text{ кГ/см}^2$ *. Из них видно (кривая 2), что при больших напряжениях обнаруживается размягчение при температурах выше 350° (но не при температурах 250° или ниже ее, как можно было ожидать из данных, при-

* Имидизацию образцов проводили прогревом при 400° в течение 30 мин.

веденных нами выше). Это можно истолковать, как указание на то, что размягчение, наблюденное при высоких напряжениях, не связано с переходом ПМ в высокоэластическое состояние, а обусловлено другими причинами, например плавлением кристаллической части полимера. Оно происходит всегда выше температуры стеклования [7]. С другой стороны, может проявляться высокотемпературная лабильность поперечных связей, образовавшихся при имидизации.

Для решения этой дилеммы были проведены термографические измерения ПМ. На рис. 3 приведена термограмма амидокислоты (кривая 1), видно, что в интервале 80—110° происходит поглощение тепла (невысокий «горб»), связанное с удалением остатков растворителя. При 145° наблюдается пик, связанный с теплопоглощением (!), обусловленный удалением воды при имидизации ПМ. У образца, прогретого при 400° в течение 30 мин., этих эффектов уже нет. Нагревание (кривая 2) и охлаждение (кривая 3) характеризуются монотонными кривыми. Рентгенографическое изучение также указывает на неизменность фазового состояния ПМ. Дебаеграммы непрогревавшихся (полиамидокислотная форма) и прогревавшихся (полиимидокислотная форма) образцов фиксируют их аморфное строение. Из этого можно сделать вывод, что в ПМ выше 350° могут осуществляться лишь процессы, характерные для аморфных полимеров, такие как проявление лабильности сетки и связанное с ним повышение податливости.

На рис. 4 приведены термомеханические кривые пленок ПМ, прогревавшихся 1 час при 400° (кривая 1) и дополнительного прогрева при 250° в течение 2000 час. (кривая 2). В процессе прогрева при 250° полимер делялся более жестким вследствие сшивки макромолекул. Таким образом, наблюдаются те же явления, что и у ДФО.

В наших опытах кристаллизация ПМ явно не имела места (или по крайней мере она была настолько незначительна, что не обнаруживалась рентгенографическим и термографическим методами). Эти наблюдения никак не отвергают возможности получения ПМ в кристаллическом состоянии [8]. Условия кристаллизации ПМ еще далеко не ясны.

Выводы

1. Показано, что ДФО является аморфным полимером с температурой размягчения 250°. Структурирование поли[N,N'(p,p'-оксидифенилен)*m*,*m'*-оксидифениленимида] (ДФО) не приводит к его полному отвердеванию. Вследствие этого ДФО даже после многократного нагревания — охлаждение достаточно четко обнаруживает переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Поперечные сшивки в ДФО являются достаточно лабильными при $\theta > 250^\circ$.

2. Показано, что у полиимида [N,N'(p,p'-оксидифенилен)пиромеллитимид] (ПМ) температура стеклования равна 250°. У термообработанного ПМ тепловое размягчение маскируется большей его жесткостью в высокоэластическом состоянии. В результате этого ПМ остается достаточно твердым вплоть до 350°. Выше этой температуры наблюдается возникновение деформаций, связанных с лабилизацией имидной сетки. У ПМ, как и у ДФО при длительном прогреве при $\theta = 250\text{--}350^\circ$, структурирование постепенно нарастает.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
24 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., 3, 1698, 1961; Заводск. лаб., 25, 1124, 1959.
2. А. В. Сидорович, Тезисы XVI конференции по высокомолекулярным соединениям, Рига, 1966.

3. K. Ueberreiter, G. Kanig, J. Chem. Phys., 18, 399, 1950; И. А. Майгельдинов, Тр. VII конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 196; С. К. Захаров, Е. В. Кувшинский, Переработка пластических масс, изд-во «Химия», 1966, стр. 283.
 4. А. Г. Болдырев, Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Е. В. Кувшинский, А. П. Рудаков, Ф. С. Флоринский, Докл. АН СССР, 163, 1143, 1965.
 5. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Тезисы докладов VII (1960) и VIII (1961) научных конференций Ин-та высокомолекулярных соединений АН СССР, Ленинград.
 6. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Е. И. Покровский, Е. Ф. Федорова, Докл. АН СССР, 161, 617, 1965.
 7. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., 2, 778, 1960.
 8. C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abgral, C. E. Berg, W. M. Edwards, K. L. Oliver, J. Polymer Sci., A3, 1373, 1965.
-

STUDY OF SOFTENING OF SOME POLYARIMIDES AND STRUCTURAL-CHEMICAL CHANGES DUE TO THEIR HEATING

A. V. Sidorovich, E. V. Kuvshinskii

Summary

Phase-aggregate state of polyarimides based on diaminodiphenyl ether and hydroxydiphenyl anhydride (DPA) or pyromellite anhydride (PM) are studied by dilatometric, thermomechanical, thermographic and X-ray methods at 20—400° C. The samples are films of 100 μ thick. The initial state is polyamidoacidic state of the samples, imidization is achieved by cyclic heating to 400° C. DPH is amorphous as in polyamidoacidic as in imide forms. Its heating is accompanied by structural-chemical transformations resulting in lower compliance due to structuration. Crosslinks in DPH are unstable. Structural-chemical transformations similar to ones in DPH but much faster and deeper also occur in PM. The difference in thermomechanical behavior of DPH and PM is attributed to different volume concentration of crosslinks and higher rigidity of PM molecules.
