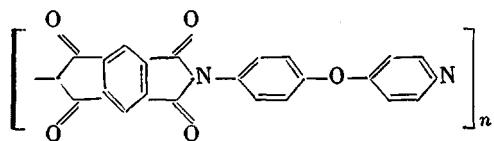


УДК 678.67:620:183

**СТРУКТУРА ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДА И ЕЕ ВЛИЯНИЕ  
НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

*Е. Г. Лурье, Л. Г. Казарян, Э. Л. Участкина,  
В. В. Коврига, К. Н. Власова, М. Л. Доброхотова,  
Л. Н. Емельянова*

В последнее время значительный теоретический и практический интерес вызывают полиимиды — новый класс термостойких полимеров. Среди множества синтезированных полиимидов весьма ценными свойствами обладает полимер, получаемый на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира (ПМ), имеющий следующее химическое строение:



Этот полимер наиболее полно описан в литературе. В то же время сведений о структуре ПМ имеется сравнительно мало и в ряде случаев эти данные противоречивы.

В данной работе мы попытались уточнить вопрос о фазовом состоянии полимера ПМ, а также рассмотреть, как влияет изменение этого состояния на некоторые свойства.

**О кристаллизации полиимида ПМ.** О фазовом состоянии полиимида ПМ в литературе имеются противоречивые данные. В работах [1, 2] указывается, что ПМ может быть только в аморфном состоянии. Авторы работы [3] не обнаружили признаков кристалличности, но не отвергают полностью возможность кристаллизации этого полимера. Первые указания на способность ПМ кристаллизоваться появились в работе [4], однако никаких сведений о структуре в этой работе не приводится. Некоторые рентгенографические данные о структуре ПМ приведены в работе [5]. К сожалению, в этой работе была исследована пленка с очень малой степенью кристалличности (около 13%), что не позволило авторам получить количественные данные о структуре этого материала.

Нами были исследованы пленки разной толщины от 13 до 130 мк. Структуру пленок определяли рентгенографическим методом с фотографической регистрацией на плоскую кассету (медное излучение, никелевый фильтр). Плотность пленок определяли методом градиентных труб.

Изотропная кристаллическая пленка характеризуется следующими запечатлениями межплоскостных расстояний:

<i>hkl</i>	002	004	102	010	210
<i>d</i> ± 0,05	16,2	8,1	6,0	4,05	3,40

Данные по плотности пленок представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что тонкие пленки имеют аморфную структуру. При больших толщинах образуется кристаллическая структура. Блочный полимер также имеет кристаллическое строение.

Рентгенограммы кристаллического полииамида характеризуются несколькими сильными рефлексами (рис. 1).

Таким образом, пленку ПМ можно получить как в кристаллическом, так и аморфном состоянии. В нашем случае структура менялась при изменении толщины пленки. Можно полагать, что роль толщины сводится к изменению скорости протекания процесса получения пленки, который состоит из реакции имидизации, удаления воды и растворителя.

Таблица 1

**Влияние толщины пленки на фазовое состояние**

Пленка, №	Толщина *, мк	Фазовое состояние	Плотность, г/см³
1	13	Аморфная	1,428
2	30	Кристаллическая	1,428
3	40	Аморфная	1,400
4	50	Кристаллическая	1,428
5	75	»	1,428
6	130	»	1,428
7	130	»	1,421
8	Блочный полимер	»	—

\* В таблице приведены средние значения.  
Разброс пленок по толщине составляет  $\pm 10\%$ .

Так, пленки 1, 2, 4–6 отличаются от пленок 3, 7 технологией изготовления, в связи с чем для первого ряда пленок упорядоченная структура образуется при меньших толщинах, чем для второго ряда.

**Структура ориентированных пленок.** Было исследовано фазовое состояние ориентированных пленок. Эти данные представлены на рис. 1. Ориентация пленок осуществлялась путем растяжения образцов с постоянной скоростью при высоких температурах 300–400°.

При растяжении исходной кристаллической пленки 5 получается рентгенограмма хорошо ориентированного кристаллического полимера сальным порядком как вдоль оси растяжения (вплоть до 18-слоевой), так и в экваториальной плоскости (рис. 1, в). Нами по текстуррентгенограмме была рассчитана элементарная ячейка полииамида ПМ [6]. Она оказалась ромбической сингонии с параметрами  $a = 6,35 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,05 \text{ \AA}$ ,  $c = 32,6 \text{ \AA}$ . Рентгеновская плотность кристаллитов оказалась равной 1,47, что довольно хорошо совпадает с экспериментальной плотностью кристаллических образцов полииамида (табл. 1).

При растяжении аморфной пленки 3 получается рентгенограмма частично кристаллического полимера, у которого наблюдается четкий дальний порядок вдоль оси цепи и близкий порядок в экваториальной плоскости, т. е. текстура типа аморфной текстуры полизилентерефталата.

Следует особенно подчеркнуть, что при растяжении пленки ПМ до 100% возникает высокоориентированная структура.

**Явление отжига.** Были предприняты попытки закристаллизовать аморфную пленку (на примере пленки 3) путем отжига. Варьировали температуру отжига в пределах 300–400°, время отжига от 15 мин. до 10 час., отжиг проводили в свободном и в напряженном состоянии. Однако никаких признаков кристалличности рентгенографическим методом нам не удалось обнаружить. Наблюдалось лишь резкое увеличение плотности до величины 1,42 г/см³.

Влияние отжига на структуру кристаллической пленки проводили на примере пленки 5. Температура отжига во всех случаях была 400°, время — около 5 час. После отжига изотропной пленки в ненапряженном со-

втоном слое процесс должен происходить быстрее, а потому должна образовываться менее упорядоченная структура. Если это рассуждение верно, то и другие факторы, влияющие на скорость пленкообразования (например температура, природа растворителя) должны также влиять на структуру пленки. Косвенное подтверждение этому можно найти в табл. 1.

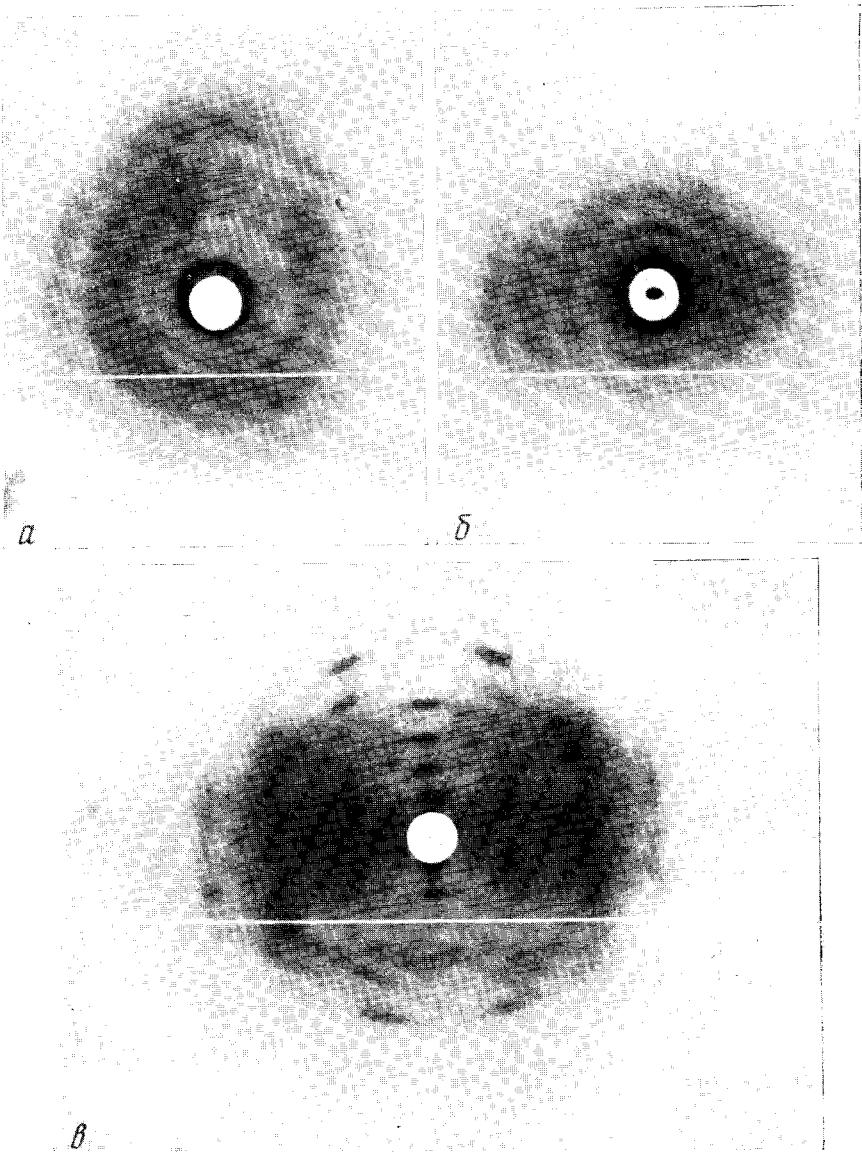


Рис. 1. Структура изотропных (*a*) и ориентированных пленок (*b*, *c*):  
*a*, *c* — кристаллическая пленка (образец 5); *b* — аморфная пленка (образец 3)

стоянии на рентгенограмме не наблюдается изменений по сравнению с неотожженным образцом. Плотность несколько возрастает — до  $1,432 \text{ г/см}^3$ .

При отжиге ориентированной пленки в свободном состоянии также не наблюдается изменений в структуре.

В случае отжига в механически напряженном состоянии большое значение имеет режим нагружения.

После выдержки пленки в растянутом состоянии в режиме  $\varepsilon = \text{const}$  наблюдается небольшое уширение экваториальных рефлексов, что указывает на частичную аморфизацию образца. Плотность такого образца составляет  $1,434 \text{ г/см}^3$ .

Таблица 2  
Изменение линейных размеров пленок  
после растяжения

Температура растяжения, °C	Аморфная пленка			Кристаллическая пленка		
	$l_1/l_0$	$d_1/d_0$	$h_1/h_0$	$l_1/l_0$	$d_1/d_0$	$h_1/h_0$
20	—	—	—	1,8	0,8	0,95
250	1,2	0,92	0,85	—	—	—
300	1,9	0,70	0,80	2,3	0,5	1,02
350	2,3	0,60	0,73	2,6	0,4	1,04
400	2,6	0,6	0,67	2,7	0,4	1,03

Приложение.  $l_0$ ,  $d_0$ ,  $h_0$  — длина, ширина и толщина пленки до растяжения соответственно;  $l_1$ ,  $d_1$  и  $h_1$  — после растяжения.

Таблица 3  
Величины коэффициента  
термического расширения пленок

Пленки, №	Величина КТЛР: $10^{-5}$ , град $^{-1}$	
	вдоль	поперек
3 (аморфная)	2,5	3,1
4 (аморфная)	2,3	3,3
5 (кристаллическая)	1,8	2,4

Если пленку медленно растягивать при  $400^\circ$ , т. е. фактически отжигать в режиме постоянной скорости растяжения, то образуется структура, представленная на рис. 1, б, т. е. характерная для аморфной ориентированной пленки. Плотность при этом возрастает до  $1,441 \text{ г/см}^3$ .

Итак, при отжиге как аморфных, так и кристаллических пленок ПМ мы не только не наблюдали упорядочения структуры полимера, но даже в ряде случаев обнаружили обратную картину — ухудшение порядка после отжига.

Тот факт, что при отжиге одновременно наблюдается и аморфизация, и уплотнение структуры, не является противоречивым. Причина обоих изменений, очевидно, одна и та же — структурирование с образованием трехмерной сетки. Об этом же говорят и данные по уменьшению растворимости ПМ при термообработке. В механическом поле процесс структурирования значительно ускоряется, что следует учитывать при практическом использовании пленки.

На явление структурирования полимера ПМ при температурах выше  $300^\circ$  указывается в ряде работ [1, 7]. Так, в работе [7] авторы обнаружили, что после нагревания до плавления легко кристаллизующихся полиимидов последние аморфизуются, и после этого их уже не удается закристаллизовать. Это связано с тем, что температура плавления этих материалов близка к температуре структурирования, а потому процесс кристаллизации оказывается необратимым.

Итак, структура полимера ПМ существенно зависит от предыстории образца — его толщины, степени вытяжки, термообработки. Рассмотрим теперь, как влияют особенности структуры на свойства пленки.

**Влияние структуры на физико-механические свойства пленки ПМ.** На примере трех пленок — двух аморфных (пленки 1, 3) и одной кристаллической (пленка 5) было рассмотрено влияние структуры на механические свойства. Механические свойства определяли из кривых растяжения. Кривые снимали на разрывной машине. Из кривых рассчитывали величины прочности и разрывного удлинения. Скорость деформации варьировали в

пределах 0,1—100 мм/мин. Оказалось, что изменение скорости растяжения в указанном диапазоне практически не сказывается на величинах прочностных и деформационных свойств.

Особый интерес представляет температурная зависимость механических свойств, ибо полиимидные пленки эксплуатируются в основном при повышенных температурах. Температурная зависимость прочности и удлинения в диапазоне температур от 20 до 400° представлена на рис. 2. Как вид-

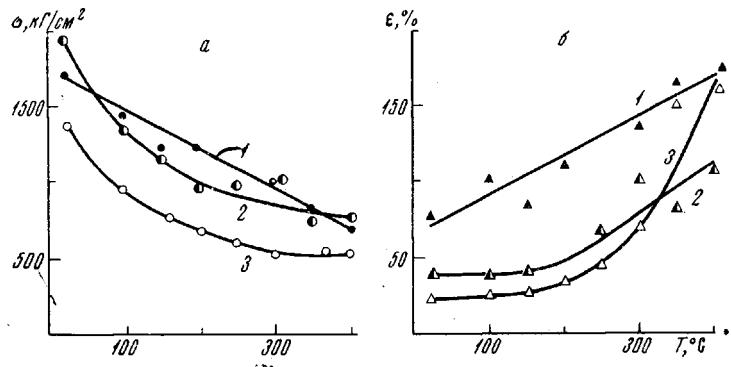


Рис. 2. Влияние температуры на величину прочности (а) и разрывного удлинения (б):

1 — пленка 5; 2 — 4; 3 — 3

но из рисунка, кристаллическая пленка характеризуется как более высокими значениями прочности, так и большими значениями удлинения.

Разный характер имеет и ход температурной зависимости свойств для аморфной и кристаллической пленок. В случае кристаллической пленки наблюдается примерно равномерное падение прочности и возрастание удлинения в широком интервале температур — кривые 1 на рис. 2 близки к линейным.

Для аморфных пленок эти зависимости имеют более сложный вид. Прочность вначале резко падает, а затем очень мало меняется при повышении температуры. Для пленки ПМ прочность практически не изменяется в интервале температур 200—400°.

Величина удлинения аморфных пленок практически не зависит от температуры в интервале температур от 20 до 200—250°. Затем начинается резкий рост разрывного удлинения.

Интересное различие свойств аморфной и кристаллической пленок наблюдается при измерении линейных размеров образцов после их растяжения при разных температурах и скоростях. Данные представлены в табл. 2. Как видно из таблицы, параметры аморфного образца меняются нормально: длина возрастает, ширина и толщина уменьшаются. Для кристаллической пленки наблюдается аномальное явление: толщина пленки после растяжения не меняется или несколько возрастает. Этот факт наблюдается только после растяжения образца при высоких температурах (выше 300°).

Выяснение причины такого аномального поведения кристаллической полиимидной пленки явится задачей дальнейшего исследования.

Изменение упорядоченности структуры пленки существенно сказывается на величине коэффициента термического линейного расширения (КТЛР). Кривые линейного расширения пленок сохраняют линейный характер до 250—300°, после чего для всех пленок наблюдается усадка. Из наклона кривой  $\Delta l / l - T$  °С на первоначальном участке (до максимума) вычислялись значения КТЛР, эти значения сведены в табл. 3.

Видно, что КТЛР для кристаллической пленки имеет меньшее значение, чем для аморфных. В поперечном направлении величина КТЛР выше, чем в продольном, но и в этом случае сохраняется указанное различие между аморфным и кристаллическим материалом.

## Выводы

1. Показано, что степень упорядоченности пленок на основе пиromеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира (ПМ) зависит от толщины пленок: с увеличением толщины пленки наблюдается переход от аморфной структуры к кристаллической.

2. Длительный отжиг ориентированных пленок ПМ в напряженном состоянии приводит не к увеличению степени упорядоченности, а к их частичной аморфизации.

3. Обнаружено, что кристалличность в значительной степени влияет на прочностные и деформационные свойства полиимидной пленки.

Научно-исследовательский  
институт пластических масс

Поступила в редакцию  
23 X 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Е. И. Покровский, Е. Ф. Федорова, Докл. АН СССР, 161, 617, 1965.
2. А. В. Сидорович, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 165, 848, 1965.
3. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., А10, 1401, 1968.
4. С. Е. Stoog, A. L. Endrey, C. V. Abramso, C. E. Berg, W. M. Edwards, K. L. Oliver, J. Polymer Sci., A3, 13736, 1965.
5. R. Ikeda, J. Polymer Sci., B4, 353, 1966.
6. Л. Г. Казарян, Е. Г. Лурье, Л. А. Игонин, Высокомолек. соед., Б11, 779, 1969.
7. В. Е. Смирнова, А. П. Рудаков, Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Ф. С. Флоринский, Докл. АН СССР, 174, 1352, 1967.

---

## THE STRUCTURE OF POLYPYROMELLITIMIDE AND ITS INFLUENCE ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE POLYMER

*E. G. Lur'e, L. G. Kazaryan, E. L. Uchastkina, V. V. Kovriga,  
K. N. Vlasova, M. L. Dobrokhotova, L. N. Emelyanova*

### Summary

It was shown that polypyromellitimide films are crystalline or amorphous depending on the thickness of the film. Changes in structure during orientational stretching and annealing and the influence of structure on the physical and mechanical properties of the film were studied.