

УДК 541.64 : 542.954

**ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ
ОТ ИХ СТРОЕНИЯ**

***В. П. Евстафьев, В. С. Якубович, Г. Ф. Шалыгин,
В. И. Селихова, Ю. А. Зубов, Г. И. Браз,***

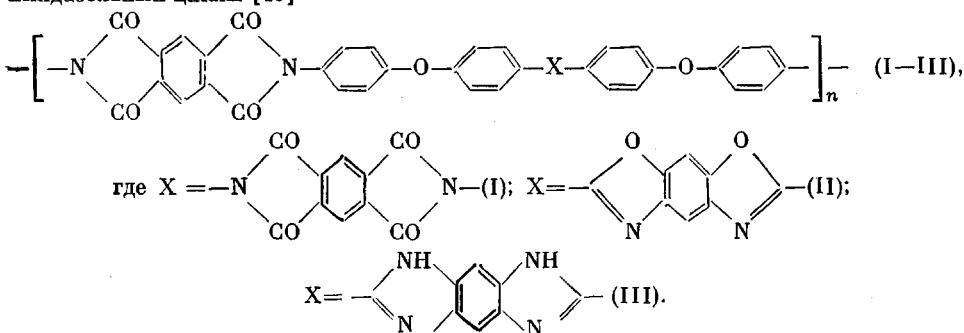
A. Я. Якубович

Среди большого числа синтезированных за последнее десятилетие наиболее термостойких органических полимеров полидифениленоксидопиромеллитимид (I) (пленка ПМ или Kapton фирмы Дюпон) выделяется своими необычно высокими деформациями при растяжении. Относительные удлинения ε_{20° полипиромеллитимидной пленки при разрыве достигает 200% [1], и она остается гибкой при 4° К [2].

Были сделаны попытки объяснить большие деформации пленки ПМ специфическими особенностями имидного цикла [3, 4]. Однако сравнение механических свойств других полиимидов со свойствами аналогично построенных полигетероариленов, в частности полибензоксазолов, указывает на их несомненное сходство (табл. 1).

В силу известной специфичности низкотемпературной поликонденсации в амидных растворителях синтезировать полностью оксазольный аналог полимера I с молекулярным весом, достаточным для образования из него прочных пленок в две стадии, пока не удалось [7].

Недавно получены высокомолекулярные полимеры II и III, в которых пиромеллитимидные группировки частично заменены на бензобисоксазольный и бензобисимидазольный циклы [10]

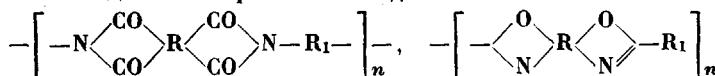


Предлагаемая работа посвящена сравнительному изучению свойств полимеров I—III.

Литературные данные и проведенные нами опыты показывают, что механические свойства пленки из полимера I меняются в широких пределах в зависимости от условий ее формирования из растворов полиимидокислоты, условий циклизации и последующей термообработки. Имеющиеся сведения о зависимости свойств полиимидной пленки от способов ее приготовления недостаточны. Так, в работах [3, 11] выявлено влияние различных условий получения пленки полимера I с применением только термической циклодегидратации, причем необычные деформационные свойства связываются со структурными превращениями, возникающими в результате обработки при 400°, а в работе [1] изменения свойств той же пленки, полученной с применением химической циклизации и не прогревавшейся выше 200°, связываются с изменением молекулярного веса полимера. В той же работе [1] показано, что ε_{20° , увеличиваясь, с ростом

Таблица 1

Свойства некоторых полиимидов и полибензоксазолов



R	R ₁	Полиимиды			Полибензоксазолы				
		σ_{20° , kg/cm^2	ε_{20° , %	T_c , °C	литера- тура	σ_{20° , kg/cm^2	ε_{20° , %	T_c , °C	литера- тура
		1500	4	—	[5]	1200	4	—	[7]
		1500	15	—	[5]	1600	8	370	[8, 9]
		1600	25	—	[5]	1200	25	285	[9]
		1500	30	260	[6]	1200	15	270	*
		1500	80	270	[5]	1100	50	240	*

Примечание. σ , ε и T_c здесь и далее обозначают, соответственно, предел прочности при растяжении, относительное удлинение и температуру стеклования.

молекулярного веса, не достигает максимума даже при $M_w = 220\,000$. С другой стороны, при термообработке выше 375° отмечено резкое понижение молекулярного веса полиимидов [12]. Поэтому для сравнения свойств полимеров I—III возникла необходимость найти режимы изготовления пленок, чтобы это сравнение было правомерным.

Результаты, полученные нами при сопоставлении различных способов циклодегидратации полиамидокислот и формирования пленок, позволили не только сопоставить свойства полимера I со свойствами его азольных аналогов II и III, но и могут быть применены для изыскания оптимального режима получения пленок полиимидов.

Экспериментальная часть

4,4'-Диокси-3,3'-диаминодифенилоксид, т. пл. 199—200°.

Дихлорангидрид 4,4'-дикарбоксидифенилоксида, т. пл. 89,2—89,8° (из н-гексана).

Изофталилхлорид, т. пл. 45,5—46,2° (из петролейного эфира с т. кип. 33—39°).

4,4'-Диаминодифенилоксид, т. пл. 190—192° (из воды с последующей вгонкой при 10⁻¹ мм).

Поли-(2,2'-*m*-фенилена)-5,5'-дибензоксазолилоксид. К перемешиваемому в атмосфере аргона раствору 0,601 г (2,59 ммоля) 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилоксида в 5,2 мл диметилацетамида при ~20° прибавляют 0,526 г (2,59 ммоля) изофталилхлорида и продолжают перемешивание 2 часа. Из полученного раствора полиоксиамида ($\eta_{1g} = 0,85$; 0,5 г/дл диметилформамида, 30°) формуют пленки по методике [8] и нагревают их по 1 часу при 200, 300 и 400°/10⁻² мм.

Поли-[2,2'-*n,n'*-феноксифенилена]-5,5'-дибензоксазолилоксид получают аналогично из 0,437 г (1,88 ммоля) 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилового эфира и 0,545 г (1,88 ммоля) дихлорангидрида 4,4'-дикарбоксидифенилоксида в 5 мл N-метилпирролидона; η_{1g} полиоксиамида 0,77. Пленки полиоксиамида подвергают циклодегидратации 1 час при 286°/10⁻² мм.

Полиамидокислоты из 4,4'-диаминодифенилоксида и бензидина получены в диметилацетамиде как указано в [2].

Получение других исходных веществ и растворов полиамидокислот описано ранее [10].

Термическая циклизация. Незакрепленная поликарбоксиамидная пленка (T-1). Полученный после синтеза 6–10%-ный раствор полиамидокислоты наносят на полированную стеклянную пластинку, подсушивают в токе азота 1 час при ~20° и ~3 часа при 40–50°, снимают с пластиинки поликарбоксиамидную пленку и нагревают в вакууме за 40 мин. до 180°, 30 мин./180°, 1 час/180–350°, 1 час/350°, 15 мин./350–400° и 20 мин./400°.

Циклизация на стекле (T-2) [11]. Нанесенный на стеклянную пластиинку раствор полиамидокислоты подсушивают в токе азота по 1 часу при 20 и 40°, по 30 мин. при 80 и 130°, затем нагревают в вакууме за 30 мин. до 200°, 30 мин./200°, 35 мин./200–300°, 30 мин./300°, 30 мин./300–400° и 30 мин./400°.

Циклизация на стекле (T-3) отличается от способа T-2 тем, что подсушка пленки, циклизация и термообработка осуществляются в том же температурном режиме, что и по способу T-1.

Циклизация в кольцах (T-4). Режим подсушки в токе азота и прогревания пленки в вакууме такой же, как по способу T-1, но пленку после снятия со стекла закрепляют в концентрических кольцах.

Химическая циклизация. Для химической циклизации последовательно применяют два циклизующих раствора [1]: А — смесь равных объемов уксусного ангидрида и пиридина; Б — смесь уксусного ангидрида, пиридина и бензола в отношении 1:1:8 по объему. Для получения некоторых полипиромелитимидов рекомендуется применять только один циклизующий раствор [13]: В — смесь уксусного ангидрида, пиридина и бензола в отношении 1:2:2 по объему. После циклизации пленки погружают в бензол на 1 час, в спирт на 15 мин., сушат сначала на воздухе ~15 мин. при ~20°, затем в вакууме 2 часа при 200°, отдельные образцы дополнительно прогревают в вакууме 1 час до 400° и 20 мин. при 400°.

Циклизация слоя раствора поламидокислоты (X-1). Стеклянную пластиинку с нанесенным слоем раствора поламидокислоты, полученного непосредственно после синтеза, опускают в смесь А на 1,5 часа, после чего образовавшуюся пленку, легкот отделяющуюся от пластиинки, переносят в смесь Б на 20 час., обрабатывают далее, как указано выше, и сушат в незакрепленном состоянии.

Циклизация поликарбоксиамидной пленки (X-2). Реакционный раствор поламидокислоты на стеклянной пластиинке подсушивают в токе азота 1 час при 50°. Полученную пленку отделяют от подложки и погружают на 20 час. в смесь Б, и в незакрепленном состоянии обрабатывают далее, как указано выше.

Циклизация на стекле (X-3). Реакционный раствор поламидокислоты наносят на стеклянную пластиинку, подсушивают 1 час при 50°, затем вместе с подложкой опускают на 15 мин. в смесь А, затем на 20 час. в смесь Б, и далее как и в других способах химической циклизации. Сушку и прогревание производят на стекле. Если пленка пересущена в токе азота, например при продолжительности сушки 4 часа, то после химической циклизации и удаления растворителей пленка растрескивается.

Циклизация на стекле (X-4). Отличается от способа X-3 тем, что для циклизации применяют только раствор В в течение 20 час.

Пленки, полученные на стеклянной пластиинке по способам T-2, T-3, X-3 и X-4, после термообработки для отделения от подложки погружают в воду на 20 час., и затем сушат в вакууме 1 час при 200°. Так же как и в случае бензоксазольноимидных полимеров [10], пленки бензимидазольноимидного полимера III, полученные с применением как химической, так и термической циклодегидратации, имеют идентичные ИК-спектры и близкий к теоретическому элементный состав. Для полученного с применением химической циклодегидратации полимера III найдено, %: C 69,80; H 4,05; N 11,60. $C_{42}H_{22}N_6O_6$. Вычислено, %: C 71,39; H 3,14; N 11,90.

Испытание полимеров проводили на модифицированном динамометре Поляни при скорости движения зажима 1 мм/мин. Образцы для испытаний — пленки, толщина которых составляла от 12 до 80 мк, ширина 2 мм, длина рабочей части 10 мм. Величину нагрузки измеряли тензодатчиками. Деформацию образцов определяли двумя способами. Величины деформации при разрыве получали из кривых напряжения — время (при известных длинах рабочей части образца и скоростях движения зажима и диаграммной ленты записывающего устройства). Деформацию образцов, подвергавшихся рентгеноструктурному анализу, определяли при помощи меток на рабочей части образца, измеряя расстояние между метками после снятия нагрузки.

Структуру наиболее характерных образцов изучали рентгенографически с применением фотографической регистрации на УРС-60 и ионизационной — на дифрактометре ДРОН-1 с использованием $Cu K\alpha$ -излучения, как в работе [14].

Обсуждение результатов

Из приведенных в табл. 2 результатов испытаний пленок полииамида I, приготовленных различными способами, видно, что $\varepsilon_{20^{\circ}}$ пленок, полученных с применением химической циклизации, значительно выше, чем $\varepsilon_{20^{\circ}}$ пленок, полученных с применением термической циклизации, и достигает

Таблица 2

Свойства пленок полимера I *

Способ циклизации	Наивысшая температура прогревания, °C	Способ получения пленки	η_{lg} полиамидокислоты (0,5 г/дл диметилформамида, 25°)	Толщина пленки, мк	σ_{20° , кГ/см²	ϵ_{20° , %	σ_{-195° , кГ/см²	ϵ_{-195° , %
Термический	350	T-1	2,3	33	1700	79	2700	36
		T-4	2,2	27	1600	68	—	—
		T-1	2,2—2,3	35	1600	83	—	—
		T-2	2,3	25	1900	60	2800	20
			2,3	50	1800	65	—	—
		T-2 **	2,3	25	1500	18	—	—
		T-3	2,2	24	1300—2000	30—55	3200	26
		T-4	2,2	25	1600	48	—	—
	400	X-1	2,2	32	700	45	—	—
			2,8	70	1200	190	—	—
		X-2	2,8	50	1300	214	—	—
		X-3	2,2	32	1600	118	3100	31
		X-4	2,8	25	1800	110	—	—
			2,2	30	1600	111	2700	28
	400	X-1	2,8	80	1300	210	—	—
		X-2	2,8	50	1500	193	—	—
		X-4	2,8	22	1900	102	2700	25

* По способам Т-1, Т-2, Т-3, Х-1, Х-2, Х-3 и Х-4 образцы пленок получены из одного и того же раствора полиамидокислоты, синтезированной в диметилацетамиде, концентрация 12%; свежеприготовленный раствор имел $\eta_{lg} = 2,8$; тот же раствор через 6 месяцев хранения при 0° имел $\eta_{lg} = 2,3$, а через 9 месяцев $\eta_{lg} = 2,2$. По способу Т-4 образцы пленок получены из свежеприготовленного раствора другого опыта.

** С дополнительным прогреванием до 450° (20 мин.).

200% против ~80% у продуктов термической циклизации. Относительное удлинение при -195° приблизительно одинаково при различных способах циклизации и составляет 20—36%.

Зависимость деформационных свойств полиимидной пленки от способа циклизации еще более резко проявляется в случае полипиромеллитимида из бензидина. Пленки этого полимера (η_{lg} 0,5%-ного раствора исходной полиамидокислоты в диметилформамиде 6,7), полученные по способам Т-1 и Х-2 (η_{lg} 3,1 и 8,1), при одинаковой прочности 1700 кГ/см² имели ϵ_{20° , равное 7 и 60% соответственно.

Результаты испытаний пленок, полученных с применением химической циклизации, показывают, что циклизация в закрепленном на подложке состоянии приводит к большей прочности и меньшим значениям ϵ_{20° полиимидной пленки по сравнению с циклизацией в свободном состоянии. Это связано, вероятно, с ориентационным упрочняющим эффектом при циклизации на подложке. В гораздо меньшей степени этот эффект проявляется при термическом способе циклизации, однако и в этом случае при циклизации в свободном состоянии значение ϵ несколько выше, а σ — ниже, чем при циклизации на подложке.

При химической циклизации без предварительной подсушки сиропного слоя (способ Х-1) σ и ϵ полиимидной пленки ниже, чем при циклизации предварительно подсушенной пленки (способ Х-2). Это связано, по-видимому, с дефектами поверхности пленок, полученных по способу Х-1, возникающими вследствие высаживания полимера из раствора на границе раздела сиропа с циклизующей смесью и сильно выражено при сравнении свойств тонких (30 мк) пленок. С помощью оптического микроскопа можно наблюдать растрескивание поверхностного слоя растянутой пленки, по-

Таблица 3

Изменение η_{ig}^* растворов полимера II в результате термообработки пленки
(η_{ig} исходной полиамидокислоты 1,9 (0,5 г/дл диметилформамида, 25°);
2,35 (0,2 г/дл диметилформамида, 25°))

Темпера- тура тер- мообра- ботки, °C	Продол- житель- ность термооб- работки, часы	Способ формования полимера			Темпера- тура тер- мообра- ботки, °C	Продол- житель- ность термооб- работки, часы	Способ формования полимера		
		X-1	X-3	поликарб- окси- амидная пленка, получена как в спо- собе Т-1			X-1	X-3	поликарб- окси- амидная пленка, получена как в спо- собе Т-1
200	0,5	—	—	0,74	300	1	2,02	1,65	1,43
200	2	1,71	1,34	0,74	350	1	2,79	2,48	1,96
250	1	1,86	1,31	1,07					

* 0,2 г в 100 мл H₂SO₄, 20°.

лученной по способу X-1. По этой же причине прозрачные пленки полимера II вообще не удается получить по способу X-1. Растрескивания поверхностного слоя у пленок, полученных по способу X-2, не наблюдается.

Отметим, что изменение соотношения компонентов циклизующей смеси (способы X-3 и X-4), так же как и небольшие изменения режима подсушки и циклодегидратации (способы Т-2 и Т-3) не сказываются на свойствах пленок.

Термическая циклодегидратация полиамидокислот сопровождается деструкцией [15], а высокие показатели механических свойств достигаются только после дополнительной термообработки выше 200°, сопровождающейся повышением молекулярного веса [16]. Поэтому можно было бы предположить, что большие значения ε у химически зациклизованных образцов объясняются более высоким молекулярным весом. Удовлетворительная растворимость и сравнительно медленная деструкция полимера II в серной кислоте при 20° позволила сопоставить изменение значений η_{ig} этого полимера в результате химической и термической циклизации и последующей термообработки выше 200°* (табл. 3).

Из табл. 3 следует, что полимер II, полученный термической циклизацией, до дополнительной термообработки имеет значительно меньшую вязкость, чем образец, полученный химической циклизацией по способу X-1. Вязкость полимера, полученного по способу X-3, имеет промежуточное значение. Очевидно, при химической циклизации деструкция полимера, если и происходит, то по сравнению с деструкцией при термической циклизации она незначительна. Отметим, что понижение молекулярного веса наблюдается уже при подсушке реакционного раствора полиамидокислоты при 50° (способ X-3).

В процессе дополнительной термообработки молекулярный вес полимера возрастает, особенно заметно у термически зациклизованного образца. Свойства пленок, полученных с применением химической циклодегидратации и высушенных при 200°, мало меняются в результате дополнительного прогревания при 400°** (табл. 2 и 4), вероятно, потому, что

* При температуре 200° завершается циклизация большинства карбоксиамидных звеньев полимера. Эта же температура рекомендована [1] для полного удаления растворителей после химической циклизации.

** Наша работа выполнена до опубликования статьи [12], из которой стало известно, что при температурах выше 375° происходит резкое понижение молекулярного веса некоторых полимидов. Температура термообработки выбрана нами в соответствии с более ранними рекомендациями [11], однако это обстоятельство не вносит существенных изменений в ход рассуждений, так как сравнение пленок, прогреваемых при 350 и 400° (например, полученных по способам Т-1 и Т-4, табл. 2), показывает, что их свойства мало отличаются.

Таблица 4

Свойства пленок азольных аналогов полипиромеллитимидов *

Поли- мер	Наивыс- шая тем- пература прогрева- ния, °C	Способ получе- ния поли- мера	η_{1g} (0,5 г/дл, 25°) поли- амидокис- лоты	Толщина пленки, мк	σ_{20° , кГ/см²	ε_{20° , %	σ_{-195° , кГ/см²	ε_{-195° , %
II	350	T-4	2,5	13	2000	50	—	—
	400	T-1	1,9	19	1800	58	—	—
	200	X-2	2,0	22	1300	138	—	—
	400	X-2	2,0	18	1700	105	—	—
	200	X-3	1,8	17	1800	92	3000	12
	400	X-3	1,8	17	2100	82	3500	26
III	350	T-1	2,3—2,8	12—30	1300	13	—	—
	350	T-3	2,3	20	1000—1600	4—7	до 3600	до 6
	400	T-1	2,3	26	1400	11	—	—
	400	T-3	2,3	16—25	1200—1700	5—9	до 2300	до 7
	200	X-2	2,8	18	800	35	—	—
	400	X-2	2,8	15	1200	23	—	—

* Для получения пленок применены свежеприготовленные реакционные растворы: полиамидокислоты, являющейся преполимером вещества II, в диметилацетамиде; преполимера вещества III в диметилсульфоксиде. Вязкость преполимера вещества II определяли в диметилформамиде, преполимера III — в диметилсульфоксиде.

у химически зациклизованных образцов еще до термообработки молекулярный вес достаточно велик.

Сопоставление свойств пленок, зациклизованных химическим способом, со свойствами пленок, полученных термической циклизацией, но имеющих в результате термообработки близкие или даже более высокие значения вязкости (например пленок полимера II, полученных по способу T-4 (350°) и по способу X-3 (200°)), показывает, что большие значения ε_{20° химически зациклизованных образцов нельзя объяснить более высоким молекулярным весом.

Полимер I и его оксазольный аналог II имеют близкие значения σ и ε как при 20, так и при -195° . Впрочем, можно отметить, что σ пленок полимера II несколько больше, а ε несколько меньше и не достигают предельного значения 200%, как у полимера I. Оба полимера сходным образом реагируют на изменение условий получения пленок (табл. 2 и 4).

Напротив, имидазольноимидный аналог III, полученный с применением как термической, так и химической циклизации, характеризуется небольшими (по сравнению с полимером I) значениями ε . Химическая циклизация при формировании пленок полимера III, как и в случае других полимеров, позволяет получить пленки с большими значениями ε_{20° .

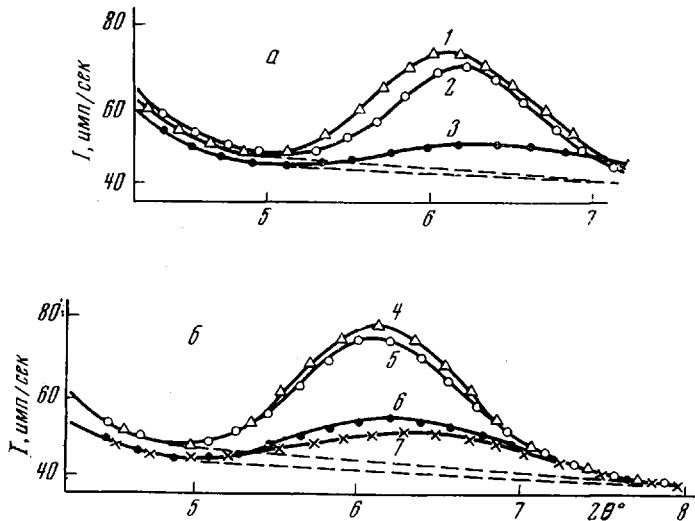
На рентгенограммах нерастянутых образцов пленок полимеров I—III содержится несколько колец: одно резкое «кристаллическое» в области $2\theta = 6^\circ 10'$ и три-четыре диффузных. Интенсивность колец быстро падает с увеличением угла рассеяния. Указанный характер рентгенограмм свидетельствует о паракристаллической структуре неориентированных пленок. Измерив интегральную полуширину наиболее резкого и интенсивного кольца 002 [17], можно рассчитать средний размер кристаллита в направлении цепи, L_{002} , по известной формуле

$$L = \frac{\lambda}{\Delta \cos \theta},$$

где λ — длина волны применяемого рентгеновского излучения, Δ — истинная интегральная полуширина рефлекса. Точность определения L составляла $\pm 10\%$. Средний размер кристаллита L_{002} в направлении цепи для всех исследованных пленок полимеров I—III, прогретых до 200 и 400°, ле-

жит в пределах от 60 до 80 Å, причем большие значения наблюдаются при 400°. Различные способы циклодегидратации (химический и термический) не дают заметного отличия в L_{002} при применении одинаковой температуры нагревания.

Интенсивность кольца 002 (высота дифрактометрической кривой 002 в максимуме над фоном) в изученных образцах сильно различается. Наибольшее значение она имеет для полимера I, наименьшее — для полимера III (рисунок, а). Понижение более чем в три раза интенсивности линии



Распределение интенсивности дифракционного кольца 002 для полимеров I (1, 4–7), II (2) и III (3), полученных по способам Т-4 (1–3, 5, 7) и Х-4 (4, 6) при температурах прогревания 400 (1–5) и 200° (6, 7)

002 свидетельствует о большей дефектности структуры (меньшей кристалличности) полимера III. Температура прогревания пленок также оказывает большое влияние на интенсивность максимума. Так, для пленок полимера I, прогретых до 200°, интенсивность линии 002 в три раза ниже, чем пленок того же полимера, термообработанных при 400° (рисунок, б). При различных способах циклодегидратации интенсивность меняется незначительно.

Существенное различие кристалличности пленок не удается связать с различиями в их физико-механических свойствах. Так, например, термообработанные при 400° образцы пленок полимера I, полученные с применением химической и термической циклодегидратации, имеют почти одинаковую интенсивность линии 002, несмотря на существенное различие значений относительных удлинений при разрыве. В то же время увеличение в 3 раза интенсивности линии 002 при прогревании от 200 до 400° пленки полимера I (рисунок, б), полученной с применением химической циклизации, практически не сказывается на величине относительного удлинения.

Образцы пленок полимеров I и II, полученные по способу Х-2, изучены рентгенографически также после их растяжения при 20° на 100—130% (полимер I) и на 60—65% (полимер II).

Рентгенограммы растянутых пленок полимера I показывают несколько порядков достаточно четких меридиональных отражений при сильно размытых экваториальных рефлексах. Таким образом, в ориентированных пленках полимера I так же, как в неориентированных, существует дальний порядок вдоль цепи и ближний в перпендикулярном цепи направлении. Это справедливо и для структуры полимера II, который по сравнению

с полимером I имеет лишь более низкую степень ориентации кристаллитов.

Рассчитанный средний размер кристаллита в направлении цепи для растянутых при 20° пленок полимера I составляет 100 Å, полимера II — 70 Å. Величина L_{002} растянутых образцов I несколько больше, чем L_{002} нерастянутых образцов, что, по-видимому, свидетельствует о дополнительной кристаллизации образца при вытяжке. Однако, поскольку увеличение L_{002} растянутых образцов I невелико в сравнении с L_{002} нерастянутых образцов, а в полимере II размеры L_{002} растянутых и нерастянутых образцов практически не отличимы, можно считать, что процесс деформации осуществляется путем перемещения одной части кристаллита относительно другой вдоль направления молекулярных цепей. Таким образом, характер деформации исследованных в данной работе жесткоцепных полимеров аналогичен характеру деформации полиэтилена [18].

Выводы

1. Поли-[N,N'-(n,n'-феноксифенилен)-пиromеллитимид] и его бензоксазольноимидный аналог близки как по структуре и физико-механическим свойствам, так и по характеру изменения этих свойств с изменением условий получения пленок.

2. Найдено, что применение химической циклодегидратации поликарбоксиамидов позволяет получить полиимидные пленки с большими значениями относительных удлинений по сравнению с пленками, полученными с применением термической циклодегидратации. Это различие в физико-механических свойствах не связано с молекулярным весом и изученными особенностями структуры полимеров.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
4 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. M. L. Wallach, J. Polymer Sci., 6, A-2, 953, 1968.
2. C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abgramo, C. E. Berg, W. M. Edwards, K. L. Olivier, J. Polymer Sci., A3, 1373, 1965.
3. A. П. Рудаков, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Е. И. Покровский, Е. Ф. Федорова, Докл. АН СССР, 161, 617, 1965.
4. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, Ш. Тупчиев, М. М. Котон, Ф. С. Флоринский, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А12, 641, 1970.
5. А. П. Рудаков, Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 172, 899, 1967.
6. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968, стр. 112.
7. В. С. Якубович, Диссертация, 1968.
8. В. С. Якубович, Н. Н. Вознесенская, Г. И. Браз, И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Приведников, А. Я. Якубович, Высокомолек. соед., А9, 1973, 1967.
9. В. С. Якубович, А. А. Аскадский, Г. Ф. Шалыгин, Ю. М. Малинский, А. И. Мжельский, Г. И. Браз, Н. Н. Вознесенская, А. Я. Якубович, Высокомолек. соед., А12, 656, 1970.
10. В. П. Евстафьев, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, Г. Ф. Шалыгин, Высокомолек. соед., А13, 2565, 1971.
11. М. М. Котон, Б. И. Яковлев, А. П. Рудаков, Т. С. Князев, Ф. С. Флоринский, М. И. Бессонов, М. М. Кулева, Г. А. Толпарова, Л. А. Лайус, Ж. прикл. химии, 38, 2728, 1965.
12. П. Н. Грибкова, В. В. Родз, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 568.
13. Авгл. пат. 903271, 1962; Chem. Abstrs, 58, 3520, 1963.
14. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. А. Карагин, Докл. АН СССР, 187, 126, 1969.
15. R. A. Dine-Hart, W. W. Right, J. Appl. Polymer Sci., 11, 609, 1967.
16. Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., Б9, 587, 1967.
17. Л. Г. Казарян, Е. Г. Лурье, Л. А. Игонин, Высокомолек. соед., Б11, 779, 1969.
18. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., А9, 353, 1967.

**DEPENDENCE OF THE PROPERTIES OF SOME POLYHETEROARYLENES
ON THEIR STRUCTURE**

**V. P. Evstaf'ev, V. S. Yakubovich, G. F. Shalygin, V. I. Selikhova,
Yu. A. Zubov, G. I. Braz, [A. Ya. Yakubovich]**

S u m m a r y

An attempt has been made to establish the nature of the deformation properties of a poly(oxydiphenylenepyromellitimide) (I) film. For this purpose, the properties of some polyimides and polybenzoxazoles of similar structure have been compared, as well as of two polymers differing from I in that 50% imide rings in their chain have been substituted by benzobisoxazole (II) or benzobisimidazole (III) rings. The change in the physico-mechanical properties of the films of I, II and III depending on the conditions of films formation, method of cyclodehydration of respective pre-polymers and heat treatment conditions has been investigated. It has been found that I and II are similar in structure and physico-mechanical properties, as well as in the nature of the change in these properties with changing conditions of film preparation. By means of chemical cyclodehydration of polycarboxyamides, it is possible to prepare polyimide films with larger relative elongation values, as compared to the films obtained by thermal cyclodehydration. This difference in physico-mechanical properties is not connected with the molecular weight and structure peculiarities. The nature of deformation of the rigid-chain polymers studied is similar to that of polyethylene.