

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

## СОЕДИНЕНИЯ

1972

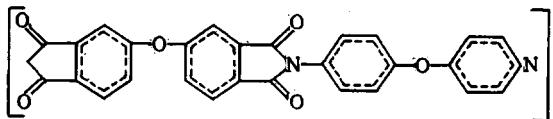
№ 5

УДК 539.3 : 547 (553 + 585)

### СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИИМИДНОЙ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА 3,3', 4,4'-ТЕТРАКАРБОКСИДИФЕНИЛОКСИДА И 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

*Л. Г. Казарян, Е. Г. Лурье, Э. Л. Участкина,  
М. Д. Френкель, П. М. Танунина, Л. Н. Емельянова,  
М. Л. Доброхотова*

Синтезированный в последнее время полиимид на основе диангидрида 3,3', 4,4'-тетракарбоксidiфенилоксида и 4,4'-диаминодифенилового эфира (ДФО) является весьма перспективным термостойким материалом. Этот полимер имеет следующее строение мономерного звена:

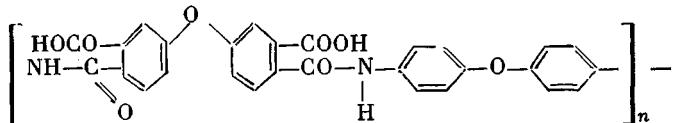


Наряду с ароматическими и имидными циклами, обеспечивающими высокую термостойкость, в цепь полимера включены шарнирные эфирные группировки, делающие ее достаточно гибкой. При определенных температурах ДФО переходит в высокоэластическое и вязко-текущее состояния [1].

Цель данной работы — изучение деформационных и прочностных свойств пленки ДФО в широком интервале температур. Параллельно с определением механических параметров проводили исследование структурных изменений в пленке при растяжении.

#### Методика эксперимента

Изготовление пленки проводили методом полива на твердую подложку раствора полiamидокислоты в диметилформамиде



с последующей термообработкой. При термообработке происходит имидизация пленки с одновременным удалением растворителя [1].

Растяжение пленок проводили на универсальной разрывной машине «Инстрон». Образцы имели вид полосок шириной 10 мм. В качестве базы было взято расстояние между зажимами, равное 60 мм. Толщина пленки колебалась в пределах 30—40 мк. Температуру испытания меняли от —100 до 300°, скорость растяжения — от 0,5 до 200 мм/мин. Каждое испытание при заданной температуре и скорости проводили на пяти образцах. Разброс данных составлял 5—10%. Из кривых растяжения по известным методикам рассчитывали величины прочности  $\sigma_p$ , предела вынужденной эластичности  $\sigma_e$  и разрывного удлинения  $\varepsilon_p$ .

Термомеханические испытания проводили при растяжении пленки непрерывно действующей постоянной нагрузкой и одновременном повышении температуры со скоростью 2 град/мин. Этим способом при ряде нагрузок были получены термомеханические кривые, которые регистрировались автоматически. Из термомеханических кривых определяли температуру размягчения  $T_p$ , соответствующую точке пересечения касательных к двум практически прямолинейным участкам кривой.

Исследование структуры растянутых образцов проводили рентгенографическим методом с фотографической регистрацией на УРС-70.

### Результаты и их обсуждение

**Механические и термомеханические свойства пленки ДФО.** Характер кривых растяжения  $\sigma - \epsilon$  пленки ДФО существенно меняется при изменении температуры (рис. 1). При низких температурах наблюдается хрупкое разрушение (кривые 1, 2). При повышении температуры на

кривых начинает проявляться максимум, свойственный вынужденоэластическому состоянию (кривые 3, 4), и, наконец, при дальнейшем повышении температуры деформация приобретает высокозластический характер (кривая 5).

Границные температуры между областями различного механического поведения пленки ДФО можно определить по данным рис. 2.

Как известно [2], температура, получаемая при экстраполяции кривой  $\sigma_b - T$  на значение  $\sigma_b = 0$ , совпадает с температурой стеклования  $T_c$  материала. По данным рис. 2,  $T_c = 260^\circ$ .

Температура хрупкости  $T_x$  может быть определена двумя способами [2]. По первому способу определяют  $T_{x\sigma}$  как температуру начала хрупкого разрушения и графически находят по точке пересечения кривых  $\sigma_p - T$  и  $\sigma_b - T$ , по второму способу — как температуру перехода от высоких разрывных удлинений к малым. Обычно  $T_{xe} \geq T_{xo}$ . По данным рис. 2,  $T_{xo} \approx 140^\circ$ ,  $T_{xe} \approx 180^\circ$ . Разность  $T_{xe} - T_{xo} = 40^\circ$  определяет область «хрупкоэластического» поведения материала и, по-видимому, определяется неполной однородностью структуры образца [3]. В результате этого разрушение происходит в процессе формирования «шейки» до его завершения.

Рис. 1. Кривые растяжения пленки ДФО при  $-95$  (1),  $50$  (2),  $100$  (3),  $200$  (4) и  $260^\circ$  (5)

Как видно из рис. 2, кривая прочности имеет сложный вид. В области  $150-200^\circ$  прочность растет при повышении температуры, что вызывает появление экстремумов на кривой. Эти отклонения связаны со структурным превращением при деформации и будут подробнее рассмотрены ниже.

Испытания, проведенные по методу снятия термомеханических кривых при разных нагрузках, позволили получить зависимость  $T_p$  (теплостойкости) от напряжения. Как видно из рис. 3, эта зависимость линейна, что наблюдалось для многих полимеров [4-6], и может быть описана соотношением  $T_p = T_{p_0} - \theta_\sigma$ , где  $T_{p_0}$  — температура размягчения (стеклования) без действия нагрузки, а  $\theta$  — показатель влияния нагрузки [5, 6]. Величина  $T_{p_0}$  для пленки ДФО равна  $258^\circ$ , что почти не отличается от значения, полученного из температурной зависимости предела

вынужденной эластичности ( $260^\circ$ ). Характеризуемый наклоном кривой показатель  $\theta = 0,12 \text{ град} \cdot \text{см}^2/\text{кГ}$ . Это значение очень близко к полученным ранее при растяжении ряда линейных аморфных полимеров [5].

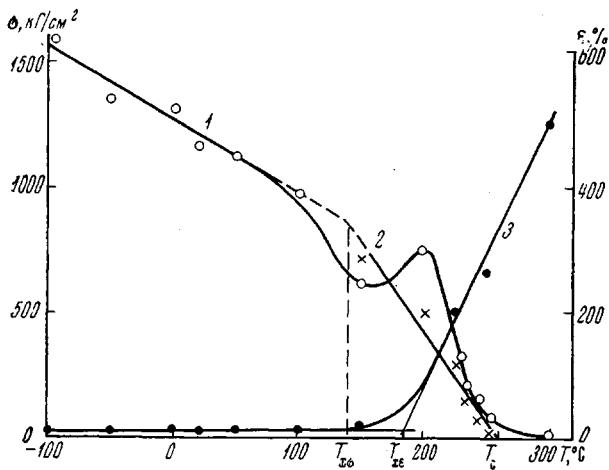


Рис. 2. Влияние температуры на  $\sigma_p$  (1),  $\sigma_a$  (2) и  $\epsilon_p$  (3)

Площадь, ограниченная кривой на рис. 3 и осями координат, характеризует область температур и нагрузок («область работоспособности»), при которых материал теплостоек, т. е. сохраняет способность сопротивляться деформированию.

**Структурные изменения при деформации аморфной пленки.** Было проведено рентгенографическое изучение структуры пленок после растяжения при различных температурах и скоростях деформации. Как правило, структуру образца снимали после разрыва пленки. В некоторых случаях проводили регистрацию структуры на разных стадиях вытяжки образцов.

Исходная пленка имеет аморфную изотропную структуру. Отжиг в течение нескольких часов при температурах до  $300^\circ$  не приводит к фазовым превращениям. Не наблюдается изменений структуры также при растяжении пленки при температурах до  $150^\circ$ . Первые качественные изменения структуры наступают при деформации ДФО в области  $150-180^\circ$  (рис. 4, a). Из рентгенограммы видно, что произошла ориентация аморфного гало и появились рефлексы на меридиане 002 и 004. Структуру полимера, которую отражает рис. 4, a, можно представить себе следующим образом: цепи полностью выпрямлены, имеется дальний порядок в расположении звеньев вдоль оси полимерной цепи, ось цепи параллельна оси вытяжки, текстура аксиальная. Такая структура носит название аморфной текстуры, ибо, несмотря на высокий порядок вдоль оси вытяжки, в перпендикулярной плоскости порядок отсутствует.

Хотя степень ориентации низка и кристаллизации вовсе не наблюдается, даже такое сравнительно малое упорядочение структуры существенно сказывается на свойствах пленки. Возрастание  $\sigma_p$  происходит одновременно с образованием аморфной текстуры и связано с молекулярной ориентацией.

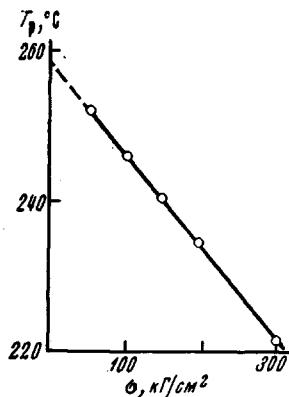


Рис. 3. Зависимость  $T_p$  от  $\sigma$

Факт возрастания  $\sigma_p$  при нагревании наблюдался ранее для некоторых полимеров, в частности для полипропилена [7]. В этих работах без экспериментального подтверждения высказывали предположение о связи возрастания  $\sigma_p$  с ориентационными процессами. Следствием ориентации является также начало возрастания величины  $\epsilon_p$ .

Качественно новый вид структуры возникает в результате растяжения пленки при  $250^\circ$  (рис. 4, б). В этих условиях происходит установление дальнего порядка в экваториальной плоскости, а именно четко про-

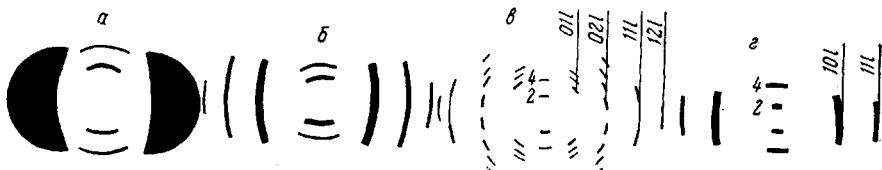
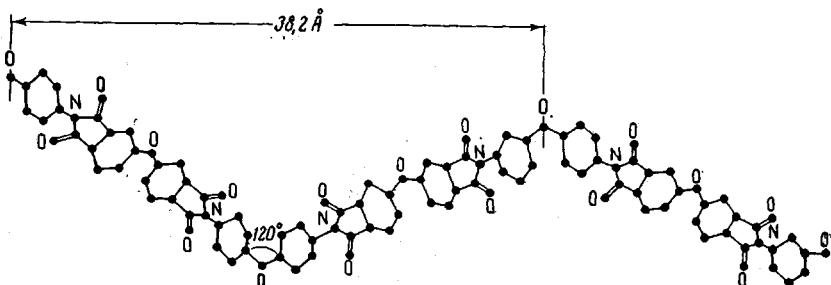


Рис. 4. Схематическое изображение рентгенограмм пленок после растяжения при  $150^\circ$  (а),  $250^\circ$  (б) и  $275^\circ$  (с, е), «в лоб» (с) и «в бок» (е)

сматривается рефлекс 100, тогда как остальные рефлексы едва намечаются. Это говорит об установлении некоторого дальнего порядка в расположении центров цепей. Однако азимутальные повороты остаются неупорядоченными. Описанная структура относится к типу кристаллической аксиальной текстуры.

Наивысшая упорядоченность и асимметрия в расположении кристаллитов достигается при растяжении при температуре  $275^\circ$  и выше. Рентгенограммы таких образцов (рис. 4, в, г) показывают наличие довольно совершенного дальнего порядка в кристаллитах. Установление дальнего кристаллографического порядка приводит к тому, что в кристаллитах появляются плоскости, различающиеся межмолекулярным взаимодействием. Вследствие этого под воздействием внешних факторов (напряжение и температура) одним кристаллографическим плоскостям ([100]) становится выгодно расположиться в плоскости пленки, другим ([010]) — в плоскости, перпендикулярной плоскости пленки. Это подтверждается различием рентгенограмм пленки, снятых «в лоб» и «в бок» (рис. 4, в и г). Возникшая ориентация кристаллитов является аксиально-плоскостной и ближе всего подходит к монокристаллу.

Из рис. 4, в можно получить также следующую информацию о структуре пленки. Угол дезориентации составляет  $\sim 10^\circ$ . Межплоскостные расстояния, рассчитанные по меридиональным рефлексам типа  $00l$  параллельным направлению вытяжки, равняются 19,1 Å. Эта величина соизмерима с длиной мономерного звена ДФО. Однако рефлексы типа  $hkl$  находятся на слоевых, расстояние между которыми в два раза больше (38,2 Å). Следовательно, вдоль направления оси полимерной цепи существует винтовая ось второго порядка и конформация полимерной цепи зигзагообразна. Ниже приведено схематическое изображение молекул ДФО.



Ось  $c$  располагается перпендикулярно плоскости  $a^*b^*$ . Экваториальная решетка индуцируется в моноклинную ячейку с параметрами  $a = 5,17$  и  $b = 10,85 \text{ \AA}$ ;  $\gamma = 103^\circ 40'$ . Плотность кристаллитов равна  $1,50 \text{ g/cm}^3$ . В итоге, рассмотренная на рис. 4, в структура образца — кристаллическая, текстура кристаллитов — аксиально-плоскостная, ось  $c$  цепи направлена вдоль направления растяжения, а плоскость [010] лежит в плоскости пленки.

Следует заметить, что конформация цепи в виде зигзага, полностью вытянутого вдоль оси растяжения, наблюдается уже на первом этапе структурного превращения — при возникновении аморфной текстуры (рис. 4, а). Последующий процесс упорядочения сводится к установлению дальнего порядка в расположении полимерных цепей.

Изучено также влияние скорости деформации на степень упорядоченности растянутых образцов. Обнаружено, что с уменьшением скорости деформирования наблюдается рост степени упорядоченности. Особенно ярко скорость зависимость проявляется в области  $T_c$ . При скоростях растяжения, больших  $1 \text{ mm/min}$ , образуется аморфная текстура, при меньших скоростях образуется аксиальная текстура частично упорядоченных кристаллитов. Эти данные указывают на релаксационный характер изменения структуры при деформации.

Нами было проведено изучение структуры на разных стадиях растяжения пленки ДФО при  $275^\circ$ . Оказалось, что в момент образования шейки (он соответствует максимуму на кривых растяжения и расположен примерно при  $10\text{--}20\%$  удлинения всего образца) никаких изменений структуры не происходит. Кристаллизация происходит при дальнейшем растяжении образца примерно на  $70\text{--}80\%$ . Материал кристаллизуется только в шейке, даже в переходной области он остается аморфным и изотропным.

Момент кристаллизации оказывается очень важным для дальнейшего хода деформации образца. Совершенная структура обеспечивает достаточную прочность шейки, в результате чего происходит переход всей недеформированной части образца в шейку. Образец при этом удлиняется на сотни процентов. Причина столь высоких значений удлинений для ДФО, который является жесткоцепным полимером, заключена, очевидно, в явлении ориентационной кристаллизации, сопровождающем растяжение.

### Выводы

1. Обнаружено, что процесс деформации пленки на основе диангидрида  $3,3',4,4'$ -тетракарбоксидифенилоксида и  $4,4'$ -диаминодифенилового эфира (ДФО) сопровождается многоступенчатым изменением структуры, начиная с аморфной текстуры, с дальнейшим образованием промежуточной структуры типа аксиальной текстуры кристаллитов с малой степенью упорядоченности и, наконец, образованием высококристаллической аксиально-плоскостной текстуры кристаллитов.

2. Температурные границы структурных превращений определяются температурами хрупкости и стеклования пленки.

3. Показана корреляция структурных превращений с особенностями изменения механических свойств.

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
2 X 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Рудаков, Ф. С. Флоринский, М. И. Бессонов, К. Н. Власова, М. М. Котон, П. М. Танушина, Пласт. массы, 1967, № 9, 26.
2. Ю. С. Лазуркин, Диссертация, 1954.
3. М. Д. Френкель, С. Б. Ратнер, Пласт. массы, 1965, № 4, 39.

4. Э. И. Барг, Н. Н. Мельтева, Д. М. Спятковский, Докл. АН ССР, 85, 1061, 1952.
  5. А. В. Сидорович. Диссертация, 1964.
  6. С. Б. Ратнер, М. Д. Френкель, А. В. Новожилова, Пласт. массы, 1960, № 9, 69.
  7. В. Е. Гуль, Прочность полимеров, изд-во «Химия», 1964, стр. 190.
- 

**STRUCTURAL-MECHANICAL PECULIARITIES OF THE BEHAVIOR  
DURING EXTENSION OF A POLYIMIDE FILM BASED ON  
3,3',4,4'-TETRACARBOXYDIPHENYL OXIDE DIANHYDRIDE  
AND 4,4'-DIAMINODIPHENYL ETHER**

*L. G. Kazaryan, E. G. Lur'e, E. L. Uchastkina, M. D. Frenkel',  
P. M. Tanunina, L. N. Emel'yanova, M. L. Dobrokhotova*

**Summary**

The change in the mechanical properties during uni-axial extension of a polyimide film based on 3,3',4,4'-tetracarboxydiphenyl oxide dianhydride and 4,4'-diaminodiphenyl ether (DPO) has been studied in the temperature range from -100 to 300°. The boundaries of the physical states of DPO have been determined. During extension the degrees of orientation and ordering of polymer change materially. The structural transformations are correlated with the peculiarities of the changes in tensile strength and elongation at break.

---