

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 7

УДК 541.64 : 539.107

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ  
ПРОЦЕССЫ В НЕКОТОРЫХ ПОЛИИМИДАХ

*И. И. Перепечко, А. Мирзакаримов, В. В. Родионов,  
В. Д. Воробьев*

Динамическим механическим методом изучены релаксационные явления в двух типах полиимидов в интервале температур  $-180\text{--}420^\circ$ . Показано, что в полиимиде на основе диангидрида дифенилоксидетракарбоновой кислоты и диаминодифенилового эфира (ДФО) ниже  $235^\circ$  наблюдается аномальная зависимость акустических параметров от кристалличности: с ростом кристалличности скорость звука и динамический модуль убывают. Выше  $235^\circ$  наблюдается обычная зависимость скорости звука и модуля упругости от кристалличности. На основе акустических исследований сделан вывод о различии в характере надмолекулярной организации полиимидов ДФО и полиимida на основе диангидрида бензофенонетракарбоновой кислоты и диаминодифенилового эфира.

Полиимиды (ПИ) отличаются от других термопластичных и термореактивных материалов высокими показателями механических и электроизоляционных свойств при высоких и низких температурах [1]. Вследствие высокой термостойкости ПИ находят широкое применение в промышленности, и их свойства являются объектом интенсивного изучения. Несмотря на довольно широкое применение ПИ, их вязкоупругие и акустические свойства исследованы мало [2--8].

Были изучены динамические механические свойства некоторых ПИ на звуковых [2, 3] и низких ( $\sim 1 \text{ гц}$ ) частотах [5, 6] в широком интервале температур.

Анализ работ [2--4, 7, 8] показывает, что в ПИ наблюдаются, по крайней мере, три температурных перехода: при  $-43^\circ$ ,  $120\text{--}140^\circ$  и  $300\text{--}350^\circ$ .

Авторы работ [3, 5, 6] указывают, что пик тангенса угла механических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  при  $-43^\circ$  (энергия активации  $U_a=11 \text{ ккал/моль}$ ) связан с абсорбированной влагой.

Этой точки зрения придерживается, например, Икеда [5, 6], который полагает, что низкотемпературный пик ПИ зависит от количества абсорбированной воды.

Температурный переход релаксационного типа при  $120\text{--}140^\circ$  истолковывается различными исследователями по-разному.

В работе [6] предполагается, что этот переход связан с движением плоскостей аналогично тому, как это имеет место в графите. В более поздней работе [3] такое объяснение отвергается, и этот температурный переход связывают с вращением аминофенильных эфирных групп в остатках полiamидокислоты.

Авторы работ [2, 7, 8] также полагают, что релаксационные процессы, наблюдаемые при  $120\text{--}140^\circ$ , обусловлены размягчением остатков полiamидокислоты.

Максимум потерь в области  $300\text{--}350^\circ$ , наблюдаемый в некоторых ПИ, обычно связывают [4] со стеклованием аморфных областей. Обычно этот максимум достаточно четко проявляется в ПИ, имеющих шарнирные группы в ангидридной части звена. Механические потери в высокотемператур-

ной области ( $300\text{--}350^\circ$ ) для ПИ, не имеющих шарнирных групп, выражены очень слабо. Считается, что эти потери также связаны со стеклованием и относятся к сегментальной подвижности в аморфных областях.

Нечеткость этого температурного перехода обычно связывают с дополнительными структурными превращениями, происходящими при нагревании в области стеклования и сопровождающимися повышением кристалличности, а также деструкцией и поперечным сплавлением.

Было показано [3, 5, 6, 9], что изменение кристалличности также влияет на релаксационные свойства ПИ.

В ряде работ [3, 5, 6] исследовалось влияние влаги на релаксационные процессы и динамические вязкоупругие свойства ПИ.

Бернье и Клейн [3] показали, что при увеличении содержания воды в ПИ динамический модуль упругости  $E'$  возрастает, если температура, при которой проводится измерение, не превышает  $-3^\circ$ . Выше этой температуры  $E'$  ПИ уменьшался с увеличением содержания влаги. Очевидно, в данном случае мы имеем дело с явлением «антипластификации», которая наблюдалась ранее нами на других объектах [10, 11].

Таким образом, анализ имеющихся экспериментальных данных не позволяет сделать однозначных выводов о механизме молекулярной подвижности и обусловленных ею релаксационных процессах в ПИ.

В связи с этим нами были исследованы динамические вязкоупругие свойства двух ПИ: на основе диангидрида дифенилоксидетракарбоновой кислоты и диамино-дифенилового эфира (полиимид ДФО) и ПИ на основе диангидрида бензофенонетракарбоновой кислоты и диамино-дифенилового эфира (полиимид БЗФ) в интервале температур  $-180\text{--}420^\circ$ .

Одновременно изучали влияние термической предыстории на динамические механические свойства этих ПИ.

Динамические вязкоупругие характеристики:  $E'$ , низкочастотная скорость звука  $C$  и  $\tan \delta$  измеряли методом вынужденных резонансных изгибных колебаний консольно закрепленного образца [11].

Измерения проводили одновременно на двух частотах ( $\sim 200$  и  $\sim 1200$  Гц), что позволило определить  $U_a$  основных релаксационных процессов. Точность термостатирования составляла  $\pm 0,5^\circ$ , температуру измеряли термопарой типа хромель-алюминий с точностью  $\pm 0,2^\circ$ .

Относительная погрешность при измерении  $C$  составляла 1–2%, а при измерении  $\tan \delta$  – 5–10%.

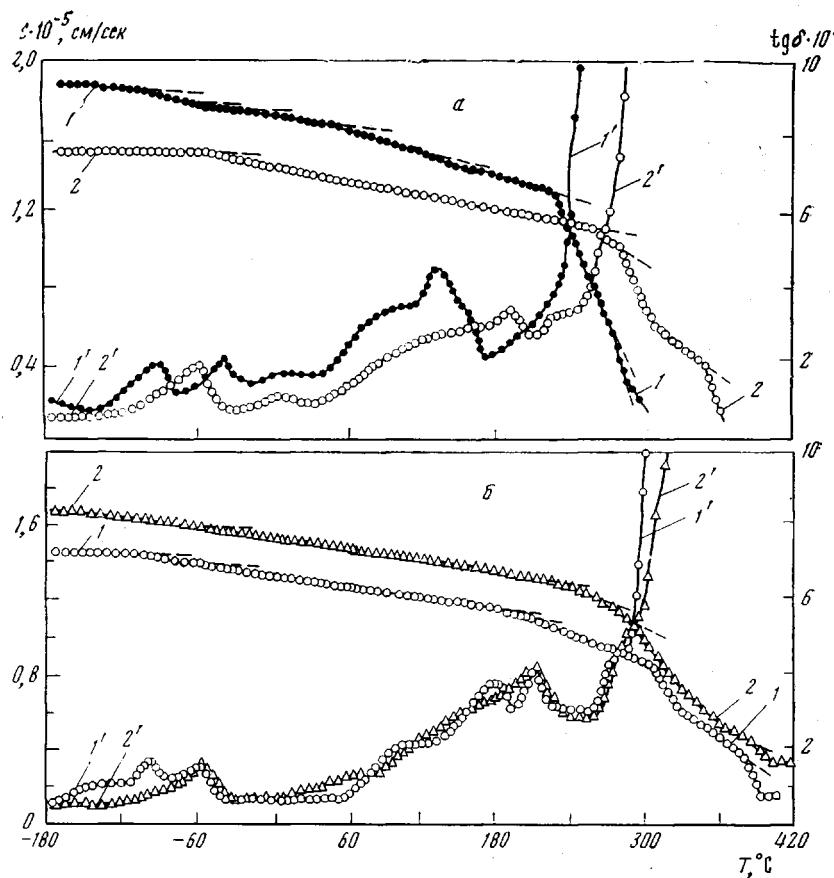
О молекулярной подвижности и релаксационных процессах в ПИ мы судили по максимумам на кривой  $\tan \delta = f(T)$ , а также по температурной зависимости  $C$ .

Ранее было показано, что  $C$  в полимерах, как правило, линейно зависит от температуры, а в тех точках, где меняется характер молекулярного движения, изменяется и температурный коэффициент скорости звука.

Из рисунка, *a* видно, что в ДФО на кривой  $C=f(T)$  существуют температурные переходы при  $-90^\circ, -65^\circ, -40^\circ, 50^\circ, 130^\circ, 232^\circ$  и релаксационные максимумы при  $-88^\circ, -37^\circ$  и  $137^\circ$ .

Наиболее низкотемпературный переход ( $-90^\circ$ ) имеет  $U_a=11$  ккал/моль. Этому температурному переходу соответствует пик  $\tan \delta$  при  $-88^\circ$ , имеющий такую же  $U_a$ . Ранее было показано [11], что во всех полимерах, содержащих фениленовые группы в основной цепи, в интервале температур от  $-100$  до  $-80^\circ$  наблюдается температурный переход релаксационного типа с  $U_a=10\text{--}12$  ккал/моль. Этот температурный переход вызван размежеванием заторможенного движения фениленовых групп. Естественно предположить, что в ДФО температурный переход при  $-90^\circ$  имеет ту же природу, что и в других полимерах, содержащих фениленовые группы в основной цепи (поликарбонат, полисульфон, эпоксидные диановые олигомеры).

Температурный переход при  $-65^\circ\text{--}40^\circ$  и соответствующий ему пик  $\tan \delta$  при  $-37^\circ$ , по-видимому, в значительной степени зависят от содержания влаги в ПИ. Температурные переходы при  $50^\circ$  и  $130^\circ$  и соответствующие им максимумы ( $90^\circ$  и  $137^\circ$ ) в сильной степени зависят от термической предыстории ПИ. В образцах ДФО, подвергнутых отжигу и затем медлен-



Зависимость  $C$  (1, 2) и  $\operatorname{tg} \delta$  (1', 2') исходного (1, 1') и отожженного (2, 2') образцов ДФО (а) и закаленного (1, 1') и отожженного (2, 2') образцов БЗФ (б)

но охлажденных (скорость охлаждения 5 град/мин), эти пики  $\operatorname{tg} \delta$  существенно меньше, чем в исходном ПИ (рисунок, а). Это позволяет предположить, что оба температурных перехода связаны с молекулярной подвижностью незациклизованных фрагментов полиамидокислоты.

Наиболее резкий излом на температурной зависимости  $C$  в исходном ДФО наблюдается при  $232^\circ$ . Выше этой температуры в ДФО становится возможной сегментальная подвижность микроброуновского типа. Таким образом, эта температура является температурой стеклования исходного ПИ ( $\delta=1,402 \text{ г}/\text{см}^3$ ). Полученное значение  $T_c$  несколько меньше того, которое наблюдалось ранее Рудаковым и Бессоновым [1]. Они полагают, что  $T_c$  ДФО равна  $265^\circ$ .

Однако это расхождение связано с тем, что  $T_c$  ПИ зависит от его кристалличности. Так, в ДФО, имевшем большую плотность ( $\rho=1,417 \text{ г}/\text{см}^3$ ) и соответственно более высокую степень кристалличности,  $T_c=282^\circ$  (рисунок, а).

Обращает на себя внимание еще одна особенность этого более закристаллизованного ПИ. Из рисунка видно, что в ДФО, имевшем большую  $\rho$ , в области стеклования на графике  $C=f(T)$  наблюдается два температурных перехода, один из которых расположен при  $260^\circ$ , а второй — при  $282^\circ$ . Можно ожидать, что два температурных перехода в области стеклования связаны с существованием двух типов надмолекулярной организации в аморфных областях ДФО.

Естественно предположить, что температурный переход, наблюдаемый при  $260^\circ$ , связан с размораживанием сегментальной подвижности плохо упорядоченных участков в аморфных областях, а температурный переход при  $282^\circ$  обусловлен размораживанием сегментального движения в более упорядоченных участках аморфных областей.

Наиболее интересным результатом, обнаруженным при исследовании вязкоупругого поведения ДФО, является аномальная зависимость  $C$  (рисунок, *a*) и  $E'$  от степени кристалличности. Оказалось, что ниже  $T_c$  аморфной прослойки  $C$  и  $E'$  в неотожженном образце, имевшем меньшую плотность ( $\rho=1,402 \text{ г}/\text{см}^3$ ), превышали соответствующие параметры в отожженном образце, имевшем большую плотность ( $\rho=1,417 \text{ г}/\text{см}^3$ ) и более высокую степень кристалличности.

Выше  $235^\circ$  наблюдается обычная зависимость  $C$  и  $E'$  от плотности и кристалличности:  $C$  и  $E'$  возрастают с ростом кристалличности. Таким образом, температура  $235^\circ$  является своеобразной точкой инверсии, в которой меняется характер зависимости  $C$  от кристалличности.

Аномальную зависимость  $C$  от степени кристалличности можно понять, если допустить, что кристаллиты ДФО образованы складками полимерных цепей со сравнительно небольшим числом проходных цепей. В этом случае увеличение кристалличности может быть связано с уменьшением плотности аморфной прослойки, что в свою очередь приводит к уменьшению  $C$  в полимере. Таким образом, аномальная зависимость  $C$  от степени кристалличности ниже  $T_c$  аморфной прослойки указывает на то, что для ДФО, видимо, справедлива структурная модель Хоземана – Бонара [12].

Исследование вязкоупругих свойств БЗФ (рисунок, *б*) показывает, что аномальная зависимость  $C$  от степени кристалличности не является типичной для ПИ. Так, для БЗФ во всей области температур, как выше, так и ниже  $T_c$ , наблюдается обычная зависимость  $C$  от степени кристалличности:  $C$  ПИ возрастает с ростом кристалличности и плотности.

Не исключено, что нормальная зависимость  $C$  от кристалличности указывает на то, что кристаллиты БЗФ образованы участками распрымленных цепей. Между тем БЗФ отличается по своему химическому строению от ДФО лишь тем, что в повторяющемся звене вместо дифениленоксидной группы имеет бензофенонную. Таким образом, замена атома кислорода в дифениленоксидной группе карбонильной группой приводит к тому, что в БЗФ становится невозможным образование складчатых кристаллитов, а это, в свою очередь, меняет характер зависимости  $C$  от степени кристалличности. Следовательно, можно ожидать, что наличие бензофенонной группы в основной цепи БЗФ приведет к тому, что этот ПИ будет иметь более жесткую цепь по сравнению с ДФО. Не удивительно, что  $T_c$  БЗФ превышает  $T_c$  ДФО.

Так, в закалённом образце БЗФ ( $\rho=1,407 \text{ г}/\text{см}^3$ )  $T_c=306^\circ$ , в то время как в закаленном образце ДФО  $T_c=232^\circ$ .

Обращает на себя внимание тот факт, что в результате отжига  $T_c$  БЗФ не возросла, как в ДФО, а уменьшилась и в отожженном образце ( $\rho=1,411 \text{ г}/\text{см}^3$ ) составила  $285^\circ$ . Заметим, что в других образцах БЗФ  $T_c$  в зависимости от термической предыстории повышалась от 280 до  $\sim 300^\circ$ .

Молекулярная подвижность БЗФ, по-видимому, ранее не изучалась. На температурной зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  в этом ПИ нами были обнаружены релаксационные максимумы, расположенные при  $-95^\circ$ ,  $-57^\circ$ ,  $183^\circ$  и  $210^\circ$ .

Для наиболее низкотемпературного пика  $\operatorname{tg} \delta$  (при  $-95^\circ$ )  $U_a=13 \text{ ккал}/\text{моль}$ . Это позволяет утверждать, что так же, как и в ДФО, этот пик  $\operatorname{tg} \delta$  связан с размораживанием вращения фениленовых групп. Пик при  $-57^\circ$ , по-видимому, связан с наличием влаги в полимере.

Не исключено, что максимумы, расположенные при  $183$  и  $210^\circ$ , так же, как и в ДФО, связаны с подвижностью кинетических элементов, содержащихся в незациклизованных фрагментах полiamидокислоты.

По графику  $C=f(T)$  в БЗФ нам удалось найти интервал плавления кристаллитов БЗФ. В закаленном образце БЗФ плавление начинается при  $382^\circ$  и заканчивается при  $393^\circ$ , в отожженном образце БЗФ плавление начинается при  $385^\circ$  и заканчивается при  $402^\circ$ . Таким образом, в более закристаллизованном образце интервал плавления оказывается больше ( $\sim 17^\circ$ ), чем в закаленном образце ( $\sim 11^\circ$ ). Это, по-видимому, связано с тем, что при отжиге возникает более широкое распределение кристаллитов по размерам, в то время как средние размеры кристаллитов возрастают.

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
22 XII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, Л. П. Рудаков, Полимииды – новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
2. Г. А. Лущейкин, Б. С. Грингут, Высокомолек. соед., Б14, 53, 1972.
3. G. A. Bernier, D. E. Kline, J. Appl. Polymer Sci., 12, 593, 1968.
4. R. E. Coulehan, T. L. Pickering, Polymer Preprints, 12, 305, 1971.
5. R. M. Ikeda, Polymer Preprints, 6, 807, 1965.
6. R. M. Ikeda, Polymer Letters, 4, 353, 1966.
7. М. И. Бессонов, Высокомолек. соед., А9, 206, 1967.
8. L. E. Amborsky, Industr. and Engng Chem. Product Res. and Development, 2, 189, 1963.
9. О. В. Калистов, Е. В. Корнеева, Высокомолек. соед., 2, 1056, 1960.
10. И. И. Перепечко, Л. А. Квачева, И. И. Левантовская, Высокомолек. соед., А13, 702, 1971.
11. И. И. Перепечко, Л. А. Квачева, Л. А. Ушаков, А. Я. Светов, В. А. Гречишгин, Пласт. массы, 1970, № 8, 43.
12. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968.