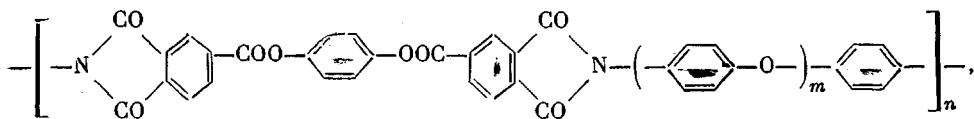


**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВ ПОЛИЭФИРИМИДОВ НА РАЗНЫХ СТАДИЯХ  
ТЕРМООБРАБОТКИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

***Н. П. Кузнецов, А. В. Сидорович, [Н. А. Адррова],  
М. И. Бессонов, А. М. Дубнова, М. М. Котон***

Ароматические полиимиды, содержащие шарнирные связи как в диангидридной, так и диаминной составляющей звена, при термической циклизации способны кристаллизоваться до больших степеней, четко проявляя признаки перехода первого рода [1, 2]. Такие же явления наблюдались и у полиифиримидов (ПЭИ), которые подробно исследованы структурными методами [3, 4]. В связи с этим важно выяснить, как влияет термообработка, приводящая к глубокой кристаллизации, на механические свойства ПЭИ. Другим аргументом в пользу такого исследования является также то, что до сих пор изучение проводилось лишь на полиимидах слабо или совсем не кристаллизующихся [1].

Мы изучали влияние термообработки на деформационно-прочностные характеристики ряда полиэфиров, содержащих различное число фениленоксидных групп в диаминной части звена, общей формулы



где  $m = 1 - 4$ . Синтез полимеров описан в работе [5]. Ниже приведены экспериментальные данные для ПЭИ-IV ( $m = 3$ ). Для других ПЭИ получены качественно аналогичные результаты, которые для краткости изложения опущены.

Все исследования проводили на изотропных пленках толщиной 30–40 мкм, которые отливали из растворов полиифиримидокислот (ПЭАК) в ДМФ и предварительно сушили сутки при комнатной температуре, а затем 1 час при 80°. Полученные таким образом исходные пленки снимали со стеклянной подложки и подвергали ступенчатой термообработке в вакууме ( $10^{-2}$  torr). При каждой температуре (через 25–50°) пленку выдерживали 30 мин. (выше 400° — по 15 мин.). После каждой ступени обработки часть пленки использовали для испытаний.

Определение термомеханических кривых, деформационно-прочностных характеристик и динамического модуля Юнга проводили на установках, описанных в работах [6, 7]. Рентгенографические исследования выполнены на дифрактометре УРС-50И, снабженном высокотемпературной камерой, позволяющей проводить измерения в области температур до 500°. Использовали  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, монохроматизированное никелем. Плотность измеряли флотационным методом в смеси  $\text{CCl}_4$  — толуол.

На рис. 1, а приведены дифрактограммы ПЭИ-IV после разных этапов термообработки. Видно, что четкие кристаллические рефлексы ( $2\theta = 18,6$  и  $21,7^\circ$ ) появляются только после прогревания выше 200°. Их интенсивность растет до 400°, а затем несколько убывает. После прогревания при 430° происходит аморфизация, рефлексы исчезают. Таким образом, рентгеновские данные показывают, что ПЭИ-IV подобно другим полиифиримидам [3, 4], кристаллизуются в основном после превращения в имидную форму (она заканчивается [3, 4] к 200–210°), при этом процесс кристаллизации, как и для полииаримидов [1], однократен: разрушенная кристаллическая структура не восстанавливается вновь при последующем охлаждении.

Эти явления четко идентифицируются по температурным зависимостям динамического модуля Юнга. При нагревании исходного образца

(рис. 1, б, кривая 1) спад модуля, начиная со  $100^\circ$ , связан с переходом полиамидокислоты в размягченное состояние. Полностью этот переход, однако, не реализуется вследствие циклизации, сопровождающейся [1] ростом модуля упругости. Минимум модуля при  $150^\circ$  — результат конкуренции этих процессов. Независимость модуля от температуры при  $180$ — $210^\circ$  свидетельствует о завершении циклообразования. Судя по дифрактограммам, все явления проходят в аморфном состоянии. Второй спад модуля при  $230$ — $240^\circ$  связан с размягчением ПЭИ. Здесь переход в высокоэластическое состояние лимитируется чисто физическим процессом — кристаллизацией, о чем свидетельствует рост модуля упругости

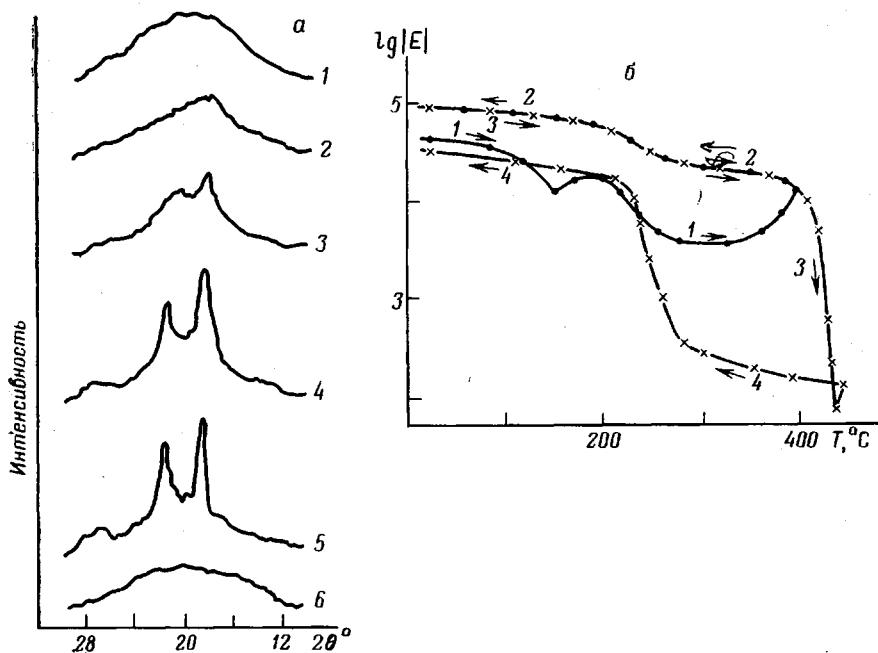


Рис. 1. Дифрактограммы пленки ПЭИ-IV, предварительно прогретой до  $80$  (1),  $200$  (2),  $250$  (3),  $350$  (4),  $400$  (5),  $430^\circ$  (6) (а) и зависимость динамического модуля Юнга пленки ПЭИ-IV от температуры при двух последовательных циклах нагревание — охлаждение; частота  $72$  гц, скорость нагревания — охлаждения  $5$  град/мин (пояснения кривых см. в тексте) (б)

Е при повышении температуры от  $300$  до  $390^\circ$ . При последующем охлаждении (рис. 1, б, кривая 2) модуль упругости устанавливается на уровне, характерном для высококристаллических изотропных полимеров: при  $20^\circ$   $E = 1 \cdot 10^5$  кГ/см $^2$ . «Ступенька» в области  $230$ — $240^\circ$  отвечает стеклованию аморфной фазы, высота которой определяется степенью кристалличности, достигнутой к моменту прекращения нагревания. При нагревании закристаллизованного ПЭИ (рис. 1, б, кривая 3) до  $400^\circ$  наблюдается обратимое изменение модуля упругости в области размягчения аморфной фазы ( $\sim 230^\circ$ ), выше  $400^\circ$  возникает резкое необратимое падение модуля, обусловленное разрушением кристаллической фазы ( $420$ — $430^\circ$ ). При последующем охлаждении (рис. 1, б, кривая 4) модуль упругости остается на уровне, характерном для высокоэластического состояния ( $\sim 100$  кГ/см $^2$ ), до области стеклования ПЭИ ( $\sim 240^\circ$ ), где происходит скачок модуля. Эта картина в дальнейшем воспроизводится и при повторных температурных циклах. Утрата способности к фазовому переходу первого рода, очевидно, связана с резким ускорением деструкционных процессов после перехода через температуру плавления ( $430^\circ$  для ПЭИ-IV)

и образованием сетки [1]; о последнем свидетельствует быстрое возрастание модуля упругости выше  $430^\circ$  (рис. 1, б, кривая 3).

Приведенные данные позволяют фиксировать температуры, где происходят процессы циклизации, кристаллизации и аморфизации. В свою очередь это дает возможность объяснить закономерности изменения свойств ПЭИ по прошествии последовательных стадий термообработки и выбрать оптимальный ее режим.

На рис. 2 представлены результаты измерения при  $20^\circ$  плотности и механических характеристик пленок ПЭИ-IV в зависимости от максимальной температуры, после которой термообработка прекращалась.

Зная плотность кристаллической ячейки ( $\rho_k = 1,46 \text{ г}/\text{см}^3$ ) и принимая за плотность  $\rho_a$  аморфного ПЭИ-IV плотность образца, прогретого до  $430^\circ$  ( $\rho_a = 1,32 \text{ Г}/\text{см}^3$ )\*,

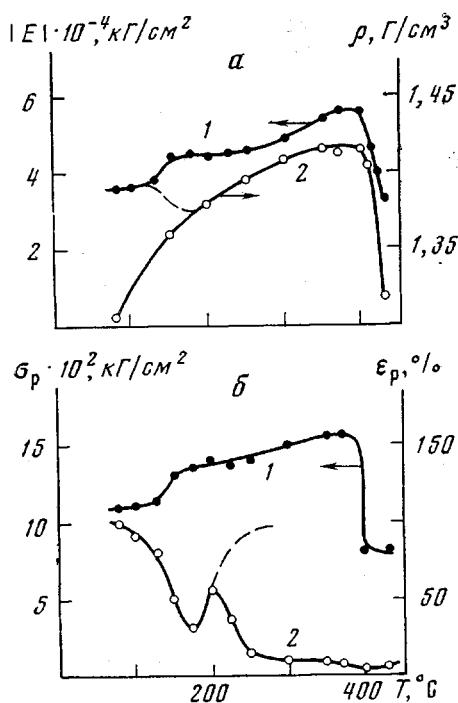


Рис. 2

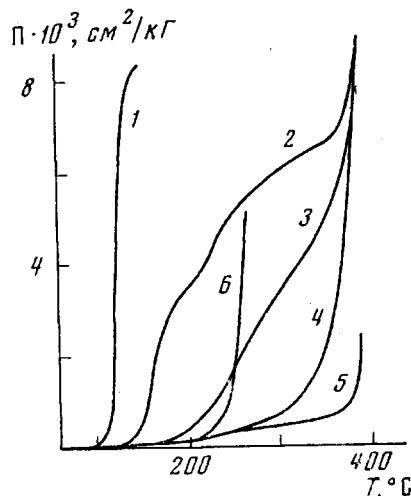


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость динамического модуля Юнга (1) и плотности пленки ПЭИ-IV (2) от температуры предварительного прогрева (а) и зависимость прочности (1) и удлинения (2) при разрыве пленки ПЭИ-IV (б) от температуры предварительного прогревания, температура испытаний  $20^\circ$

Рис. 3. Температурные зависимости податливости образцов ПЭИ-IV (П) предварительно прогретых до  $80$  (1),  $150$  (2),  $200$  (3),  $300$  (4),  $400$  (5) и  $430^\circ$  (6).

Напряжение  $50 \text{ кГ}/\text{см}^2$ , скорость нагревания  $5 \text{ град}/\text{мин}$

были рассчитаны степени кристалличности пленок. Их значения для соответствующих температур обработок приведены на рис. 2, а. Степень кристалличности ПЭИ-IV достигает  $\sim 70\%$ , что значительно больше, чем наблюдалось для хорошо кристаллизующихся полиаримидов [2].

Рассматривая данные по механическим характеристикам (рис. 2), необходимо отметить скачкообразный рост прочности  $\sigma_p$  и модуля упругости  $E$  в области  $130 - 180^\circ$ . Это можно связать с возникновением предкристаллизационной упорядоченности ПЭИ, обнаруженной в работе [4]. У некристаллизующихся полиаримидов после циклизации модуль упругости уменьшается (пунктир на рис. 2, а). Для аморфизованных ПЭИ модуль упругости при  $20^\circ$  также меньше, чем для исходных ПЭАК (рис. 1, б).

\* Расчет по соотношению  $\rho_k = 1,18 \rho_a - 0,11$  [8] дает  $\rho_a = 1,33 \text{ Г}/\text{см}^3$ .

и 2, а). При дальнейшем прогревании выше  $200^\circ$   $\sigma_p$  и  $E$  возрастают монотонно, примерно пропорционально степени кристалличности, достигая максимальных значений после термообработки вблизи температуры плавления.

Относительные удлинения при разрыве  $\varepsilon_p$  изменяются по ходу термообработки существенное и более сложным образом. В области циклизации имеется типичный для полиимидов минимум  $\varepsilon_p$  [1, 9]. Для некристаллизующихся полиаримидов за ним следует монотонное возрастание  $\varepsilon_p$  (пунктир на рис. 2, б). В данном же случае после прогревания вблизи температуры размягчения в связи с начавшейся кристаллизацией относительные удлинения вновь снижаются. Это приводит при высоких степенях кристалличности к образованию хрупкого ( $\varepsilon_p = 3-5\%$ ) полимера.

Термомеханические свойства ПЭИ при высоких температурах также существенно зависят от условий термообработки. Это видно по кривым в координатах податливость — температура для пленок ПЭИ-IV различной предыстории (рис. 3). Для исходной пленки податливость резко возрастает в области размягчения ПЭАК (кривая 1). Для частично зациклizedированного ПЭАК (кривая 2) наблюдаются три области ускоренного возрастания податливости, связанные с размягчением ПЭАК, ПЭИ и плавлением последнего. По мере завершения циклизации и увеличения степени кристалличности первые два перехода постепенно вырождаются (кривые 3—5). Податливость при высоких температурах уменьшается. Аморфизация восстанавливает резкий рост податливости в области размягчения ПЭИ (кривая 6).

Эти данные показывают, что с увеличением степени кристалличности область температур механической работоспособности ПЭИ расширяется. Этот положительный эффект ограничивается, однако, повышением хрупкости, снижением разрывных удлинений при нормальных температурах (рис. 2, б). Поэтому при выборе режима термообработки ПЭИ и других кристаллизующихся полиимидов необходимо учитывать оба эти обстоятельства. Из рис. 2 видно, что для получения достаточно эластичных пленок термообработку следует заканчивать при температуре на  $10-20^\circ$  выше температуры размягчения, доводя степень кристалличности до  $\sim 50\%$ .

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
10 IV 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
2. В. Е. Смирнова, М. И. Бессонов, Ф. С. Флоринский, А. П. Рудаков, Ю. Г. Баклагина, Высокомолек. соед., B13, 531, 1971.
3. Н. А. Адррова, А. И. Артиков, Ю. Г. Баклагина, Т. И. Борисова, М. М. Котон, Е. В. Кущинская, А. Мирзаев, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., A14, 2166, 1972.
4. Н. А. Адррова, А. И. Артиков, Ю. Г. Баклагина, Т. И. Борисова, М. М. Котон, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., A15, 153, 1973.
5. Н. А. Адррова, А. М. Дубнова, М. М. Котон, Н. П. Кузнецов, Высокомолек. соед., B16, 504, 1974.
6. А. П. Рудаков, Н. А. Семенов, Механика полимеров, 1965, № 3, 155.
7. А. П. Рудаков, Диссертация, 1969.
8. М. И. Бессонов, В. Е. Смирнова, Высокомолек. соед., B13, 352, 1971.
9. R. D. Dine-Hart, W. W. Wright, J. Appl. Polymer Sci., 11, 609, 1967.