

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

№ 6

1979

УДК 541.64:539(2+3)

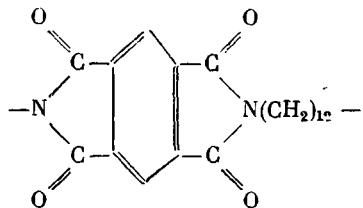
## СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТЬЕВОГО ПОЛИАЛКАНИМИДА

Азриэль А. Е., Гоморева З. И., Казарян Л. Г.,  
Лурье Е. Г., Пинаева Н. К., Чернова А. Г.

Исследованы структурные и механические характеристики литьевых образцов полиалканимида марки АИ-1Г, синтезированного на основе пиromеллитового диангидрида и додекаметилендiamина. Найдена корреляция между величиной относительного удлинения при разрыве и долей ориентированных кристаллитов. По температурным кривым механических свойств определены характерные температуры переходов полиалканимида. Рассмотрено изменение структурно-механических свойств этого полимера после термостарения.

Жирноароматические полииимида или, как их называют, полиалканимиды — новые, весьма перспективные полимеры [1]. Они сочетают в себе достаточно высокую термостабильность с хорошими физико-механическими свойствами, эластичны, растворимы, способны кристаллизоваться. Полиалканимиды могут быть переработаны методом литья под давлением. Трудность такой переработки обусловлена близостью температур плавления кристаллической фазы и деструкции полимера. В литературе имеются многочисленные сведения о структуре и практически отсутствуют данные о механических свойствах полиалканимидов.

Целью настоящей работы было изучение комплекса структурных и механических характеристик литьевых образцов полиалканимида АИ-1Г, синтезированного на основе пиромеллитового диангидрида и додекаметилендiamина, имеющего следующее строение мономерного звена:



При этом ставилась задача выявить наиболее чувствительные к переработке структурные параметры и оценить корреляционную связь между ними и механическими свойствами.

Образцы в виде лопаток, соответствующих типу № 6 ГОСТ 11262-76, отливали под давлением в одногнездную форму на шнековой машине «Куаси» при удельном давлении 700 кГ/см<sup>2</sup>, скорости впрыска 3 сек., выдержке под давлением 30 сек. и времени охлаждения в форме 40 сек.; температура формы 180–200°. Температуру литья меняли от 280 до 315°.

Методом рентгеновской дифракции под большими углами были оценены следующие параметры структуры: 1) характер текстуры, 2) степень ориентации кристаллитов, 3) доля ориентированных кристаллитов. Выявление характера текстуры (расположение кристаллитов относительно направления литья) проводили съемкой на аппарате УРС-60 в камере РКВ-86. Для оценки следующих двух параметров про-

водили съемку на дифрактометре ДРОН-1 при регистрации рентгеновых лучей методом прохождения. Для этого образец располагали под углом  $\theta$ , а счетчик – под углом  $2\theta$  к первоначальному пучку, и записывали кривую азимутального распределения интенсивности рефлекса 001 при медленном вращении образца вокруг оси, перпендикулярной оси текстуры. На рис. 1 приведена такая кривая в координатах  $I(\varphi)$ , где  $I$  – интенсивность рассеяния, а  $\varphi$  – угол поворота образца. Она представляет собой сумму рассеяния рентгеновых лучей от двух систем: 1) рассеяние от системы неориентированных кристаллитов, которое не зависит от угла  $\varphi$  (обозначим интегральную интенсивность этой части кривой через  $I$ ) и 2) рассеяние от системы ориентированных кристаллитов, представляющее собой колоколообразную функцию ( $I/\varphi$ ), угловая полуширина которой используется для оценки степени ориентации кристаллитов. Зная интегральную интенсивность рассеяния от системы ориентированных и неориентированных кристаллитов, можно оценить долю кристаллитов  $L$ , которая является отношением числа ориентированных кристаллитов к общему числу кристаллитов в рассеивающем объеме. Такой параметр для аксиальной структуры кристаллитов был впервые введен в работе [2]; однако формула, приведенная в этой работе, не подходит для расчета доли ориентированных кристаллитов  $\alpha$  по рефлексу 001. В настоящей работе получена формула, которая имеет наибольшее общее применение

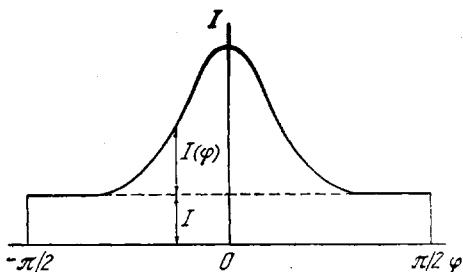


Рис. 1. Кривая азимутального распределения интенсивности рассеяния рентгеновых лучей для полиалканимида

приведенная в этой работе, не подходит для расчета доли ориентированных кристаллитов  $\alpha$  по рефлексу 001. В настоящей работе получена формула, которая имеет наибольшее общее применение

$$\alpha = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \sin \varphi d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \sin \varphi d\varphi + \frac{I}{\pi}}$$

Малоугловые съемки проводили в камере с точечной коллимацией. Во всех съемках использовали  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучение с никелевым фильтром.

Механические свойства образцов определяли по методике ГОСТ 11262-76 на универсальной разрывной машине «ЦВИК» с постоянной скоростью растяжения в интервале температур 20–200°. При определении разрушающего напряжения при растяжении  $\sigma_p$ , предела текучести  $\sigma_t$  и относительного удлинения при разрыве  $\varepsilon_p$  скорость растяжения составляла 10 мм/мин, а при определении модуля упругости  $E$  – 1 мм/мин.

Литьевые лопатки из полиалканимида имеют частично-кристаллическую структуру, степень кристалличности ~40%, кристаллиты в лопатках ориентированы осью с параллельно направлению литья. По длине рабочей части лопаток структура меняется незначительно. Расхождение в величинах угла дезориентации и доли ориентированных кристаллитов не превышает 5%. Такая картина структуры наблюдалась на литьевых лопатках многих частично-кристаллических полимеров (полиэтилен, полиформальдегид, полиамид-12) [3]. Из рис. 2 видно, что ориентированы в основном только кристаллиты в поверхностном слое, центральный слой почти не ориентирован (см. вкл. к стр. 1317).

Как оказалось, угол дезориентации осей с кристаллитами довольно консервативный параметр, он мало зависит от условий переработки, составляет в основном 18–22° и мало сказывается на деформационных характеристиках полимера. Наиболее чувствительным параметром является доля ориентированных кристаллитов, которая в образцах полиалканимида меняется в широких пределах от 40–80%.

Изучение механических свойств полиалканимида в зависимости от условий переработки, а также разброса характеристик для разных образ-

зований съемку на дифрактометре ДРОН-1 при регистрации рентгеновых лучей методом прохождения. Для этого образец располагали под углом  $\theta$ , а счетчик – под углом  $2\theta$  к первоначальному пучку, и записывали кривую азимутального распределения интенсивности рефлекса 001 при медленном вращении образца вокруг оси, перпендикулярной оси текстуры. На рис. 1 приведена такая кривая в координатах  $I(\varphi)$ , где  $I$  – интенсивность рассеяния, а  $\varphi$  – угол поворота образца. Она представляет собой сумму рассеяния рентгеновых лучей от двух систем: 1) рассеяние от системы неориентированных кристаллитов, которое не зависит от угла  $\varphi$  (обозначим интегральную интенсивность этой части кривой через  $I$ ) и 2) рассеяние от системы ориентированных кристаллитов, представляющее собой колоколообразную функцию ( $I/\varphi$ ), угловая полуширина которой используется для оценки степени ориентации кристаллитов. Зная интегральную интенсивность рассеяния от системы ориентированных и неориентированных кристаллитов, можно оценить долю кристаллитов  $L$ , которая является отношением числа ориентированных кристаллитов к общему числу кристаллитов в рассеивающем объеме. Такой параметр для аксиальной структуры кристаллитов был впервые введен в работе [2]; однако формула, приведенная в этой работе, не подходит для расчета доли ориентированных кристаллитов  $\alpha$  по рефлексу 001. В настоящей работе получена формула, которая имеет наибольшее общее применение

$$\alpha = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \sin \varphi d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \sin \varphi d\varphi + \frac{I}{\pi}}$$

Малоугловые съемки проводили в камере с точечной коллимацией. Во всех съемках использовали  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучение с никелевым фильтром.

Механические свойства образцов определяли по методике ГОСТ 11262-76 на универсальной разрывной машине «ЦВИК» с постоянной скоростью растяжения в интервале температур 20–200°. При определении разрушающего напряжения при растяжении  $\sigma_p$ , предела текучести  $\sigma_t$  и относительного удлинения при разрыве  $\varepsilon_p$  скорость растяжения составляла 10 мм/мин, а при определении модуля упругости  $E$  – 1 мм/мин.

Литьевые лопатки из полиалканимида имеют частично-кристаллическую структуру, степень кристалличности ~40%, кристаллиты в лопатках ориентированы осью с параллельно направлению литья. По длине рабочей части лопаток структура меняется незначительно. Расхождение в величинах угла дезориентации и доли ориентированных кристаллитов не превышает 5%. Такая картина структуры наблюдалась на литьевых лопатках многих частично-кристаллических полимеров (полиэтилен, полиформальдегид, полиамид-12) [3]. Из рис. 2 видно, что ориентированы в основном только кристаллиты в поверхностном слое, центральный слой почти не ориентирован (см. вкл. к стр. 1317).

Как оказалось, угол дезориентации осей с кристаллитами довольно консервативный параметр, он мало зависит от условий переработки, составляет в основном 18–22° и мало сказывается на деформационных характеристиках полимера. Наиболее чувствительным параметром является доля ориентированных кристаллитов, которая в образцах полиалканимида меняется в широких пределах от 40–80%.

Изучение механических свойств полиалканимида в зависимости от условий переработки, а также разброса характеристик для разных образ-

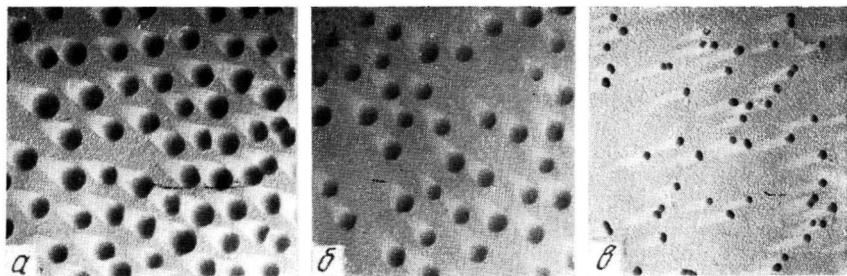


Рис. 1. Электронные микрофотографии частиц латексов ( $\times 12\,600$  раз): *a* — ЭМ-4, *б* — ЭМ-10, *в* — ЭМ-20

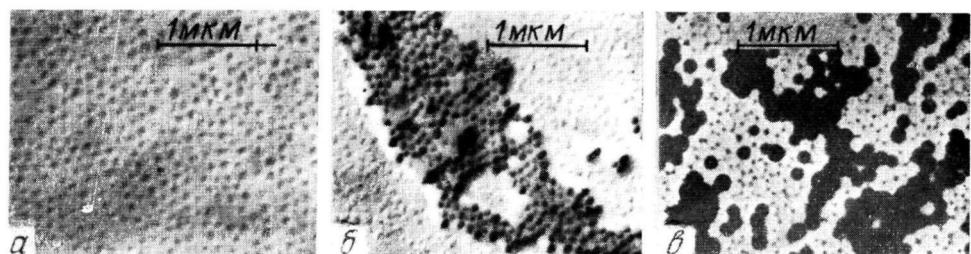


Рис. 5. Электронные микрофотографии реплик с поверхности пленок латексов: *а* — ЭМ-4, *б* — ЭМ-20, *в* — латекса бутадиен-стирольного сополимера, спитого дивинилбензолом (из работы [3])

К статье Азриэль А. Е. и др.

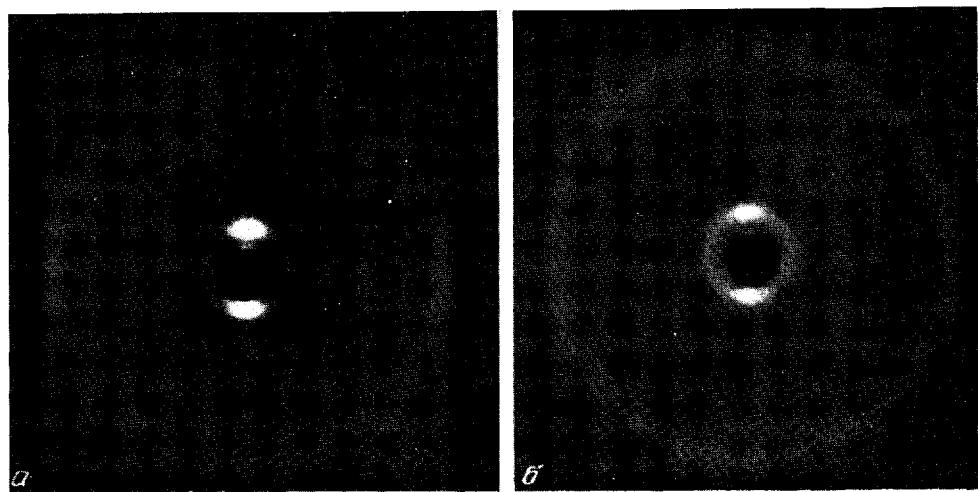


Рис. 2. Рентгенограмма поверхностного (а) и объемного слоя (б) литьевого образца АИ-1Г

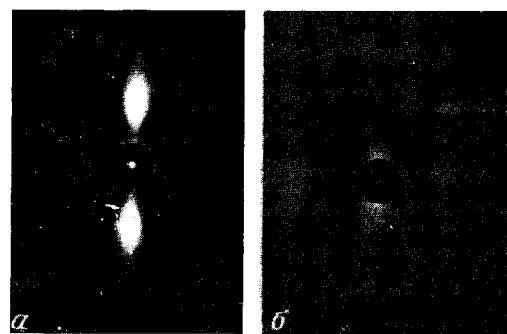


Рис. 6. Малоугловые рентгенограммы исходных (а) и термобработанных при 200° образцов поликарбоната (б)

цов одной партии, переработанных по единому режиму, показало, что величины  $\sigma_p$  и  $\sigma_t$  мало меняются и находятся при комнатной температуре в пределах 450–600 и 550–650 кГ/см<sup>2</sup> соответственно. В то же время эластичность образцов может существенно меняться и составлять от 10 до 140%. На рис. 3 приведена дифференциальная кривая распределения показателя  $\varepsilon_p$  для разных образцов одной партии полимера. На этой кривой можно выделить область довольно широкого максимума, соответствующего диапазону  $\varepsilon_p = 20–60\%$ , и область плато, отвечающей образцам с  $\varepsilon_p = 80–110\%$ .

Растяжение полиалканимида имеет характер, типичный для кристаллических полимеров, т. е. осуществляется с образованием шейки. Критическая величина деформации, отвечающей образованию шейки, стабильна

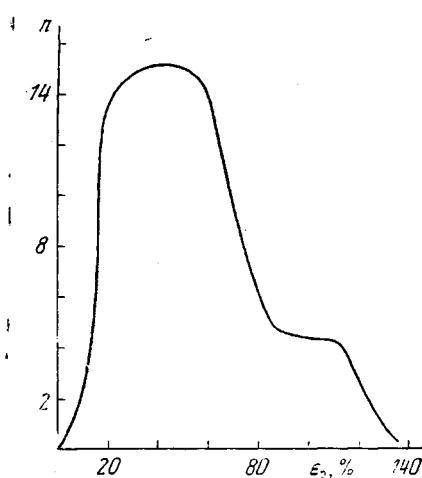


Рис. 3. Дифференциальная кривая распределения образцов по величине относительного удлинения при разрыве

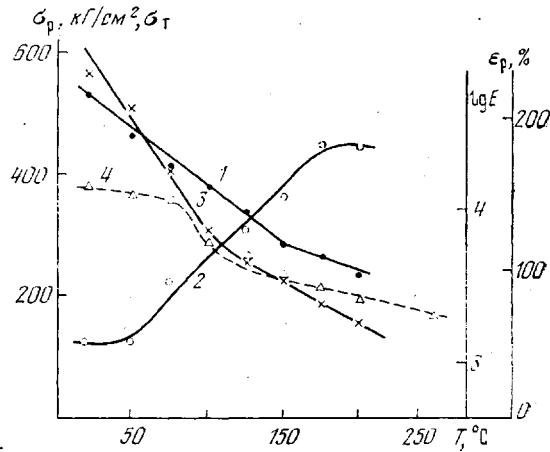


Рис. 4. Температурная зависимость механических свойств при растяжении образцов полиалканимидов; 1 –  $\sigma_p$ ; 2 –  $\varepsilon_p$ , 3 –  $\sigma_t$  и 4 – E

для всех образцов полиалканимида и соответствует при 20° 10–15%. Переход напряжений в области образования шейки – также весьма стабильная для всех образцов величина: напряжение уменьшается на ~15%. Измерение геометрических размеров исходного образца и шейки показало, что локальная деформация при возникновении шейки при 20° также постоянна и соответствует 100–110%. Таким образом, величина  $\varepsilon_p$  отвечает объемной доле образца, участвующей в деформации. Возникает вопрос, связана ли в таком случае эта величина с исходными структурными характеристиками образца. Для ответа на него были проведены параллельные механические испытания и рентгенографические исследования на одних и тех же образцах.

Величины  $\varepsilon_p$  для выбранных образцов составляли 10, 55, 105, 130%, а доля ориентированных кристаллитов менялась в следующей последовательности: 72, 60, 43, 52%. Это указывает на корреляцию между долей ориентированных кристаллитов и долей образца, способной к переходу в шейку. Небольшая инверсия в области  $\alpha=40–50\%$  не противоречит этому выводу, так как для соответствующих образцов наблюдается полный переход в шейку, а различие в  $\varepsilon_p$  связано только с дополнительным деформированием самой шейки. Таким образом, для полной реализации деформируемости литьевых образцов величина  $\alpha$  не должна превышать 40–50%.

Одним из способов регулирования ориентации, а следовательно, и эластичности образцов полиалканимидов является изменение температурных

режимов литья. Так, образцы, отлитые в интервале температур 280–295°, характеризовались низкими средними значениями  $\varepsilon_p$  (не более 20%) и высокой долей ориентированных кристаллитов (до 80%). С повышением температур переработки до 290–310° средние значения удлинения повышались до 50%, а средняя по образцам доля ориентированных кристаллитов понижалась до 60%. Таким образом, эти примеры указывают на взаимосвязь между величинами  $\varepsilon_p$  и  $\alpha$ .

На рис. 4 представлены температурные зависимости механических свойств образцов полиалканимидов. Следует отметить высокое значение показателя  $\sigma_p$  при 200°, что указывает на возможность кратковременной эксплуатации полимера при этой температуре.

Отметим характерные температурные области изменения механических характеристик. На кривой модуля упругости имеется точка перегиба в области 90°. Этот переход был зафиксирован акустическим методом и идентифицирован как  $T_c$  аморфной фазы полимера [4]. В области  $T_c$  происходит инверсия между соотношением  $\sigma_p$  и  $\sigma_t$ , при  $T > T_c$  величина  $\sigma_p$  становится более высокой, чем  $\sigma_t$ . Это связано с тем, что процесс шейкообразования после размягчения аморфной фазы распространяется на весь образец и за-

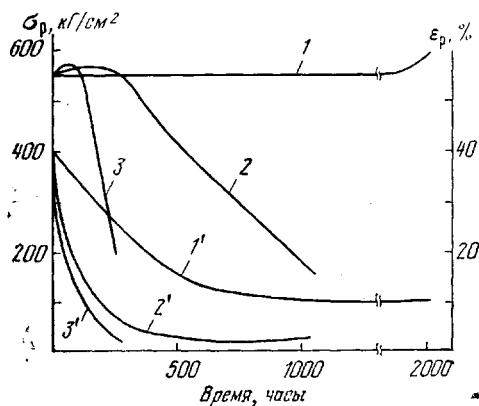


Рис. 5. Влияние времени старения при 150 (1, 1'), 180 (2, 2') и 200° (3 и 3') на величины  $\sigma_p$  (1–3) и  $\varepsilon_p$  (1'–3')

канчивается ориентационным упрочнением. Кроме того, в области  $T_c$  имеется излом на температурной кривой  $\sigma_p$ : при переходе через  $T_c$  интенсивность понижения  $\sigma_p$  с ростом температуры падает. На кривой  $\sigma_p$  также имеется излом, однако он соответствует более высокой температуре (~150°) и связан, по всей вероятности, с изменением молекулярной подвижности уже кристаллической фазы [4]. Косвенным подтверждением этого явления является тот факт, что при указанной температуре возрастает деформация в шейке. В области температур 20–125° она составляет 100–110%, а при 175–200° – достигает 180%. Более высокая деформация в шейке приводит к большей величине ориентационного упрочнения, а значит и к увеличению  $\sigma_p$ . Рост разрывного удлинения с увеличением температуры, как следует из вышесказанного, обусловлен двумя факторами: возрастанием доли образца, участвующего в деформации, и увеличением степени деформации при образовании шейки выше 150°. Характерные области изменения механических свойств полиалканимода при изменении температуры испытания не зависят от условий переработки. На это указывает сравнение наших данных с данными для полимера, переработанного экструзионным методом [5].

Рассмотрим теперь изменение механических свойств полиалканимода после длительного термостарения на воздухе при различных температурах. Эти данные сведены на рис. 5. Старение при 150° не приводит к изменению прочности вплоть до 2000 час. экспозиции. При повышении температуры до 180–200° резкое падение прочности соответствует временам более 250 и 100 час. соответственно. Величина  $\varepsilon_p$  понижается более заметно, чем прочность. Однако даже после 2000 час. выдержки при 150°  $\varepsilon_p$  сохраняется на уровне 10% при 20° и на уровне 40% при температуре испытания 150°. В то время как термостарение при 180–200° вызывает сильное увеличение хрупкости образцов, величина  $\varepsilon_p$  достигает при 20° 1–3% и не превышает 5% при 150°. Одновременно было изу-

ченено влияние термостарения на структуру литьевых лопаток. Результаты исследования показали, что термостарение при  $150-200^{\circ}$  не приводит к существенным изменениям структуры на уровне кристаллитов. В процессе термообработки при  $200^{\circ}$  происходит небольшой рост степени кристалличности от 40 до 50%, увеличивается угол дезориентации кристаллитов поверхностного слоя. Однако резкие изменения наблюдаются в области малоугловой дифракции рентгеновых лучей, отражающей структуру на надмолекулярном уровне. В исходных образцах малоугловой рефлекс имеет радиальную форму с очень узким поперечником (рис. 6, а). Отжиг при  $150^{\circ}$  приводит к уширению малоуглового рефлекса, при  $200^{\circ}$  малоугловой рефлекс пропадает (рис. 6, б). На экваторе малоугловых рентгенограмм появляется диффузное рассеяние, которое особенно сильно на образцах, отожженных при  $200^{\circ}$ . Появление диффузного рассеяния свидетельствует о том, что в полимере образуются микропоры, которые приводят к разрушению надмолекулярной организации и соответственно уширению малоуглового рефлекса [6]. Появившиеся микропоры ответственны также за то, что произошло резкое уменьшение разрывного удлинения при том, что прочность остается на уровне исходной. Термостарение при  $200^{\circ}$  приводит к дальнейшему увеличению концентрации микропор и их росту, т. е. к переходу уже к макропорам и к магистральным трещинам, хорошо визуально видимым на поверхности и в объеме методом дефектоскопии. Такие трещины делают материал совершенно хрупким, т. е. приводят к падению как  $\varepsilon_p$ , так и  $\sigma_p$ .

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
13 VI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, Н. А. Чурочкина, Я. С. Выгодский, Г. В. Жданова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А13, 4146, 1971.
2. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 5, 976, 1963.
3. Л. Г. Казарян, Л. А. Зезина, И. М. Абрамова, Р. Г. Гумен, В. В. Кузнецов, И. Г. Кузнецова, Пласт. массы, 1973, № 7, 2.
4. И. И. Перепечко, О. В. Старцев, А. Г. Чернова, Н. К. Пинаева, Высокомолек. соед., Б18, 49, 1976.
5. А. Г. Чернова, М. Л. Лебединская, Н. К. Пинаева, Л. П. Некрасова, Производство и переработка пластмасс и синтетических смол, 1977, № 7, 20.
6. А. И. Слуцкер, Докторская диссертация, Ленинград, ФТИ АН СССР, 1965.

---

#### THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF CAST POLYALKANEIMIDE

Azriel A. E., Gomoreva Z. I., Kazaryan L. G., Lurie E. G.,  
Pinaeva N. K., Chernova A. G.

#### Summary

The structural and mechanical characteristics of cast specimens of a AI-1G grade polyalkaneimide synthesized on the basis of pyromellite dianhydride and dodecamethylene diamine are investigated. A correlation between the relative break elongation value and the fraction of oriented crystallites is found. The characteristic temperatures of polyalkaneimide transitions are determined by the temperature curves of mechanical properties. The variation of this polymer structural mechanical properties after thermal ageing is considered.

---