

УДК 541.64:539.3

**О ВЗАИМОСВЯЗИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК  
ПОЛИМЕРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ  
ИМИДИЗАЦИИ ПОЛИ-(*n,n'*-ДИФЕНИЛЕНОКСИД)-  
ПИРОМЕЛЛИТАМИДОКИСЛОТЫ, С УСЛОВИЯМИ  
ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ**

*Коршак Б. В., Берестнева Г. Л., Марихин В. А.,  
Мясникова Л. П., Ломтева А. Н., Комарова Л. И.,  
Зимин Ю. Б.*

Проведено изучение деформационно-прочностных свойств пленок полимеров, образующихся при термической имидизации поли-(*n,n'*-дифениленоксид) пиromеллитамидокислоты в широком диапазоне температур. Показано, что свойства пленок зависят от условий проведения термической полициклизации. Показано, что реакция внутримолекулярного распада *o*-карбоксиамидных фрагментов, протекающая при температурах до 200°, не оказывает существенного влияния на комплекс деформационно-прочностных свойств образующихся полимеров при проведении реакции в твердой фазе; при более высоких температурах имидизации определяющую роль играет макромолекулярная природа исходного полимерного реагента.

В настоящее время наиболее перспективным из полиимидов является поли(*n, n'*-дифениленоксид)пиromеллитимид [1]. Для получения материалов на основе этого полимера используют двухстадийный метод [1, 2]. Он состоит в получении на первой стадии процесса поли(*n, n'*-дифениленоксид)пиromеллитамидокислоты, из реакционных растворов которой формуют пленки и волокна. Вторая стадия представляет собой реакцию внутримолекулярной полициклизации *o*-карбоксиамидных фрагментов макромолекул этого полимера, осуществляемую в твердых полимерных изделиях термическим путем. Анализ результатов работ, посвященных изучению влияния условий проведения процесса на глубину степени превращения и на комплекс деформационно-прочностных свойств получаемых этим методом материалов, показал, что термообработка в ряде случаев сопровождается немонотонным изменением свойств [3–5]. В этих работах резкое ухудшение деформационно-прочностных характеристик материала на отдельных стадиях процесса имидизации (термообработка при 100–200°) связывали с интенсификацией различных побочных химических реакций, затрагивающих *o*-карбоксиамидные фрагменты макромолекул [3, 5–12]. Последующее возрастание прочности и эластичности при более высокотемпературной обработке объяснялось взаимодействием по концевым группам, в результате которого существенно увеличивалась молекулярная масса [3, 9]. К таким реакциям, приводящим к деструкции цепей макромолекул, могут быть отнесены гидролиз [6, 7], переамидирование [5, 7], внутримолекулярный распад реакционных *o*-карбоксиамидных фрагментов [9–11].

В работах [9–11] при рассмотрении закономерностей реакции имидизации особенно большую роль отводят реакции внутримолекулярного распада *o*-карбоксиамидных фрагментов. Согласно представлениям, развиваемым авторами этих работ, данный процесс является определяющим в температурном интервале 100–200° и приводит к существенному падению молекулярной массы полимера вплоть до пентамеров \* [11].

В связи с этим представлялось целесообразным оценить вероятность и глубину внутримолекулярного распада *o*-карбоксиамидных фрагментов

\* Показано на примере растворимого полиимида на основе анилинфлуорена и 3,3',4,4'-тетракарбоксидафенил-2,2-пропана.

**Предельные степени конверсии пленочных образцов ПАК  
в зависимости от температуры реакции**

Температура реакции, °С	$P_{\text{пред}}$	Время термо- обработки, мин	$P_{\text{пред}}$	Время термообра- ботки, мин
	неэкстрагированные пленки		пленки, подвергнутые экстракции	
150	0,42	10	0,30	20
175	0,67	10	0,50	16
200	0,84	12	0,76	10
225	0,88	10	0,85	10
250	0,92	10	0,90	10
275	0,95	8	0,95	8
300	0,96	6	0,96	6

цепей макромолекул поли-(*n,n'*-дифениленоксид) пиромеллитамидокислоты при различных условиях проведения процесса на пленочных образцах толщиной 50–55 мкм.

Изучение влияния условий проведения реакции имидизации поли-(*n,n'*-дифениленоксид) пиромеллитамидокислоты (ПАК) на деформационно-прочностные свойства образующихся полимеров проводили на пленочных образцах толщиной 50–55 мкм ( $\eta=2,0-2,5 \text{ дL/g}$  в ДМФ). Термическую имидизацию пленок ПАК, содержащих до 20 вес.% связанныго растворителя (*N,N'*-диметилформамида), а также пленок, подвергнутых экстракции серным эфиром\* с целью удаления связанныго растворителя, проводили в изотермических условиях в диапазоне температур 150–300° и в течение времени, обеспечивающем достижение предельной степени конверсии  $P_{\text{пред}}$  полимера для данных температур (таблица).

Кроме того, для выявления роли условий реакции на характеристики образующихся полимеров было проведено сравнительное изучение свойств полимера (порошков и пленок) одной и той же степени циклизации (0,42–0,45), полученных в изотермических условиях при 150 и 275°. Глубину процесса имидизации определяли по методике, основанной на приемах реакционной газовой хроматографии [13].

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 для пленок на пластинках КВг, для порошков – в таблетках с КВг, скорость сканирования 160 см<sup>-1</sup>/мин. Об интенсивности протекающего процесса внутримолекулярного распада *o*-карбоксиамидных фрагментов судили по появлению в ИК-спектрах полимеров разновиденного строения полосы поглощения, характерной для группы С=О ангидридного цикла в области 1830–1870 см<sup>-1</sup>. Оценку содержания ангидридных групп, образующихся в полимере при термическом воздействии, проводили на основании сравнения оптических плотностей полос поглощения спектров полимеров разновиденного строения с калибровочным графиком. Калибровочный график представлял собой экспериментальную зависимость  $D_{1860}/D_{1500}=f(c)$ , где  $D_{1860}$  – оптическая плотность в максимуме полосы поглощения 1860 см<sup>-1</sup>, относящейся к ангидридному циклу,  $D_{1500}$  – оптическая плотность полосы 1500 см<sup>-1</sup> (стандартной),  $c$  – концентрация ангидридных групп, мол.%. Для получения этой зависимости использовали ИК-спектры поглощения смесей порошка исходной ПАК с пиромеллитовым диангидридом, который вводили в количествах 3–15 мол.% на осново-моль *o*-карбоксиамидного фрагмента.

Ориентационную вытяжку пленок ПАК проводили в условиях кратковременного воздействия повышенной температуры (при ~150°). Кратность вытяжки  $\lambda$  составляла 1,5–2,0. Кривые нагрузка – удлинение записывали на приборе типа Поляни при растяжении образцов со скоростью 10 мм/мин при комнатной температуре. По этим кривым рассчитывали модуль упругости  $E$ , разрывную прочность  $\sigma_{\text{разр}}$  и относительное удлинение при разрыве  $\epsilon_{\text{разр}}$ . Наряду с этим измеряли разрывную прочность образцов при температуре жидкого азота  $\sigma_0$ , что позволило предотвратить пластические деформации в процессе испытаний.

Морфологию пленок исходной ПАК и полимеров, образующихся при ее термическом превращении, изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JSM-35. На поверхность образцов напыляли слой золота при непрерывном вращении держателя под углом в 45°. Изучение объектов проводили при ускоряющем потенциале от 10 до 25 кВ.

Глубину процесса внутримолекулярного распада *o*-карбоксиамидного фрагмента в цепи макромолекул в условиях термической имидизации оценивали на основании сопоставления деформационно-прочностных ха-

\* Полноту удаления растворителя контролировали газохроматографическим способом.

теристик и ИК-спектров полимеров, полученных в различных условиях. Это было обусловлено тем, что полимеры разнозвездного строения, образующиеся при термической имидизации

и характеризуемые степенью конверсии  $\sim 50\%$ , практически нерасторвимы в органических растворителях, а растворимы лишь в серной кислоте при нагревании.



Рис. 1. Электронная микрофотография поверхности ориентированной пленки ПМ-1 ( $\times 5000$ )

зации. Изучение механических свойств проводили как на изотропных, так и на ориентированных пленках ПАК, подвергнутых имидизации в различных температурно-временных условиях, при этом пленки оставались аморфными, а в ориентированных (кратность вытяжки  $\lambda = 1,5-2,0$ ) развивалась фибрillярная структура (рис. 1).

На рис. 2 (кривая 1) приведены зависимости разрывной прочности при температуре жидкого азота  $\sigma_0$  изотропных пленок ПАК, как содержащих связанный растворитель, так и экстрагированных, а также пленок полимеров разнозвездного строения с различной степенью конверсии, полученных циклизацией в вакууме, от температуры реакции. Видно, что имидизация ПАК с увеличением температуры реакции сопровождается монотонным возрастанием  $\sigma_0$  (кривая 1), симбатным с изменением величины предельно достигаемой степени конверсии (кривая 2). При этом значения  $\sigma_0$  для неэкстрагированных и экстрагированных образцов пленок достаточно хорошо ложатся на одну кривую. Из приведенных данных видно, что лишь полимер, полученный при  $150^\circ$ , имеет разрывную прочность  $(8,0 \pm 1 \text{ кГ/мм}^2)$  несколько ниже, чем  $\sigma_0$  исходной ПАК  $(10,3 \pm 1 \text{ кГ/мм}^2)$ . Остальные полимеры разнозвездного строения имеют значения  $\sigma_0$  выше, чем у исходной ПАК. Это позволяет полагать, что в области температуры реакции  $150^\circ$  имеет место реакция внутримолекулярного распада, приводящая к уменьшению молекулярной массы полимера и соответственно к некоторому падению его разрывной прочности (поскольку реакцию имидизации проводили в вакууме на хорошо высушанных образцах, то реакция гидролиза была сведена к минимуму).

Этот факт наглядно подтверждается сравнением свойств полимеров, имеющих одинаковые степени циклизации и полученных в вакууме при различных условиях термообработки, например при  $150^\circ$  (10 мин) и  $275^\circ$  (40 с). Степень циклизации полимеров составляла  $P=0,42^*$ , причем для первого образца указанное значение являлось предельным. Как видно из рис. 2,  $\sigma_0$  для этого образца составляла  $8 \text{ кГ/мм}^2$ , а для образца, полученного при  $275^\circ - 11 \text{ кГ/мм}^2$ ,  $\eta_{\text{пп}}$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  этих полимеров —  $0,81$  и  $0,95 \text{ дL/g}$  соответственно.

\* Эти полимеры разнозвездного строения, получаемые из поли-(*n,n'*-дифениленоксид)пиромеллитамидокислоты, сравнительно легко растворяются в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

ИК-спектроскопическое исследование пленок полимеров разнозвенного строения, полученных в вакууме и на воздухе, показало, что в области температур 150–200° наблюдается слабая полоса поглощения  $1860 \text{ см}^{-1}$ , характерная для групп C=O ангидридного цикла (рис. 3), свидетельствующая о внутримолекулярном распаде *o*-карбоксиамидных фрагментов в указанной области температур. Содержание ангидридных групп в полимере, полученном при 150°, составляло ~7 мол.%, а при 200°~4 мол.%. Следует отметить, что использованный нами ИК-спектроскопический метод оценки содержания ангидридных групп в полимере дает достаточно

Рис. 2. Зависимость разрывной прочности в жидком азоте (1, 1') пленок полимеров разнозвенного строения и предельной степени конверсии (2) от температуры реакции:

1 — экстрагированные, 1' — неэкстрагированные пленки, 2 —  $\rho_{\text{пред}}$ , 3 — ПАК исходная, 3' — подвергнутая экстракции

Рис. 3. ИК-спектры ПАК и полимеров разнозвенного строения, полученных при различных температурах реакции:

1 — ПАК, 2 — 150, 3 — 200, 4 — 250°, 5 — ПАК (порошок), содержащая 15 мол.% пиromеллитового диангидрида на основе моль полимера, 6 — пиromеллитовый диангидрид

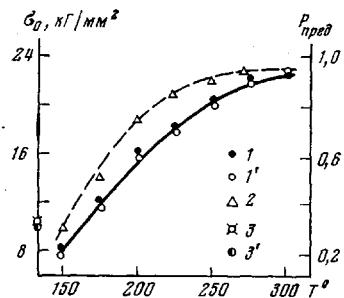


Рис. 2

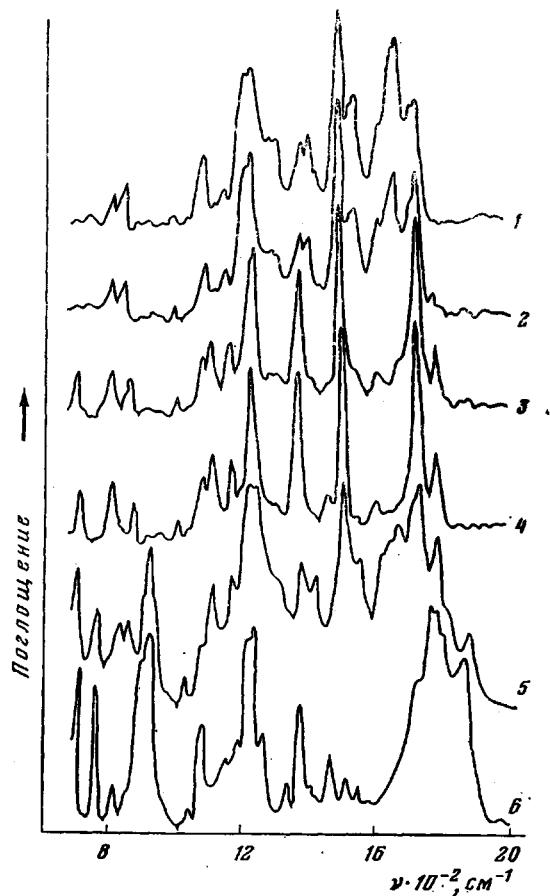


Рис. 3

большую относительную ошибку при измерении малых величин, поэтому проведенная оценка вклада внутримолекулярного распада в исследуемую реакцию имидизации носит полуколичественный характер. Тем не менее она позволяет считать, что при термической имидизации ПАК в твердой фазе реакция внутримолекулярного распада проявляется в значительно меньшей степени, чем при имидизации в растворе. Возможно, что отмеченное ранее [11] значительное уменьшение молекулярной массы полимера (вплоть до пентамеров) связано с недостаточным отводом реакционной воды, поскольку присутствие ее в системе вызывает гидролиз молекулярной цепи полимера до амидной связи [6, 14]. Действительно, исследование полимеров (порошков), полученных при термической циклизации ПАК в вакууме и на воздухе (без принудительного отвода реакционной воды), показали, что они имеют различные значения  $\eta_{\text{пр}}$  в ДМФ. Так, из двух

различных ПАК ( $\eta_{sp} = 1,35$  и  $1,52 \text{ дL/g}$ ) при термообработке в вакууме ( $150^\circ$ , 10 мин) были получены полимеры, имеющие  $\eta_{sp}$  соответственно  $1,20$  и  $1,34 \text{ дL/g}$ , а на воздухе —  $0,75$  и  $0,81 \text{ дL/g}$ . Эти данные косвенным образом свидетельствуют о падении молекулярной массы полимера в условиях, не обеспечивающих отвод реакционной воды, за счет реакции гидролиза.

Представлялось интересным оценить влияние степени конверсии полимеров разнозвездного строения на их способность к пластическим деформациям. Нами определено предельное удлинение до разрыва  $\varepsilon_{pred}$  и прочность образцов при этом удлинении  $\sigma_{pred}$  при комнатной температуре. Следует отметить, что при проведении испытаний происходит изменение надмолекулярной структуры исследуемых пленок, которое выражается в фибрillизации материала (рис. 1) и ориентировании макромолекул

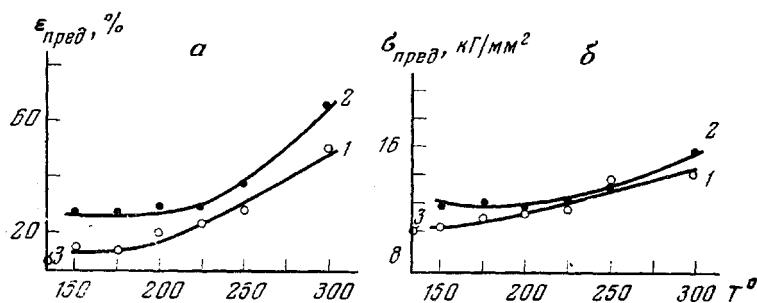


Рис. 4. Зависимость разрывного удлинения (а) и разрывной прочности (б) при комнатной температуре для пленок полимеров разнозвездного строения от температуры термообработки:

1 — пленки, полученные в токе воздуха, 2 — в вакууме, 3 — ПАК, подвергнутая экстракции

в направлении вытяжки, т. е. в этом случае мы имеем дело с разрывом ориентированных фибрillизованных образцов. Было найдено, что  $\varepsilon_{pred}$  (рис. 4, а, кривые 1, 2) и  $\sigma_{pred}$  (рис. 4, б, кривые 1, 2) возрастают с увеличением температуры имидизации, причем значения этих величин для образцов, полученных в вакууме, несколько выше, чем термообработанных в токе сухого воздуха. Следует отметить, что  $\varepsilon_{pred}$  и  $\sigma_{pred}$  пленок, полученных при  $150$ — $225^\circ$ , изменяются незначительно, в то время как в пленках, полученных при более высоких температурах, наблюдается большая способность к пластическим деформациям. Учитывая, что имидизация сопровождается увеличением кинетической жесткости цепи макромолекулы вследствие образования циклов, наблюдаемый эффект можно объяснить увеличением молекулярной массы полимера [11]. Возрастание  $\sigma_{pred}$  также подтверждает наше предположение. В этом случае мы не наблюдали ухудшения механических свойств пленок, полученных при  $150^\circ$ ; значения  $\sigma_{pred}$  и  $\varepsilon_{pred}$  для данных пленок близки к значениям указанных величин для исходной ПАК ( $10 \text{ кг}/\text{мм}^2$  и  $10\%$  соответственно). По-видимому, изменение надмолекулярной структуры пленок в процессе их испытания при комнатной температуре приводило к некоторому упрочнению и компенсировало ухудшение механических свойств данного полимера разнозвездного строения, наблюдаемое при испытаниях в жидким азоте.

Представлялось интересным исследовать упругие свойства пленок полимеров разнозвездного строения с различной степенью конверсии, поскольку данные о жесткости материала позволяют судить о величине и жесткости макромолекул. С этой целью были исследованы предельно ориентированные пленки ( $\lambda = 1,5$ — $2,0$ ), макромолекулы которых ориентированы в направлении вытяжки (температура вытяжки составляла  $153^\circ$ , что

не приводило к изменению  $P_{\text{пред}}$ ). Модуль упругости рассчитывали по начальным участкам кривых растяжения, полученных при комнатной температуре (рис. 5). Из рис. 5 видно, что у образцов, термообработанных при 150–200°, модуль упругости возрастает незначительно, в то время как у образцов, термообработанных выше 200°, наблюдается резкое его возрастание. Такое увеличение модуля упругости пленочных образцов может быть обусловлено как увеличением жесткости, так и возрастанием молекулярной массы полимера. Исходя из анализа структурно-химических превращений в ходе реакции, можно полагать, что вклад в увеличение жесткости материала вносят оба эти процессы.

Таким образом, из полученных данных следует, что термическая твердофазная имидизация поли-(*n,n'*-дифениленоксид) пиромеллитамидокислоты в области температур 150–200° сопровождается внутримолекулярным распадом *o*-карбоксиамидных фрагментов. Вклад его в процесс имидизации не является определяющим и практически мало сказывается на комплексе деформационно-прочностных свойств пленок, полученных на основе ПАК. Как следует из вышеизложенных результатов, максимальное содержание образующихся ангидридных групп не превышает 7 мол. % на осново-моль полимера. Необходимо отметить, что полученные нами данные находятся в хорошем соответствии с данными [15]. По-видимому, наиболее существенным фактором, приводящим к деструкции при термической циклизации полиамидокислот, как неоднократно отмечали в ряде работ, являются гидролитические процессы, проявляющиеся особенно сильно при термической циклизации без принудительного отвода реакционной воды. Действительно, реакция термической имидизации без принудительного отвода реакционной воды сопровождалась значительным падением  $\eta_{\text{пп}}$  полимеров по сравнению с  $\eta_{\text{пп}}$  образцов, полученных в вакууме, а в некоторых случаях приводило к образованию хрупких пленок.

Таким образом, показано, что при термической твердофазной циклизации поли-(*n,n'*-дифениленоксид) пиромеллитамидокислоты, осуществляющейся в условиях принудительного отвода реакционной воды, реакция внутримолекулярного распада проявляется незначительно и не оказывает существенного влияния на свойства образующихся полимеров разнозвездного строения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полимида – новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
2. М. М. Котон, Высокомолек. соед., A19, 1419, 1977.
3. В. Е. Смирнова, Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, С. В. Бушин, Т. И. Гармонова, М. М. Котон, В. С. Сказка, Л. М. Кудрявцев, Высокомолек. соед., A17, 2210, 1975.
4. К. Н. Власова, М. Л. Доброхотова, Л. Н. Суворова, Л. Н. Емельянова, Пласт. массы, 1971, № 10, 24.
5. R. A. Dine-Hart, W. W. Wright, J. Appl. Polymer Sci., 11, 609, 1967.
6. C. E. Sroog, J. Polymer Sci., C 16, 1191, 1967.
7. L. W. Frost, I. Kesse, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1039, 1964.
8. А. Н. Праведников, И. Е. Кардаш, Э. Н. Телешов, Б. Н. Котов, Высокомолек. соед., A13, 425, 1971.

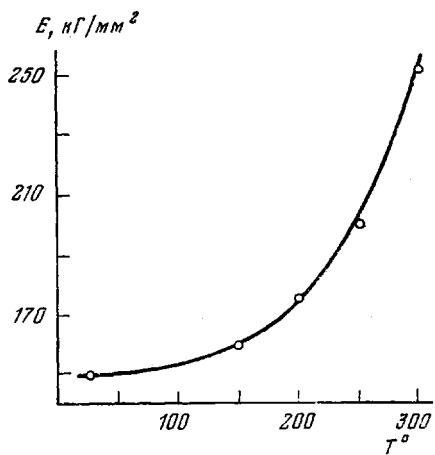


Рис. 5. Зависимость модуля упругости ориентированных пленок полимеров разнозвездного строения от температуры реакции

9. П. П. Нечаев, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., А18, 1667, 1976.
10. Е. В. Камзолкина, Г. А. Тейес, П. П. Нечаев, З. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., А18, 2764, 1976.
11. Е. В. Камзолкина, П. П. Нечаев, В. С. Маркин, Я. С. Выгодский, Т. В. Григорьева, Г. Е. Заиков, Докл. АН СССР, 219, 650, 1974.
12. П. П. Нечаев, Кандидатская диссертация, Москва, ИФХ АН СССР, 1975.
13. В. В. Коршак, Г. Л. Берестнева, А. Н. Ломтева, Л. В. Постникова, Ю. Е. Дороженко, Ю. Б. Зимин, Высокомолек. соед., А20, 710, 1978.
14. В. К. Беляков, Высокомолек. соед., Б15, 99, 1973.
15. М. И. Цаповецкий, Л. А. Лайус, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 240, 132, 1978.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
28.XII.1979

**ON THE RELATIONSHIP BETWEEN MECHANICAL PROPERTIES  
OF POLYMERS FILMS FORMED DURING THE THERMAL  
IMIDIZATION OF POLY-(*p*, *p'*-DIPHENYLENOXIDE)PYROMELLITIC  
AMIC ACID AND REACTION CONDITIONS**

*Korshak V. V., Berestneva G. L., Marikhin V. A.,  
Myasnikova L. P., Lomteva A. N., Komarova L. I.,  
Zimin Yu. B.*

**Summary**

The strain-strength properties of films of polymers formed during the thermal imidization of poly-(*p,p'*-diphenyleneoxide)-pyromellitic amic acid have been studied in the wide temperature range. The dependence of films properties on conditions of the reaction is shown. It is shown that the intramolecular decay of *o*-carboxyamide fragments proceeding below 200° does not affect the strain-strength properties of products of solid-phase reaction. At higher temperatures of imidization the macromolecular nature of initial polymer reagent plays a rather sufficient role.