

УДК 541.64:539.3

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИИМИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ИЗ СМЕСЕЙ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

*Смирнова В. Е., Бессонов М. И., Жукова Т. И.,
Котон М. М., Кудрявцев В. В., Склизкова В. Н.,
Лебедев Г. А.*

Проведено исследование прочностных, динамических и термомеханических свойств композиционных полиимидных пленок, полученных из смесей полиимидокислот разного химического строения. Оценены химическая структура и термодинамическая совместимость компонент композиций. Высказано предположение, что при термической циклизации смесей полиимидокислот образуются блок-сополиимиды, совместимые только в том случае, если гомополиимиды, соответствующие исходным полиимидокислотам, аморфны и принадлежат к одной классификационной группе. Механические свойства композиционных пленок не превосходят свойства гомополимеров, с изменением состава меняются или монотонно, или проходят через минимум.

Смешивание гомополимеров в растворе или расплаве — наиболее простой способ получения полимерных композиций. Получение и исследование смесей из ароматических полиимидов (и других полигетероариленов) было бы весьма интересным в силу чрезвычайного разнообразия химического строения этих полимеров. Однако большинство ароматических полиимидов с ценными физическими свойствами нерастворимы и неплавки, поэтому смешивание можно осуществлять только на стадии растворимых форполимеров — полиимидокислот. Первые и пока единственные сведения о полученных таким способом полиимидных композициях приведены в работе [1].

В настоящей работе нами проведено подробное исследование термомеханических и механических свойств полиимидных композиций из смесей полиимидокислот разного химического строения и оценена их термодинамическая совместимость и химическая структура.

Объектами исследования были изотропные пленки толщиной 30–40 мкм, отлитые из растворов гомополиимидокислот и из смесей растворов двух разных полиимидокислот. Использовали 6–17%-ные растворы полиимидокислот в ДМФ. Перемешивание проводили на электромешалке с числом оборотов 7 об/с в течение 600 с. Полиимидокислотные пленки подвергали термообработке по стандартному режиму [2] с нагреванием до 573–623 К. В табл. 1 приведены характеристики использованных в работе гомополимеров и их обозначения.

Композиции получали из смесей растворов полиимидокислоты Р-Р попарно со всеми остальными полиимидокислотами, указанными в табл. 1. В контрольных опытах использовали также смесь раствора полиимидокислоты Р-Р и раствора карбового полиимиды ДФО-ФЛ.

Характеристические вязкости растворов полиимидокислот измеряли на вискозиметре Уббелоде при 293 К.

Для характеристики механических свойств пленок измеряли разрывное удлинение ε_r и прочность σ_r при комнатной температуре на горизонтальной разрывной машине [4], статический модуль Юнга при комнатной температуре и термомеханические кривые при 293–673 К со скоростью подъема температуры 0,08 град/с на приборе УМИВ [2], динамический модуль Юнга и тангенс угла δ механических потерь при 293–723 К на частоте 660 Гц на установке, описанной в работе [5].

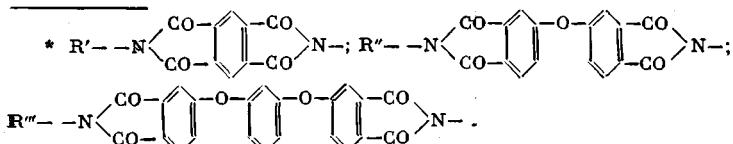
Температуру стеклования определяли по термомеханическим кривым и температурам максимумов угла механических потерь с учетом частотной зависимости. Изменения динамического модуля и $t_{g\sigma}$ неоднократно повторяли, так как в области температур выше T_c низкотемпературного компонента Р-Р приходилось работать на слабых сигналах, иногда близких к сигналу шума.

Термодинамическую совместимость компонентов композиций оценивали по температурам стеклования и оптической прозрачности образцов.

Таблица 1

Структурные формулы и некоторые характеристики гомополимеров

Классификационная группа	Формула элементарного звена * полииамида	Обозначение полимера **	$[\eta]$, м ³ /кг (полиамидокислот)	T_c , К (полииамида)
A		ПМ-ПФ	—	978 ***
		ПМ-Б	0,09–0,33	853 ***
B		ПМ	0,23	643
		ДФО-ФЛ	—	668
Г		ДФО-Г	—	530
		ДФО	0,06–0,11	518
		Р-Р	0,07–0,16	451



** Применяется к полииамиду и к полиамидокислоте.

*** T_c определяли расчетным путем [3].

На рис. 1 приведены результаты изучения композиционных пленок Р-Р+ДФО. Соответствующие гомополииамиды принадлежат к группе Г и не кристаллизуются. Во всей области составов прочностные характеристики, модуль упругости и температура стеклования композиций меняются монотонно. Каждый образец характеризуется одной температурой стеклования. Приведены результаты измерений термомеханическим и динамическим способами. Значения температур T_b^{\max} , полученные при 660 Гц и пересчитанные на частоту 0,1 Гц, хорошо совпадают с температурами стеклования, определенными по термомеханическим кривым. Необходимые для пересчета значения энергии активации α -переходов U взяты из работы [3]. Для полииамида ДФО $U=670$ Дж/моль, для полииамида Р-Р 630 Дж/моль. Композиционные пленки прозрачны во всей области составов. Все это, согласно литературным данным работы [6], свидетельствует о хорошей совместимости компонентов исследованных композиций.

На рис. 2 приведены температурные зависимости модуля упругости и угла механических потерь, измеренные на частоте 660 Гц, композиций Р-Р+ДФО-Г состава (73+27) вес. %. Гомополииамид ДФО-Г хорошо кристаллизуется [7]. Две температуры T_b^{\max} и соответствующие перегибы на зависимости $lg E - T$ свидетельствуют о двух температурах стеклования данной композиции и, следовательно, о несовместимости ее компонентов.

Рассмотренные композиции показывают на примере полииамидов группы Г, какое важное влияние на совместимость может оказывать кристаллизуемость компонентов. В дальнейшем, при переходе к композициям полииамида Р-Р с полииамидами других групп, которые все в большей или меньшей степени кристаллизуются, получим подтверждения этому.

На рис. 3,а представлены результаты изучения свойств композиций Р-Р+ПМ. Соответствующие гомополииамиды принадлежат к группам Г и В. Полииамид ПМ кристаллизуется слабо [3]. Прочностные характеристи-

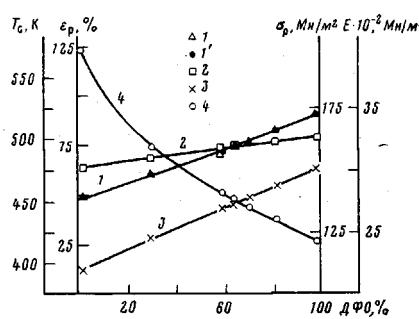


Рис. 1

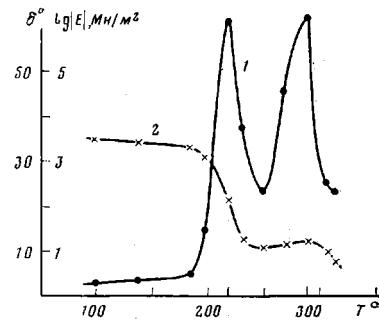


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость температур стеклования T_c (1, 1') (T_c измерены по термомеханическим кривым (1) и по максимуму угла механических потерь на частоте 660 Гц с пересчетом на частоту 0,1 Гц (1')), статического модуля Юнга E (2), разрывной прочности σ_p (3) и удлинения ε_p (4) от состава композиций Р-Р+ДФО

Рис. 2 Температурные зависимости угла δ° механических потерь (1) и динамического модуля Юнга $\lg |E|$ (2) на частоте 660 Гц композиции Р-Р (73%) + ДФО-Г (27%)

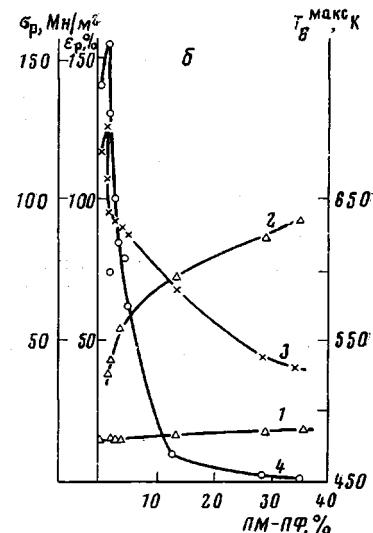
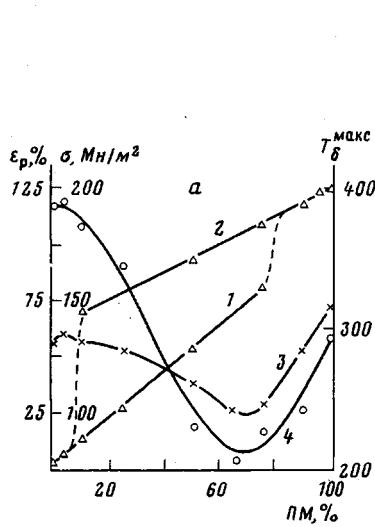


Рис. 3. Зависимость температур максимумов углов δ° механических потерь на частоте 660 Гц (1, 2) (1 - температура первого максимума, 2 - второго максимума), разрывной прочности σ_p (3) и удлинения ε_p (4) от состава композиций Р-Р+ПМ (а) и Р-Р+ПМ-ПФ (б)

ки ε_p и σ_p проходят через минимум при содержании Р-Р ~ 30 вес. %. Образцы с содержанием Р-Р от 90 до 25 вес. % (от 84,3 до 16,7 мол. %), имеют две температуры стеклования, монотонно возрастающие с увеличением содержания ПМ. Пленки прозрачны во всей области составов. Очевидно, размеры фаз меньше длины волны света. Эти данные свидетельствуют о несовместимости компонентов композиций в основной области составов и совместимости при содержании одного из гомополиимидов в количестве менее 16 мол. %.

Более подробно исследовали свойства композиций на основе полиамидокислот полиимидов групп А и Г: Р-Р+ПМ-ПФ и Р-Р+ПМ-Б. Расположенные на противоположных границах классификационной лестницы полиимиды - компоненты этих пар - наиболее резко отличаются по физическим свойствам [2]. В этих случаях образуется композиция гибкоцепного аморфного полиимida (Р-Р) и полиимida со стержневидными абсолютно жесткими макромолекулами с высокой степенью упорядоченности [8] (ПМ-ПФ или ПМ-Б).

На рис. 3, б приведены результаты изучения свойств композиционных пленок Р-Р+ПМ-ПФ.

Пленки гомополиимидов прозрачные, а композиционные — мутные уже при содержании жесткого компонента 1,5 вес. %. При малых добавках (меньше 1 %) наблюдался небольшой систематический подъем прочностных характеристик пленок и резкий спад при дальнейшем увеличении содержания ПМ-ПФ. При содержании его выше 35 % пленки получались хрупкими, испытать их не удавалось. Для композиций всех составов наблюдалось две температуры T_g^{\max} . Низкотемпературный максимум характеризующий компоненту Р-Р, почти не смещался с изменением состава. Второй максимум резко сдвигался в высокотемпературную область с

Таблица 2

**Влияние на температуру максимума T_g б композиций Р-Р + ПМ-Б
вязкости исходных полиамидокислот**
(Измерения проведены на частоте 660 Гц)

[η], м ³ /кг ПМ-Б	[η], м ³ /кг Р-Р	Содержание ПМ-Б, %	T_{g1}^{\max} , К	T_{g2}^{\max} , К	ΔT
0,09	0,07	25	493	553	60
0,19	0,07	25	483	563	80
0,33	0,07	25	485	598	113
0,33	0,16	25	483	623	140

увеличением содержания ПМ-ПФ. Качественно такие же результаты получены при испытании композиционных пленок Р-Р+ПМ-Б.

Мутность пленок и две температуры стеклования однозначно свидетельствуют о несовместимости компонентов композиций.

Известно, что совместимость полимеров улучшается с уменьшением их ММ [6]. На примере композиций Р-Р+ПМ-Б прослежено влияние на совместимость компонентов их ММ, качественно оцениваемых величинами характеристических вязкостей исходных полиамидокислот. Из литературы известно, что между ММ полиамидокислот и полиимидов существует близкое соответствие [9, 10].

При одинаковом составе с уменьшением характеристической вязкости исходных полиамидокислот композиционные пленки становятся более прозрачными. Из табл. 2 видно, что их температуры стеклования значительно сближаются. Эти данные показывают, что совместимость компонентов улучшается, однако полностью преодолеть их несовместимость не удается даже широким изменением ММ.

Таким образом, из всех исследованных полиимидных композиций совместимыми оказались только компоненты композиций, полученные смещением полиамидокислот, соответствующие которым полиимиды аморфны и принадлежат к одной классификационной группе.

Чтобы оценить, на какой стадии получения полиимидных композиций происходит разделение полимеров на фазы, проводили наблюдение за смесями растворов полиамидокислот Р-Р и ПМ-ПФ. Были приготовлены смеси составов: 50 % Р-Р+50 % ПМ-ПФ и 90 % Р-Р+10 % ПМ-ПФ концентраций 2,5 и 10 вес. %. В течение всего времени наблюдения (15 сут) растворы оставались прозрачными, не расслаивались, однако отлитые из этих растворов пленки постепенно мутнели в процессе сушки при 313 К, когда концентрация повышалась до 50 %. Очевидно, уже в полиамидокислотной форме исследуемые полимеры несовместимы, но смеси растворов полиамидокислот в ДМФ имеют высокие пределы расслаивания.

До сих пор мы допускали, что при термической циклизации смесей полиамидокислот образуется смесь гомополиимидов. Это действительно имело бы место, если бы в ходе термической циклизации не происходило никаких обменных химических реакций. Из литературы известно, что термоциклизация сопровождается обратимым распадом макромолекул [9, 11, 12]. Поэтому при циклизации смесей разных полиамидокислот в твердой фазе, в принципе, возможно образование трех разных химических структур: механической смеси гомополиимидов (если ресинтез це-

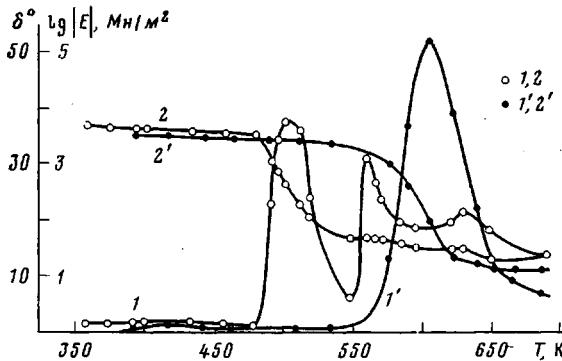


Рис. 4. Температурные зависимости угла δ° механических потерь ($1, 1'$) и динамического модуля Юнга $\lg |E|$ ($2, 2'$) на частоте 660 Гц композиций состава 50 : 50, полученных из смесей растворов полiamидокислот Р-Р+ДФО-ФЛ ($1', 2'$) и полизимидокислоты Р-Р+полиимида ДФО-ФЛ ($1, 2$)

ней идет по местам их распада), блочных или статистических сополимеров в зависимости от глубины распада (если протекают реакции межцепочечного обмена). Реальная ситуация неизвестна. В дальнейшем мы планируем провести прямые эксперименты для решения этого вопроса, но уже на данном этапе работы могут быть высказаны определенные суждения.

Известно, что статистические сополимеры характеризуются одной температурой стеклования, а блок-сополимеры, если соответствующие гомополимеры несовместимы, имеют две температуры стеклования [13, 14]. Полученные в данной работе полизимидные композиции, за исключением Р-Р+ДФО, характеризуются двумя температурами стеклования, т. е. статистическими сополимерами они быть не могут. Для них остаются две возможности: механическая смесь или блок-сополимер.

Для решения этой альтернативы проведены контрольные эксперименты с использованием растворимого полиимида ДФО-ФЛ. Сопоставляли свойства полизимидных композиций одинакового состава, полученных из смесей растворов полiamидокислот Р-Р и ДФО-ФЛ и из смеси раствора полiamидокислоты Р-Р с раствором полиимида ДФО-ФЛ. Если в первом случае обменные реакции между аминными и ангидридными группами двух полимеров при термической циклизации смесей полiamидокислот возможны, то во втором — они гораздо менее вероятны. Разница в химическом строении должна сказаться на свойствах полученных пленок. На рис. 4 приведены результаты испытаний двух таких образцов состава 50 : 50. В первом случае получена прозрачная пленка с одним максимумом механических потерь в области температур, равногостоящей от температур стеклования гомополимеров, что свидетельствует о совместимости этой системы. Во втором случае пленка мутная, характеризуется тремя максимумами механических потерь между и вблизи температур стеклования полизимидов. Это признаки несовместимости полимеров. В литературе имеются данные, что существование ковалентных связей между компонентами композиций приводит к улучшению термодинамической совместимости полимеров [15, 16]. Очевидно и в нашем случае полученные данные можно объяснить с этой точки зрения. При термообработке смесей растворов полiamидокислоты и полиимида образуется механическая смесь двух несовместимых полимеров, а в случае смесей двух полiamидокислот — блок-сополимер, что приводит к улучшению термодинамической совместимости.

Проведенные исследования позволили предположить, что при термической циклизации смесей полiamидокислот получаются блок-сополимеры, совместимые только в том случае, если гомополизимиды, соответствующие исходным полiamидокислотам, аморфны и принадлежат к одной классификационной группе. Механические свойства пленок из таких композиций не превосходят свойства гомополимеров, с изменением состава меняются или монотонно, или проходят через минимум. Задача получе-

ния и исследования свойств однородных механических смесей из гомополиимидов остается открытой.

В заключение выражаем глубокую благодарность А. Г. Черновой и Т. Н. Спириной за предоставленные образцы растворимых полиимидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Танунина П. М., Гомореева З. И., Лурье Е. Г., Воробьев В. Д., Доброхотова М. Л., Ефимова Е. И., Сафонова Г. И. Пласт. массы, 1975, № 9, с. 45.
2. Рудаков А. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1969. 167 с.
3. Кузнецов Н. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1979, 100 с.
4. Бессонов М. И., Кузнецов Н. П., Смирнова В. Е. Заводск. лаборатория, 1976, № 12, с. 1402.
5. Поликарпов Ю. И., Рудаков А. П., Бессонов М. И. Заводск. лаборатория, 1976, № 12, с. 1517.
6. Dennis J. Polymer Preprint, 1978, v. 19, № 1, p. 157.
7. Смирнова В. Е., Бессонов М. И., Флоринский Ф. С., Рудаков А. П., Баклагина Ю. Г. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 7, с. 531.
8. Баклагина Ю. Г., Ефанова Н. В., Прокопчук Н. Р., Коржавин Л. Н., Сидорович А. В., Флоринский Ф. С., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1975, т. 221, № 3, с. 609.
9. Смирнова В. Е., Лайус Л. А., Бессонов М. И., Гарманова Т. И., Котон М. М., Сказка В. С., Бушин С. В., Щербакова Л. М. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 10, с. 2210.
10. Wallach M. L. J. Polymer Sci., A-2, 1968, v. 6, № 5, p. 953.
11. Нечаев П. П., Выгодский Я. С., Заиков Г. Е., Виноградова С. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 8, с. 1667.
12. Цаповецкий М. И., Лайус Л. А., Бессонов М. И., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 1, с. 132.
13. Кожухова И. Н., Яновский Ю. Г., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. Докл. АН СССР, 1977, т. 232, № 6, с. 1308.
14. Kraus G., Childers C. W., Grauver J. T. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 8, p. 1581.
15. Роговина Л. З., Чалых А. Е., Адамова Л. В., Алиев А. Д., Нехаенко Е. А., Валецкий П. М., Слонимский Г. Л., Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 428.
16. McGrath J. E., Ward T. C., Shchori E., Wnuk A. Polymer Preprints, 1977, v. 18, № 1, p. 346.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27.XII.1980

THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF POLYIMIDE COMPOSITIONS BASED ON MIXTURES OF POLYAMIC ACIDS

*Smirnova V. Ye., Bessonov M. I., Zhukova T. I., Koton M. M.,
Kudryavtsev V. V., Sklizkova V. P., Lebedev G. A.*

Summary

The strength, dynamic and thermomechanical properties of composite polyimide films obtained from mixtures of polyamic acids of various chemical structure have been studied. The chemical structure and thermodynamic compatibility of components these composites were evaluated. It is assumed that block copolyimides being formed in the course of thermal cyclization of mixtures of polyamic acids are compatible only when homopolyimides corresponding to initial polyamic acids are amorphous and belong to the same classification group. Mechanical properties of composite films do not exceed the properties of homopolymers and with the change of the composition are changed monotonously or go through the minimum.