

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ИМИДИЗАЦИИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ И ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ЭТОМ ПОЛИИМИДОВ

*Новикова С. В., Оприц З. Г., Смирнова А. И.,  
Сорокин В. Е., Худошев И. Ф., Попик Н. И.,  
Шаблыгин М. В., Кудрявцев Г. И.*

Методами ИК-спектроскопии, дифракции рентгеновых лучей, свободных крутильных колебаний и термомеханическим проведено сравнительное изучение структурно-химических превращений, происходящих в поли-(*n, n'*-дифениленоксид) пиromеллитамидокислоте при циклизации волокон в широком диапазоне температур в присутствии *o*-фосфорной кислоты (аримид Т) и без ее участия (аримид ПМ). Показано, что условия термообработки оказывают значительное влияние на особенности физической структуры и релаксационные вязкоупругие свойства полииimidов. Установлено, что одна из причин более высокой термостойкости волокон аримида Т может быть связана с катализитическим влиянием *o*-фосфорной кислоты на циклизацию полииамидокислот, позволяющим достичь более высоких степеней превращения. При одинаковой степени циклизации термостойкость полииimidов существенно зависит от структурной истории и связанного с ней релаксационного поведения образцов.

Известно, что полиариленимиды, получение которых предусматривает циклизацию их форполимеров — полииамидокислот, обладают повышенной термостойкостью в ряду жестко- и полужесткоцепенных волокнообразующих полимеров.

Эксплуатационные характеристики полииimidов, зависящие от химической и физической структуры полимера, во многом определяются характером структурно-химических превращений, происходящих в полимере на стадии циклизации полииамидокислот.

Так, прочность и термостойкость полииimidов существенно зависят от степени завершенности циклизации [1] и глубины внутримолекулярного распада, сопровождающего циклизацию полииамидокислот и приводящего к снижению молекулярной массы полимера [2].

Большое влияние на прочность и термостойкость полииimidов оказывают также их структурные особенности, в частности конформация цепей [3], степень ориентации [4], релаксационные вязкоупругие свойства [5].

Таким образом, выбор температурно-временных условий циклизации, в процессе которой происходит формирование структурно-химической индивидуальности полимера, играет важную роль при получении полииimidов с высокими эксплуатационными характеристиками.

Следует отметить, что авторы работ, посвященных исследованию этого вопроса, ограничиваются, как правило, только констатацией влияния условий термообработки полииамидокислот на эксплуатационные свойства образующихся при этом полииimidов или преследуют целью установить какую-либо одну из причин изменения прочности или термостойкости полииimidов (степень циклизации, ММ и т. п.) при варьировании условий проведения имидизации.

Задача настоящей работы — изучение влияния условий термообработки на структурно-химические особенности процесса циклизации полииамидокислот и эксплуатационные свойства образующихся при этом полииimidов.

Исследовали волокна из поли-(*n, n'*-дифениленоксид) пиromеллитамидокислоты, термообработку которых проводили в присутствии *o*-фосфорной кислоты (аримид Т)

и без ее участия (аримид ПМ) в следующих температурно-временных условиях: образцы нагревали в вакууме в режиме линейного подъема температуры со скоростью 5 град/мин от комнатной до  $T_x$ , далее следовал отжиг при  $T_x$  в течение 1 ч, затем снова поднимали температуру до 370° и заканчивали термообработку прогреванием образцов при 370° в течение 20 мин. Температуру отжига изменяли от 120 до 220° с шагом в 20°. Концентрация *o*-фосфорной кислоты в свежесформованном волокне, измеренная методом элементного анализа, составляла 0,1 моль на осново-моль полииамидокислоты.

Степень завершенности циклизации, глубину внутримолекулярного распада и межмолекулярные взаимодействия в полиимидах оценивали методом ИК-спектроскопии [6]. ИК-спектры были получены на двулучевом ИК-спектрофотометре UR-20 с применением метода щелочно-галоидных таблеток. При изучении структурных осо-

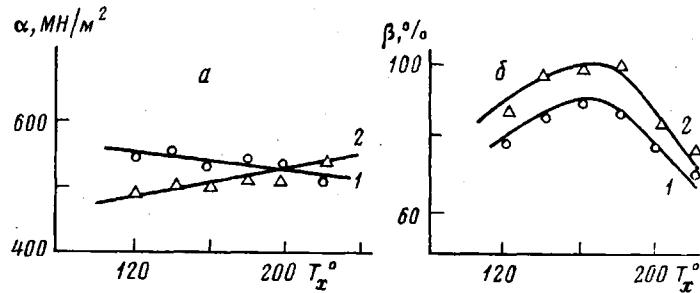


Рис. 1. Изменение прочности  $\alpha$  (а) и термостойкости  $\beta$  (б) волокон арамида ПМ (1) и арамида Т (2) в зависимости от температуры отжига, примененного на стадии циклизации полииамидокислотных волокон

бенностей полиимидов наряду с прямыми структурными методами (ИК-спектроскопия, рентгенография) были использованы также термомеханический метод и метод свободных крутильных колебаний. Рентгенограммы образцов снимали на установке УРС-60 на Си  $K\alpha$ -излучении, отфильтрованном никелем, в камере с плоской пленкой. Дифрактометрический анализ проводили с использованием дифрактометра Дрон-20. Ориентацию оценивали из азимутальной полуширины  $\phi$  дифракции при  $2\theta=11^\circ 5'$ , определяемой из записи интенсивности по кругу при неподвижном счетчике. Температурно-деформационные свойства волокон исследовали на приборе [7] на воздухе при скорости нагревания 16 град/мин. Нагрузка на образец в ходе измерений составляла 4 МН/м<sup>2</sup>, т. е. менее 1% от разрывной прочности. Релаксационные вязкоупругие свойства волокон исследовали динамическим механическим методом, основанным на измерении свободных крутильных колебаний образца на установке, описанной в работе [8]. Измерения проводили в вакууме (1,3 МПа) на образцах элементарных волокон диаметром ~20 мкм на частоте 0,3 Гц. Термостойкость оценивали по степени сохранения прочности волокнами после их теплового старения при 300° в течение 100 ч [9].

На рис. 1, а показано, что меняется прочность волокон арамида ПМ (кривая 1) и арамида Т (кривая 2) в зависимости от температуры отжига, примененного на стадии циклизации исходных полииамидокислотных волокон. Видно, что с увеличением температуры отжига прочность несколько возрастает для волокон, термообработанных в присутствии *o*-фосфорной кислоты, в то время как для волокон, прогретых без *o*-фосфорной кислоты, она незначительно уменьшается.

Термостойкость исследованных волокон в зависимости от  $T_x$ , однако, носит экстремальный характер (рис. 1, б). Более термостойкими оказываются волокна, модифицированные и немодифицированные *o*-фосфорной кислотой, отжиг которых проводили при температуре 160–180°. Кроме того, при всех исследованных  $T_x$  волокна арамида Т в меньшей степени теряют прочность, чем их немодифицированные *o*-фосфорной кислотой аналоги (аримид ПМ), прогретые в идентичных условиях.

Подобное различие в термической устойчивости волокон арамидов ПМ и Т можно было бы связать с различной степенью их циклизации, которая, как оказалось, практически не зависит от температуры отжига и составляет для волокон арамида Т ~92, а для волокон арамида ПМ — ~80%. Естественно считать, что более высокая термостойкость волокон арамида Т может быть отнесена за счет достижения более высоких степеней имидизации при проведении реакции в присутствии *o*-фосфорной кислоты, способной, по всей видимости, выполнять функцию катализатора циклодегид-

ратации полиамидокислот. Кроме того, на примере циклизации модельных соединений с высокой концентрацией концевых кислотных и аминогрупп (фталевая кислота, 4,4'-диаминодифенилоксид, N-(4-аминодифенилоксид-4-ил)фталимида) методом ИК-спектроскопии было показано, что при их прогревании в температурном диапазоне циклизации ПАК *o*-фосфорная кислота, с одной стороны, ускоряет дегидроциклизацию кислотных звеньев, а с другой стороны, блокирует аминогруппы путем образования комплекса  $-\text{R}-\text{NH}_3^+(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ . Это вероятно, также может способствовать повышению термической устойчивости полимидов, препятствуя термическому распаду цепей с концов.

Однако немонотонное изменение термостойкости волокон аримида ПМ и аримида Т в зависимости от температуры отжига  $T_x$  (рис. 1, б), очевидно, не может быть объяснено различной степенью циклизации образцов, отличающихся значением  $T_x$ , или в случае аримида Т еще и разным содержанием *o*-фосфорной кислоты в волокнах после их термообработки с различными  $T_x$ . В нашем случае, однако, не было обнаружено сколько-нибудь заметного в пределах чувствительности метода изменения конечной концентрации *o*-фосфорной кислоты в зависимости от  $T_x$  и ее уменьшения по сравнению с исходной.

Невозможно объяснить наблюдаемый экстремальный характер изменения термостойкости и с точки зрения деструктивных явлений, сопровождающих имидизацию полиамидокислот и приводящих к уменьшению молекулярной массы полимера. Методом ИК-спектроскопии было установлено, что изменение условий термообработки, а именно температуры отжига, равно как и введение в исходное полиамидокислотное волокно *o*-фосфорной кислоты в количестве, не превышающем 0,1 моль на основно-моль полиамидокислоты, не оказывает существенного влияния на степень деполимеризации сравниваемых образцов. Концентрация ангидридных групп, образующихся при термообработке в результате внутримолекулярного распада полиамидокислот при всех исследованных нами  $T_x$  для обоих аримидов, практически одна и та же и составляет в пределах ошибки измерения  $\sim 3\%$  от общего числа *o*-карбоксимидных группировок.

Таким образом, наблюдаемое немонотонное изменение термостойкости в зависимости от температуры отжига не связано с различной степенью циклизации или деполимеризации сравниваемых образцов, а обусловлено, по-видимому, их структурной предысторией, определяемой условиями циклизации полиамидокислотных волокон.

Рентгенографические исследования образцов волокон аримидов ПМ и Т показывают, что структурные изменения, происходящие в полимере в процессе термической циклизации в присутствии *o*-фосфорной кислоты и без ее участия, различны.

Картина рассеяния на аримиде ПМ (рис. 2, а) обнаруживает слабо кристаллическую текстуру, дающую четкие меридиональные дифракции, а также рефлексы на экваторе и в квадрантах. Угловые положения меридиональных отражений соответствуют значениям, приведенным в работе [10], и период идентичности вдоль оси текстуры совпадает с периодом в кристаллической решетке аримида ПМ [11, 12]. В области экватора рентгенограммы кроме аморфного гало со средним межплоскостным расстоянием  $d=4,54 \text{ \AA}$  видны еще три дифракционных максимума с  $d=3,89, 3,38$  и  $2,15 \text{ \AA}$ . Рефлексы в квадрантах с  $d=5,89, 3,38$  и  $2,48 \text{ \AA}$ , соответствующие  $hkl$  (102), (108) и (216) [13], отвечают за трехмерный порядок в упаковке

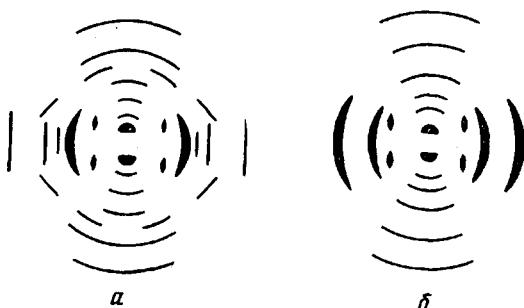


Рис. 2. Схемы рентгенограмм образцов волокон аримида ПМ (а) и аримида Т (б), полученных термообработкой исходного полиамидокислотного волокна с температурой отжига 160°

макромолекул. Анализ рентгенограмм волокон аримида ПМ (рис. 2, а) и аримида Т (рис. 2, б) показывает, что для обеих структур характерно наличие одних и тех же меридиональных рефлексов. Однако наряду с хорошим порядком вдоль оси волокна межмолекулярная укладка цепей в аримида Т менее совершенна. На экваторе рентгенограммы присутствуют только два диффузных рефлекса с  $d=4,54$  и  $3,37 \text{ \AA}$ , что свидетельствует о слабом межцепочечном порядке в полимере. В квадранте рентгенограммы виден лишь один очень слабый размытый рефлекс с  $d=5,89 \text{ \AA}$ , т. е. истин-

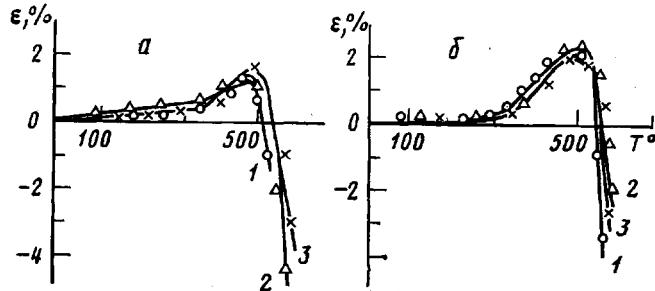


Рис. 3. Зависимость деформации волокон аримида ПМ (а) и аримида Т (б) от температуры. Исходные полиамидокислотные волокна термообработаны с применением отжига при  $120^{\circ}$  (1),  $180^{\circ}$  (2) и  $220^{\circ}$  (3)

ного трехмерного порядка в укладке макроцепей в случае аримида Т не наблюдали.

Таким образом, полииамиды, полученные термообработкой в присутствии *o*-фосфорной кислоты, имеют значительно более аморфную структуру, чем их немодифицированные аналоги, прогретые в тех же условиях.

Картины рентгеновской дифракции от волокон аримида ПМ, полученных термообработкой с разными температурами отжига, обнаруживают, что по мере повышения  $T_x$  происходит некоторое увеличение интенсивности дискретных максимумов, ответственных за рассеяние в кристаллических областях полимера. Для аримида Т, наоборот, наблюдается заметное ослабление интенсивности рассеяния от упорядоченных областей, а при  $T_x=220^{\circ}$  в квадранте рентгенограммы рефлекс с  $d=5,89 \text{ \AA}$  исчезает совсем. Эти данные свидетельствуют о том, что по мере повышения температуры отжига текстура волокон аримида Т становится все более аморфной, в то время как кристаллическость аримида ПМ несколько возрастает. Однако ориентация полимера в волокне практически не зависит от наличия в нем *o*-фосфорной кислоты и температуры отжига: средний угол разориентации для всех образцов рассмотренных серий составляет  $10,5^{\circ}$ .

Касаясь причин наблюдаемых структурных различий аримидов ПМ и Т, следует иметь в виду, что формирование физической структуры этих полимеров осуществляется одновременно с химическим процессом — циклодегидратацией полиамидокислот, приводящим к образованию полииамидов. При этом жесткость полимерных цепей изменяется не только под воздействием температуры, но и в результате изменения химического строения (степени циклизации) полимера. В случае катализитической циклодегидратации степень циклизации и, как следствие, жесткость полимерных цепей растет быстрее, чем при термообработке без участия *o*-фосфорной кислоты. Этим, по-видимому, и можно объяснить образование менее упорядоченной физической структуры аримида Т и уменьшение степени ее совершенства по мере повышения температуры отжига, если считать, что увеличение  $T_x$  при наличии катализатора ведет к еще более резкому возрастанию жесткости цепей полимера. При некатализитической циклизации, напротив, с ростом  $T_x$  все в большей степени реализуется необходимая для формирования упорядоченной физической структуры подвижность полимерных цепей, с чем, по-видимому, и связано некоторое возрастание степени кристалличности аримида ПМ.

Структурные различия в полимерах, обнаруженные рентгенографически, находят отражение в проявлении их релаксационных вязкоупругих свойств.

Из сравнения термомеханических кривых волокон аримида ПМ и аримида Т, представленных на рис. 3, видно, что деформация практически отсутствует для обеих серий волокон вплоть до 370–420°. Выше этой температуры, которую связывают с переходом полиимидов данного химического строения в высокоэластическое состояние [13], начинается самопроизвольное удлинение волокна, которое происходит в более широком

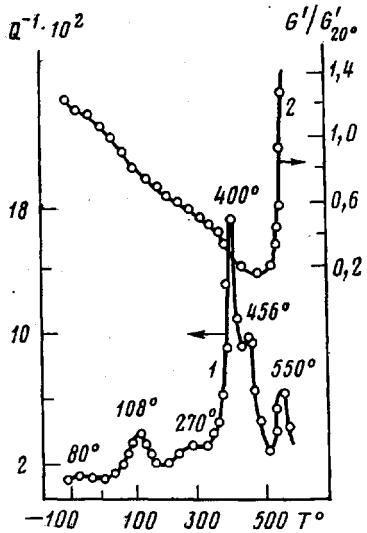


Рис. 4

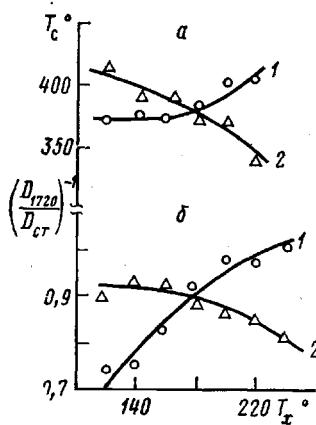


Рис. 5

Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента механических потерь  $Q^{-1}$  (1) и относительного модуля сдвига  $G'/G'_{20^\circ}$  (2) для волокна аримида Т, полученного термообработкой исходного полиамидокислотного волокна с применением отжига при 160°

Рис. 5. Зависимость температуры стеклования (а) и относительной оптической плотности полосы  $1720 \text{ см}^{-1}$  (б) волокон аримида ПМ (1) и аримида Т (2) от температуры отжига, примененного на стадии циклизации исходных полиамидокислотных волокон

температурном диапазоне и достигает больших значений для аримида Т, чем для аримида ПМ. Наблюдаемые различия в ходе термомеханических кривых определяются разными структурными состояниями аримидов ПМ и Т и связаны с большей подвижностью структурных элементов в более аморфном аримиде Т.

Изменение температуры отжига, примененного на стадии термообработки полиамидокислотных волокон, однако, не оказывает существенного влияния на ход кривых деформации — температура для волокон одной серии (аримида ПМ или аримида Т), отличающихся  $T_x$  (рис. 3, а или 3, б, кривые 1, 2 и 3). По всей видимости, здесь целесообразно применение динамических механических методов, в частности метода свободных крутильных колебаний, отличающегося более высокой разрешающей способностью и чувствительностью к возникновению различных видов молекулярного движения, чем статический термомеханический метод.

На рис. 4 представлены результаты измерения коэффициента динамических механических потерь  $Q^{-1}$  и динамического модуля сдвига  $G'/G'_{20^\circ}$  ( $G'$  — модуль сдвига при температуре  $T$ ,  $G'_{20^\circ}$  — модуль сдвига при температуре  $20^\circ$ ) для волокна аримида Т в интервале температур  $-100$ – $+600^\circ$ . Максимум механических потерь при  $370$ – $420^\circ$ , соответствующий области резкого понижения относительного модуля сдвига, наиболее хорошо изучен и относится к основному релаксационному переходу ( $\alpha$ -релаксации) полимерной системы, который обусловлен возникновением сегментальной

подвижности и переходом полимера из стеклообразного в высокоэластичное состояние [14].

По мере повышения температуры отжига пик механических потерь, соответствующий расстекловыванию полимерной системы, сдвигается в сторону более высоких температур в случае волокна аримида ПМ (рис. 5, а, кривая 1); для волокна аримида Т, напротив, наблюдается смещение пика стеклования в область более низких температур (рис. 5, а, кривая 2).

Эти данные находятся в соответствии со структурными особенностями исследуемых полимеров, обнаруженными рентгенографически, и коррелируют с результатами изучения межмолекулярных взаимодействий в полиимидах, приведенными на рис. 5, б. Изменение интенсивности поглощения полосы  $1720\text{ см}^{-1}$  полиимидов, наблюдаемое при повышении температуры отжига, согласно изложенному ранее, не может быть связано с различной степенью циклизации или деполимеризации исследуемых образцов, а обусловлено главным образом изменением коэффициента поглощения полосы валентных колебаний связи  $\text{C}=\text{O}$  в имидном цикле.

Если учесть, что коэффициент поглощения в максимуме анализируемой полосы возрастает при ослаблении межмолекулярных взаимодействий в имидах [6], то приведенные на рис. 5, б зависимости свидетельствуют о том, что межмолекулярные взаимодействия в полиимиде ПМ усиливаются (кривая 1), а в полиимиде Т (кривая 2) ослабевают по мере повышения температуры отжига, примененного на стадии циклизации их форполимеров.

Связь температуры стеклования с характером изменения межмолекулярных связей в полиимидах, прослеживаемая при сравнении рис. 5, а и 5, б, находится в соответствии с результатами работ [15, 16], в которых показано, что наряду с гибкостью полимерной цепи существенный вклад в температуру стеклования вносят межмолекулярные взаимодействия в полиимидах.

Следует отметить, что температура стеклования и энергия межмолекулярных взаимодействий совпадают для аримидов ПМ и Т, полученных термообработкой с отжигом при  $180^\circ$ .

Таким образом, условия термообработки оказывают значительное влияние на особенности физической структуры и релаксационное поведение полиимидов.

В свою очередь, как это следует из изложенного выше, термостойкость полиимидов наряду с завершенностью процесса циклизации существенно зависит от структурной предыстории и связанного с ней релаксационного поведения образцов.

Рассматривая термообработку полиамидокислот как единый и взаимосвязанный процесс формирования химической и физической структуры полимера, можно предположить, что при циклодегидратации с температурой отжига  $160$ – $180^\circ$  создаются условия для формирования более равновесной, а стало быть, менее дефектной физической структуры, чем и обусловлена более высокая термическая устойчивость этих образцов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кудрявцев Г. И. II Междунар. симп. по хим. волокнам. Калинин, 1977, секция 4, с. 5.
2. Коржавин Л. Н., Шибаев Л. А., Бронников С. В., Антонова Т. А., Сазанов Ю. Н., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2027.
3. Прокопчук Н. Р. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1977. 21 с.
4. Лайус Л. А., Дергачева Е. Н. Механика полимеров. 1978, № 3, с. 539.
5. Сорокин В. Е., Бруセンцова В. Г., Никитина О. А., Шаблыгин М. В., Сечных Н. И., Смирнова А. И., Оприц З. Г. Хим. волокна, 1979, № 3, с. 40.
6. Серченкова С. В., Шаблыгин М. В., Кравченко Т. В., Богданов М. Н., Кудрявцев Г. И. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 8, с. 1863.
7. Бычков Р. А., Расчетов А. В. Заводск. лаб., 1970, т. 36, № 2, с. 237.
8. Сорокин В. Е., Сечных Н. И., Иванов Н. В. Хим. волокна, 1975, № 5, с. 12.
9. Демина Н. В., Моторина А. М., Немченко Э. А., Новиков Н. А., Новикова С. А., Панфилова М. М., Романова Л. С., Роговина А. А. В кн.: Методы физико-механических испытаний химических волокон, нитей и пленок. М.: Легкая индустрия, 1969, с. 331.

10. Туйчиеев Ш., Коржавин Л. Н., Прохоров О. Е., Гинзбург Б. М., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 7, с. 1463.
11. Казарян Л. Г., Лурье Е. Г., Игонин Л. А. Высокомолек. соед. Б, 1969, т. 11, № 9, с. 779.
12. Казарян Л. Г., Цванкин Д. Я., Гинзбург Б. М., Туйчиеев Ш., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 5, с. 1199.
13. Перепечко И. И., Проказов А. В. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 6, с. 445.
14. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 231.
15. Рудаков А. Н., Бессонов М. И., Туйчиеев Ш., Котон М. М., Флоринский Ф. С., Гинзбург Б. М., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 641.
16. Коржавин Л. Н., Бронников С. В., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 366.

Научно-производственное  
объединение  
«Химволокно»

Поступила в редакцию  
20.X.1981

**INFLUENCE OF CONDITIONS OF THERMAL TREATMENT  
ON STRUCTURAL-CHEMICAL FEATURES OF THE PROCESS  
OF IMIDIZATION OF POLYAMIC ACIDS AND THERMAL STABILITY  
OF POLYIMIDE PRODUCTS**

*Novikova S.V., Oprits Z.G., Smirnova A.I., Sorokin V.Ye.,  
Khudoshev I.F., Popik N.I., Shablygin M.V., Kudryavtsev G.I.*

Summary

The structural-chemical transformations proceeding in poly-(*p,p'*-diphenylene oxide)pyromelliteamic acid at cyclization of fibers have been comparatively studied in the wide temperature range in the presence of *o*-phosphoric acid (arimide T) and without it (arimide PM) by IR-spectroscopy, X-ray, free torsion vibration and thermomechanical methods. The conditions of thermal treatment are shown to affect essentially the features of physical structure and relaxation viscoelastic properties of polyimides. One of the reasons of the higher thermal stability of arimide T fibers can be related with the catalytic action of *o*-phosphoric acid on cyclization of polyamic acids permitting to attain higher degrees of conversion. At the same degree of cyclization the thermal stability of polyimides depends essentially on the structural prehistory and related relaxational behaviour of samples.