

УДК 541.64:539.3

## ОБ ИЗМЕНЕНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ ИМИДИЗАЦИИ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

*Котон М. М., Мелешко Т. К., Кудрявцев В. В.,  
Гофман И. В., Кузнецов Н. П., Дергачева Е. Н.,  
Бессонов М. И., Леонов Е. И., Горюхов А. Г.*

Изотропные пленки поли-(4,4'-оксидифенилен) пиromеллитамидокислоты выдерживали в смесях, состоящих из бензола, уксусного ангидрида и пиридина. При этом наблюдали превращение полиамидокислоты в циклоцепные разнозвездные полимеры, содержащие имидные и изоимидные звенья. После удаления из имидизующей смеси пленки подвергали термообработке, чем достигалось окончательное формирование химической структуры полимеров как поли-(4,4'-оксидифенилен) пиromеллитамида. Исследовали изменение прочности и относительного удлинения при разрыве пленок в процессах их обработки имидизующей смесью и последующего нагревания. Показано, что с увеличением содержания в циклоцепных разнозвездных полимерах имидных звеньев уровень механических свойств получаемых после термообработки полиимидов повышается.

Превращение полиамидокислот в полиимиды осуществляют, используя методы термической или химической имидизации [1]. В обоих случаях деформационно-прочностные свойства полиимидов определяются прежде всего величинами ММ исходных полиамидокислот [2, 3]. Однако характер изменения этих свойств по мере превращения полиамидокислот в полиимиды при термической и химической имидизации должен быть неодинаков вследствие существенных различий в химизме этих превращений.

Известно [4], что при термической имидизации поли-(*o*-карбоксиамиды) претерпевают не только циклизацию с образованием имидных звеньев, но также и обратимый распад. Уменьшение и последующее восстановление ММ полимера находит отражение в том, что зависимости деформационно-прочностных свойств от температуры обработки описываются кривыми с отчетливо выраженным минимумом при 150–200° [5–7].

При химической имидизации ММ не должна существенно изменяться, так как процесс проводится в мягких условиях. Но в этом случае циклизация поли-(*o*-карбоксиамидов) протекает так, что в цепи наряду с имидными образуются и изоимидные звенья [8]. С целью изомеризации изоимидных звеньев [9] получающиеся разнозвездные полимеры целесообразно дополнительно термообрабатывать.

Вопросы о влиянии изоимидных циклов на формирование свойств целевых продуктов – полиимидов и об изменении свойств форполимеров при химической имидизации не исследованы. В настоящей работе изучали изменение прочности  $\sigma_p$  и относительного удлинения  $\epsilon_p$  при разрыве в ходе твердофазной химической имидизации и последующей термообработки.

Объектом исследования была поли-(4,4'-оксидифенилен) пиromеллитамидокислота в виде изотропной пленки толщиной 40–60 мкм. Химическую имидизацию проводили, выдерживая образцы пленок при 50° в имидизующих смесях, содержащих бензол, уксусный ангидрид и пиридин. Концентрация бензольного раствора по уксусному ангидриду составляла 1,0 моль/л, по пиридину варьировалась от 0,1 до 10,0 моль/л.

Ход химических превращений контролировали по ИК-спектрам, которые записывали на спектрофотометре UR-20. Состав разнозвездных полимеров оценивали следую-

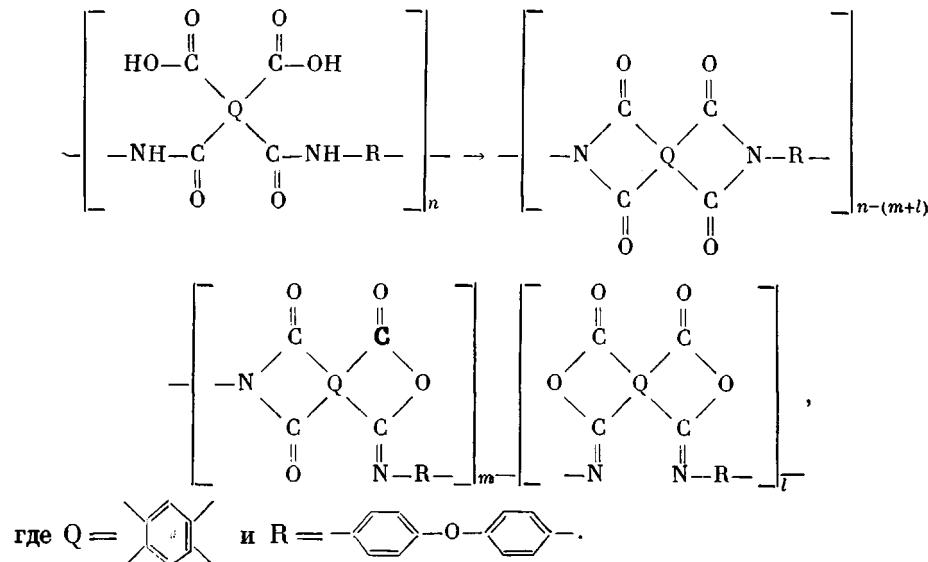
шим образом. Для образцов пленок толщиной 40–60 мкм по появлению имидных и изоимидных полос поглощения определяли конец индукционного периода, вызванного диффузией имидизующих агентов в пленку, а также начало циклизации; ее завершение фиксировали по исчезновению амидных полос поглощения. Для тех же условий определяли кинетику и состав продуктов химической имидизации на пленках толщиной 5±0,5 мкм, при этом доли *o*-карбоксиамидных  $\alpha$ , имидных  $\beta$  и изоимидных  $\gamma$  звеньев вычисляли по методике [8]. Считали, что одинаковые глубины частичного превращения поли-(*o*-карбоксиамидов) в толстых и тонких пленках достигаются за времена, пропорциональные временем их полной конверсии.

Во всех случаях уксусный ангидрид и пиридин из пленки, извлеченной из имидизующей смеси, экстрагировали при 50° тремя порциями сухого бензола не менее 20 ч, после чего пленки сушили в течение 30 ч при 50° в вакууме. Количество остаточных низкомолекулярных примесей оценивали по данным ТГА.

Деформационно-прочностные характеристики определяли при комнатной температуре на приборе, описанном в работе [10]. Температуры размягчения полимеров находили из результатов термомеханических испытаний, выполненных на приборе УМИВ-3. Ход термической изомеризации изоимидных циклов в имидные контролировали по ИК-спектрам, используя образцы пленок 5±0,5 мкм.

Во всех случаях (при переводе разнозвездных полимеров в полиииды, определении потери веса и исследования изомеризации) режим термообработки был единым: скорость подъема температуры составляла 5 град/мин.

При выдержке в имидизующей смеси полiamидокислота, согласно работе [8], превращается в циклоцепной разнозвездный полимер, содержащий имидные и изоимидные звенья



Рассмотрим изменение деформационно-прочностных свойств пленок по мере расходования звеньев *o*-карбоксиамида. На рис. 1, *a* приведены зависимости относительного удлинения  $\varepsilon_p$  и на рис. 1, *b* – разрывной прочности  $\sigma_p$  от суммарного содержания в полимере имидных и изоимидных циклов ( $1-\alpha$ ) при химической имидизации полiamидокислот, различающихся величинами характеристической вязкости. Видно, что с увеличением  $[\eta]$  исходной полiamидокислоты (кривые 1–3) уровень деформационно-прочностных свойств образующихся разнозвездных полимеров повышается.

В отличие от экстремальных зависимостей, характерных для термической имидизации [5–7],  $\varepsilon_p$  (рис. 1, *a*) пленок по мере циклизации *o*-карбоксиамидных звеньев плавно возрастает, а  $\sigma_p$  (рис. 1, *b*) практически не меняется. Это хорошо согласуется с представлением о химической имидизации как о полимераналогичном превращении, протекающем без значительного развития реакций деструктивного характера.

Интерес представляет сравнение свойств полииидов, полученных термообработкой полiamидокислот ( $\alpha=1$ ), разнозвездных полимеров, содержащих *o*-карбоксиамидные, имидные и изоимидные звенья ( $1>\alpha>0$ ), и циклоцепных полимеров, содержащих имидные и изоимидные звенья ( $\alpha=0$ ).

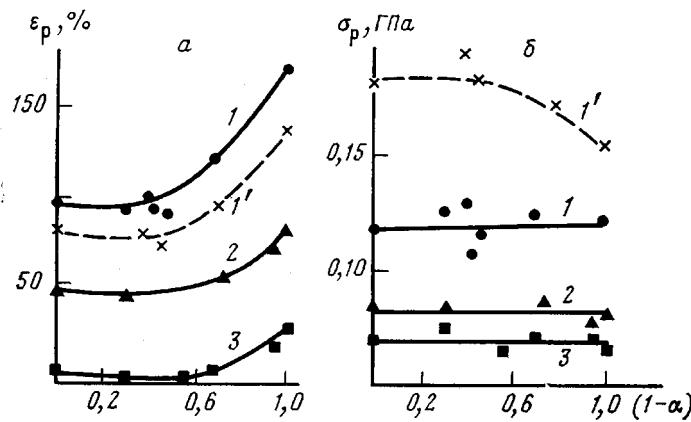


Рис. 1. Зависимость относительного удлинения при разрыве (а) и разрывной прочности (б) пленок от суммарного содержания в полимере циклической части для образцов, полученных из полиамидокислот, с  $[\eta]=2,5$  (1); 1,45 (2) и 0,6 дл/г (3). Кривые 1' характеризуют свойства полимеров 1 после термообработки до  $400^\circ$ . Соотношение имидных и изоимидных циклов до термообработки во всех случаях составляло  $\beta/\gamma \approx 3$

В целях сравнения полиамидокислота, имеющая  $[\eta]=2,5$  дл/г, и образцы разнозвездных полимеров, полученные на разных стадиях ее химической имидизации (рис. 1, кривая 1), были термически переведены в полииимида. Деформационно-прочностные характеристики таких полииimidных пленок также представлены на рис. 1 (кривые 1'). Видно, что полииимид на основе циклоцепного разнозвездного полимера по свойствам отличается от полииимида, полученного при термической имидизации полиамидокислоты. Обращает на себя внимание, что лишь при  $\alpha < 0,5$  свойства полииimidов, полученных термообработкой разнозвездных полимеров, существенно отличаются от полииимида, полученного непосредственно термообработкой полиамидокислоты. Отмеченное обстоятельство, на наш взгляд, связано с обратимым распадом поли-(*o*-карбоксиамидов) при термообработке, вероятность которого уменьшается с падением  $\alpha$ .

Приведенные на рис. 1 зависимости показывают, как изменяются свойства разнозвездных полимеров (и полииimidов на их основе) в ходе химической имидизации, когда уменьшается доля *o*-карбоксиамильных звеньев  $\alpha = 1 - \beta - \gamma$  при неизменности отношения долей имидных и изоимидных звеньев  $\beta/\gamma \approx 3$ . Соотношение изомерных циклов  $\beta/\gamma$  определяется составом имидизующей смеси. В данном случае концентрации бензольного раствора по уксусному ангидриду и пиридину составляли 1,0 моль/л. Для имидизующих смесей другого состава отношение  $\beta/\gamma$  будет иным.

В таблице приведены данные по изомерному составу циклоцепных полимеров, получаемых при завершении циклизации полиамидокислоты под действием имидизующих смесей, отличающихся разным соотношением уксусного ангидрида и пиридина. Здесь же представлены деформационно-прочностные свойства пленок разнозвездных полимеров и полииimidов, полученных их термообработкой до  $350$  и  $400^\circ$ . Для сравнения в таблице также приведены свойства пленок исходной полиамидокислоты и полииимида, полученного термической имидизацией (образец 4). Все образцы полимеров приготовлены из одной партии полиамидокислотной пленки.

Как видно из таблицы, с увеличением в имидизующей смеси содержания пиридина разнозвездные циклоцепные полимеры обогащаются имидными звеньями. Варьирование изомерного состава этих полимеров обуславливает существенные различия в механических свойствах пленок. По мере возрастания доли имидных звеньев ( $\beta = 1 - \gamma$ ) повышаются прочность и эластичность. Для случаев, когда в полимере сравнительно много изоимидных звеньев (например, образец 1,  $\gamma = 0,4$ ), отмечается значительное понижение температуры размягчения.

Свойства пленок циклоцепных разнозвенных полимеров и полиимидов на их основе

Образец, №	Мольное соотношение уксусного ангиридрида: пиролин в смеси	Разнозвенный циклоцепной полимер					Полиимид					
		состав, мол. доли		$\sigma_p$ , ГПа	$\varepsilon_p$ , %	$T_{\text{ра}}$ , яч.	$\sigma_p$ , ГПа	$\varepsilon_p$ , %	$T_1$ , °C	$T_5$ , °C		
		$\beta$	$\gamma$							350°	400°	
1	1 : 0,1	0,60	0,40	0,112	100	315	0,117	30	0,123	20	385	445
2	1 : 1	0,75	0,25	0,150	190	343	0,144	140	0,169	135	420	515
3	1 : 10	0,90	0,10	0,160	220	364	0,164	190	0,140	140	445	530
4	Полиамидокислота			0,178	110	—	0,175	80	0,175	70	410	518

Примечание. 350 и 400° — конечные температуры обработки разнозвенных полимеров и полиамидокислоты;  $T_1$  и  $T_5$  — температуры 1- и 5%-ной потери веса соответственно.

Термообработка разнозвенных полимеров (таблица) не приводит к заметному изменению прочности полиимидов, в то время как эластичность уменьшается. Причем падение эластичности тем больше, чем больше в исходных полимерах изоимидных звеньев. В указанном направлении (с увеличением  $\beta$ ) возрастает и термостойкость соответствующих полиимидов, что следует из увеличения индексов  $T_1$  и  $T_5$  (таблица). Наблюдаемая зависимость свойств от изомерного состава, по-видимому, связана с меньшей устойчивостью изоимидного цикла к гидролитическим и термическим превращениям.

Рассмотрим на примере образца 2 изменение свойств разнозвенного циклоцепного полимера в ходе его термообработки более подробно.

На рис. 2 приведены зависимости деформационно-прочностных свойств пленок такого полимера от температуры обработки, а на рис. 3 — потери веса при этом. Наблюдаемая в области температур 150–300° потеря веса связана с удалением из пленки остаточного растворителя и компонентов имидизующей смеси, оказывающих, очевидно, пластифицирующее действие, так как в этой же области температур эластичность образцов понижается (рис. 2). Однако это уменьшение невелико, при дальнейшем повышении температуры от 300 до 400° относительное удлинение  $\varepsilon_p$  практически не меняется и остается достаточно высоким (~140%). Такой уровень эластичности уже не связан с пластифицирующим действием низкомолекулярных примесей. Поскольку в этой температурной области потери веса (рис. 3) незначительны (1%), можно полагать, что примеси достаточно полно удалены.

Следует сопоставить ход зависимостей на рис. 2 и 3 с данными по изменению изомерного состава полимера при термообработке. На рис. 4 к температуре обработки отнесены оптические плотности имидной ( $725 \text{ см}^{-1}$ ) и изоимидной ( $915 \text{ см}^{-1}$ ) полос поглощения. Представленные данные позволяют утверждать, что начиная с 200° в полимерных цепях интенсивно развивается изомеризация изоимидных циклов в имидные, которая заканчивается к 400°.

Таким образом, изменение прочности (рис. 2, кривая 2) в температурной области 250–400° отражает, по-видимому, происходящие в результате термообработки изменения химической структуры полимера, а именно его обогащение имидными циклами. Прогревание пленки при температурах выше 400°, где развиваются деструктивные процессы (рис. 3), приводит к падению прочности и эластичности.

Целесообразно отметить, что температурная область завершения изомеризации перекрывается с температурами начала термодеструкции и тем больше, чем выше содержание изоимидных звеньев в циклоцепном полимере. Об этом свидетельствует сравнение величин  $T_1$  для образцов 1–3 (таблица) и их соотнесение к температуре завершения изомеризации (400°).

Из таблицы видно, что к «термическому» полиимиду (образец 4) довольно близко полученный при сочетании химической имидизации и тер-

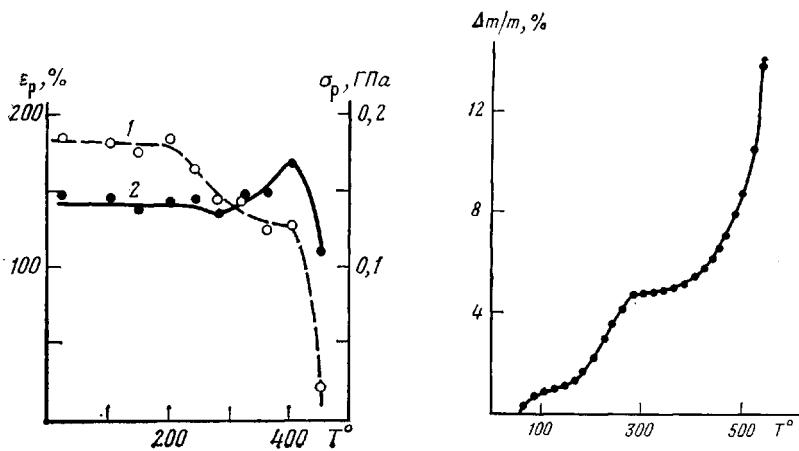


Рис. 2

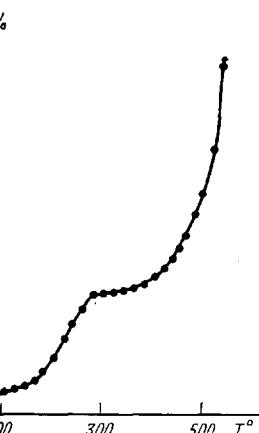


Рис. 3

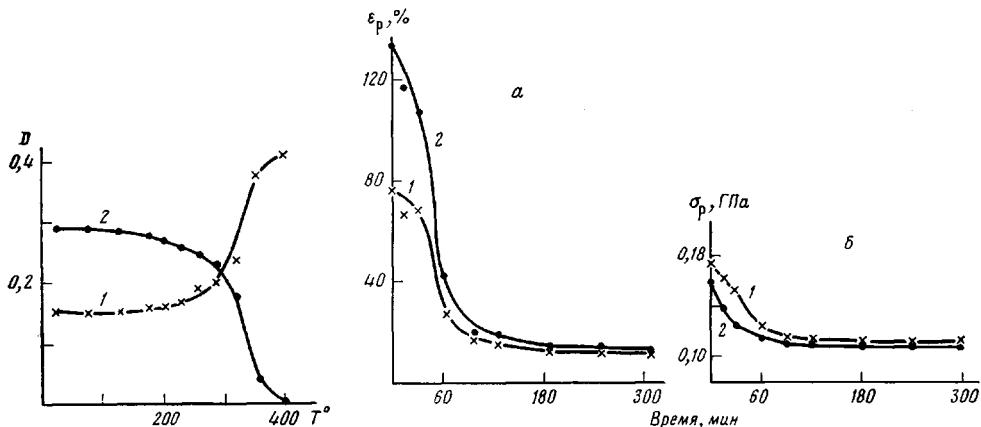


Рис. 4

Рис. 5

Рис. 2. Зависимость относительного удлинения при разрыве (1) и разрывной прочности (2) пленки циклоалифатического разнозвездного полимера от температуры обработки при  $\beta/\gamma \approx 3$

Рис. 3. Температурная зависимость потери веса циклоалифатического разнозвездного полимера при  $\beta/\gamma \approx 3$

Рис. 4. Зависимость оптических плотностей полос поглощения 725 (1) и 915  $\text{cm}^{-1}$  (2) от температуры обработки циклоалифатического разнозвездного полимера при  $\beta/\gamma \approx 3$

Рис. 5. Зависимость разрывного удлинения (а) и прочности при разрыве (б) от времени старения при  $400^\circ$  образцов полиимидов, полученных по способу термической (1) и химической имидизации (2)

мообработки полиимид 2. Этот полиимид по сравнению с термическим характеризуется несколько меньшим значением разрывной прочности, но большим относительным удлинением, а величины индексов термостойкости  $\tau_5$  у них практически совпадают.

Целесообразно сопоставить эти полиимиды по устойчивости механических свойств при длительном воздействии высоких температур. На рис. 5 показано, как проходит старение полиимидных пленок в изотермических условиях при  $400^\circ$ . Относительное падение  $\sigma_p$  при старении обоих полимеров практически одинаково (рис. 5, б). Как и следовало ожидать, полиимид, полученный с использованием химической имидизации, обладает в начале старения большей эластичностью (рис. 5, а).

Таким образом, можно утверждать, что для получения полиимидов с высоким уровнем деформационно-прочностных свойств необходимо химическую имидизацию проводить так, чтобы образующиеся в ее результате разнозвездные полимеры не содержали *o*-карбоксиамидных звеньев и содержали минимально возможное число изоимидных звеньев. Большая

эластичность полиимидных пленок, полученных через стадию химической имидизации, вероятно, связана также с особенностями их надмолекулярной структуры. Этот вопрос будет в дальнейшем исследован.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Адрова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968.
2. Wallach M. L. J. Polymer Sci. A-2, 1968, v. 6, № 5, p. 953.
3. Котон М. М., Кудрявцев В. В., Слизкова В. И., Бессонов М. И., Смирнова В. Е., Беленький Б. Г., Колегов В. И. Журн. прикл. химии, 1976, т. 49, № 2, с. 387.
4. Нечаев П. П., Выгодский Я. С., Заиков Г. И., Виноградова С. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 8, с. 1667.
5. Dine-Hart R. A., Wright W. W. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 5, p. 609.
6. Смирнова В. Е., Лайус Л. А., Бессонов М. И., Бушин С. В., Гармонова Т. И., Котон М. М., Сказка В. С., Щербакова Л. М. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 10, с. 2210.
7. 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.
8. Котон М. М., Мелешко Т. К., Кудрявцев В. В., Нечаев П. П., Камзолкина Е. В., Богород Н. Н. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 4, с. 715.
9. Кудрявцев В. В., Котон М. М., Мелешко Т. К., Слизкова В. П. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 8, с. 1764.
10. Бессонов М. И., Кузнецов Н. П., Смирнова В. Е. Завод. лаб., 1975, № 11, с. 1402.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
18.VIII.1983

#### ON THE CHANGE OF MECHANICAL PROPERTIES OF POLYAMID ACID DURING CHEMICAL IMIDIZATION IN THE SOLID PHASE<sup>[1]</sup>

Koton M. M., Meleshko T. K., Kudryavtsev V. V.,  
Gofman I. V., Kuznetsov N. P., Dergacheva Ye. N.,  
Bessonov M. I., Leonov Ye. I., Gorokhov A. G.

#### Summary

Isotropic poly-(4,4'-oxydiphenylene)pyromellitamid acid films were held in benzene – acetic anhydride – pyridine mixtures. The transformation of polyamid acid into cyclochain polymers containing imide and isoimide units was observed. After removal from imidizing mixture the films were subjected to thermal treatment with formation of final chemical structure of poly-(4,4'-oxydiphenylene)pyromellitimide. The change of the strength and of breaking elongation of films in the processes of their treatment with imidizing mixture and subsequent heating was studied. An increase of content of imide units in cyclochain polymers was shown to be accompanied by improving of mechanical properties of polyimides obtained after thermal treatment.