

УДК 541.64 : 539.2

## О СТРУКТУРЕ ПОЛИИМИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ИЗ СМЕСЕЙ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ

*Смирнова В. Е., Гармонова Т. И., Баклагина Ю. Г.,  
Бессонов М. И., Жукова Т. И., Котон М. М.,  
Мелешко Т. А., Склизкова В. Н.*

Исследованы полиимидные композиции, полученные циклизацией смесей полиамидокислот разного строения. Показано, что при изменении состава смесей происходит инверсия фаз; вне области инверсии жесткая компонента диспергирована в виде стержней, гибкая — в виде сфер. Параметры кристаллической решетки и текстура кристаллизующейся компоненты такие же, как у гомополиимидов. Молекулярная структура композиций — блок-сополиимиды с примесью гомополиимидов. Размеры блоков при химической циклизации смесей полиамидокислот значительно больше, чем при термической.

В работе [1] были исследованы прочностные, термомеханические свойства, а также совместимость полиимидных композиций, полученных термической циклизацией смесей двух полиамидокислот разного химического строения. В настоящей работе изучены молекулярная и надмолекулярная структуры и фазовые состояния полиимидных композиций, полученных как термической, так и химической циклизацией смесей полиамидокислот.

Объектами исследования служили полиимидные композиции (ПИ-К), гомополиимиды (ПИ) и (в контрольных опытах) статистические сополимеры (СПИ) в виде пленок и растворов. В качестве исходных веществ для ПИ использовали растворы полиамидокислот (ПАК) в ДМФА, полученные поликонденсацией соответствующих диангидрида и диамина, для ПИ-К — парные смеси растворов ПАК разного состава, для СПИ — растворы статистической ПАК, синтезированной на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты и двух близких по реакционной способности диаминов — бензидина и диаминодифенилового эфира, взятых в разных соотношениях.

Для приготовления образцов ПИ, ПИ-К и СПИ из исходных растворов отливали пленки, сушили при 40° 5 ч, затем циклизовали. Термическую циклизацию осуществляли при ступенчатом нагревании до 350°. При химической циклизации пленки выдерживали 1 сут в смеси уксусного ангидрида и пиридина при 50°, затем нагревали до 350°. В необходимых случаях пленки подвергали ориентационной вытяжке. Для получения растворов ПИ-К, ПИ и СПИ их растворяли в концентрированной серной кислоте (102%). Деструкция полимера за время опыта (до 5 сут) не наблюдалась.

Измерения динамических механических свойств пленок проводили при частоте 660 Гц в интервале 20–400° на установке [2]. Диаграммы растяжения пленок снимали при  $\dot{\epsilon}=5 \cdot 10^{-3}$  на приборе УМИВ-3. Для рентгенографических исследований применяли медное излучение  $Cu K\alpha$ , фильтрованное никелем, и камеры РКВ-86 и РКОП. Характеристическую вязкость  $[\eta]$  определяли на вискозиметре Уббелоде. В тefлоновом динамооптиметре определяли характеристическое двойное лучепреломление  $[n] \equiv (\Delta n/gc\eta_0)$  и угол ориентации  $[\chi/g] \equiv ((45^\circ - \varphi)/g)_{g \rightarrow 0}^{c \rightarrow 0}$ , где

$\Delta n$  — измеряемое двулучепреломление,  $g$  — градиент скорости,  $\varphi$  — угол гашения,  $\eta_0$  — вязкость растворителя. Все зависимости от  $g$  были прямолинейными и проходили через начало координат; при  $g \leq 100 \text{ с}^{-1}$  отличие  $\varphi$  от 45° не превышало 3°, что указывало на молекулярность исследуемых растворов.

В таблице приведены формулы и физические характеристики использованных гомополиимидов:  $T_{размг}$  — температура размягчения,  $s$  — число мономерных звеньев в сегменте Куна,  $\Delta a$  — оптическая анизотропия звена,  $M_0$  — его молекулярная масса,  $\lambda$  — его длина. Условные обозначения в дальнейшем используются для ПАК, их смесей и ПИ-К.

При исследовании ПИ-К основным является вопрос о их молекулярной структуре. Это могут быть смеси гомополиимидов, имеющих химическое

Строение и свойства гомополиимидов

$$-\text{N} \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{Ar} \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{N}-\text{Ar}'$$

Гомополиимид	Классификационная группа	Ar	Ar'	$T_{\text{размягч}}^{\circ}$	$s^{**}$	$[\eta] \cdot 10^3$	$\Delta a^{***} \cdot 10^{-31}, \text{м}^3$	$M_0$	$\lambda_0 \cdot 10^{-10}, \text{м}$
ПМ-Б	I			500	25	450	250	351	16,8
ПМ	II			400	3	62	250	367	15,5
ДФО	III			265	1	—	210	474	—
Р-Р	III			205	0,6	8	180	658	30,0

\* Определено по  $\text{tg } \delta_{\text{макс}}$  при 660 Гц.

\*\* Рассчитаны по величинам  $[\eta]/[\eta]$  и  $\Delta a_{\text{ПМ-Б}}$  с допущением свободного вращения вокруг связей O—C.

\*\*\* Для ПМ и Р-Р определены по величинам  $[\eta]/[\eta]$  и  $s$ ; для ПМ-Б принято  $\Delta a_{\text{ПМ-Б}} = \Delta a_{\text{ПМ}}$ .

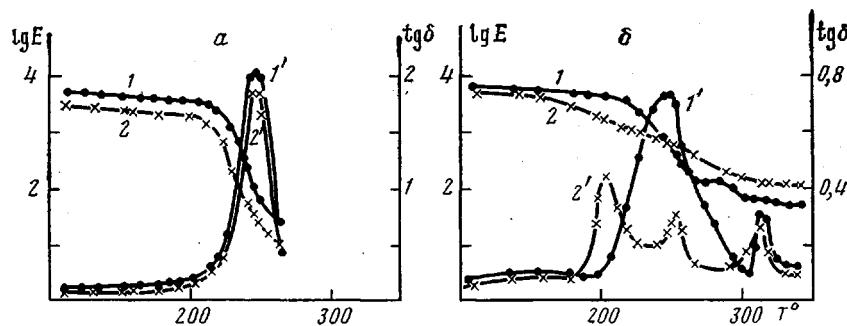


Рис. 1. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь ( $1'$ ,  $2'$ ) и динамического модуля Юнга ( $1$ ,  $2$ ) на частоте 660 Гц для композиций Р-Р(0,47)+ДФО(0,53) (а) и Р-Р(0,7)+ПМ(0,3) (б), полученных термической ( $1$ ,  $1'$ ) и химической циклизацией смесей ПАК ( $2$ ,  $2'$ )

строение, точно соответствующее исходным ПАК, или более сложные системы, в состав которых кроме гомополиимида входят статистические или блок-сополиимиды, образовавшиеся вследствие обменных реакций между молекулами разных ПАК при циклизации. Особенности молекулярной структуры должны соответствующим образом проявляться в физических свойствах и надмолекулярной структуре ПИ-К разного состава. Весьма важно в связи с этим сравнить свойства ПИ-К, полученных методами термической и химической циклизации, поскольку термическая циклизация сопровождается распадом и ресинтезом молекул ПАК [3, 4], а при химической циклизации распад незначителен [5].

Исследование пленок ПИ-К, полученных термической циклизацией, показало [1], что компоненты ПИ-К совместимы, когда соответствующие гомополиимида не кристаллизуются и принадлежат к одной классификационной группе. Признаками совместимости были прозрачность образцов и наличие одной четкой температуры размягчения, которая плавно смещалась при изменении состава в интервале  $T_{\text{размягч}}$  гомополиимидов.

На рис. 1 сопоставлены температурные зависимости динамического модуля Юнга  $E$  и тангенса угла механических потерь  $\text{tg } \delta$  двух ПИ-К, полученных термической и химической циклизацией смесей ПАК. Для композиции ( $P-P+DFO$ ), когда гомополиимида не кристаллизуются и принадлежат к одной классификационной группе, температурные зависимости  $\lg E$  и  $\text{tg } \delta$  одинаковы при обоих способах циклизации образцов (рис. 1, а). И там и там имеется только один высокотемпературный переход с  $\text{tg } \delta_{\max}$  при  $240^\circ$ , т. е. между температурами размягчения исходных гомополиимидов. Очевидно, при любом способе циклизации компоненты ПИ-К совместимы, хотя их молекулярные структуры могут различаться.

Для композиции ( $P-P+PM$ ) на основе ПИ с разной способностью кристаллизоваться зависимости  $\lg E$  и  $\text{tg } \delta$  от температуры в большой степени определяются условиями циклизации (рис. 1, б). При термической циклизации обнаруживается два высокотемпературных перехода с  $\text{tg } \delta_{\max}$  при  $253$  и  $320^\circ$ , т. е. между  $T_{\text{размягч}}$  гомополиимидов, причем переход при  $320^\circ$  весьма слабый ПИ-К того же состава, полученная химической имидизацией, имеет три высокотемпературных перехода — два слабых при  $253$  и  $320^\circ$  и один сильный при  $205^\circ$ , т. е. при  $T_{\text{размягч}}$  гомополиимида  $P-P$ . Это свидетельствует о том, что при химической циклизации совместимость компонент хуже, чем при термической, и гомополиимида  $P-P$  выделяется в самостоятельную фазу.

К такому же выводу приводят данные по зависимости температур переходов от состава ПИ-К на основе другой пары несовместимых полимеров  $P-P+PM-B$ . При термической циклизации имеются два перехода; их температуры  $T_1$  и  $T_2$  находятся в промежутке между  $T_{\text{размягч}}$  гомополиимидов и плавно повышаются с увеличением доли  $PM-B$ . При химической циклизации первый высокотемпературный переход происходит при  $T_1=205^\circ$  независимо от состава, т. е. при  $T_{\text{размягч}}$  гомополиимида  $P-P$ .

Температура второго перехода  $T_2$  плавно возрастает с увеличением доли ПМ-Б.

Одной из возможных и наиболее вероятных причин изменения совместимости может быть различие молекулярных структур ПИ-К, полученных в разных условиях. Известно, что совместимость полимеров улучшается при образовании химических связей между ними. Например, блок-сополимеры более совместимы, чем механические смеси тех же полимеров, так как конформационная энтропия понижается вблизи точек соединения блоков [6]. Поэтому лучшую совместимость компонент ПИ-К, полученных термической циклизацией смесей ПАК, следует связывать с образованием сополиимидов вследствие выраженного распада и ресинтеза макромолекул при этом способе циклизации. Молекулярная структура продуктов химической циклизации смесей ПАК должна быть ближе к механической смеси гомополиимидов.

Выводы о морфологии фаз ПИ-К из несовместимых компонент можно сделать по зависимости модуля ПИ-К от состава, пользуясь приемами, разработанными для классических полимерных композиций. На рис. 2 приведена зависимость модуля Юнга от весовой доли ПМ-Б для композиции ПМ-Б+Р-Р. Модуль определяли при  $225^\circ$  по начальным участкам диаграмм растяжения. При  $225^\circ$  фаза ПМ-Б находится в твердом, а фаза Р-Р — в размягченном состоянии; их модули упругости различаются в  $\sim 3000$  раз. Главная особенность экспериментальной зависимости на рис. 2 — это резкое (более чем в 100 раз) увеличение модуля ПИ-К в интервале состава  $\varphi_{\text{ПМ-Б}} = 0,15 - 0,50$ . Для гетерогенных композиций из твердого и размягченного полимеров (типа блок-сополимеров ПС — полибутиadien) это явление связывают с инверсией фаз. Согласно работе [7], начальный и конечный участки опытной зависимости модуля  $E$  такой композиции от состава описываются уравнениями для нормальной дисперсии

$$\frac{E}{E_1} = \frac{1 + AB\varphi_2}{1 - B\Psi\varphi_2} \quad (1)$$

и обращенной

$$\frac{E}{E_1} = \frac{1 - B_i\Psi\varphi_2}{1 + A_iB_i\varphi_2} \quad (2)$$

где  $E_1$  — модуль непрерывной фазы,  $\varphi_2$  — приведенная объемная доля дисперсной фазы,  $\Psi$  — коэффициент приведения, константы  $B$  и  $B_i$  зависят от отношения модулей фаз ( $B=B_i=1$  в нашем случае), константы  $A$  и  $A_i$  — зависят от формы и размеров частиц дисперсной фазы.

На рис. 2 кривые 1 и 2 построены по уравнениям (1) и (2) при наилучшем совпадении с экспериментальными данными на начальном и конечном участках. Оказалось, что  $A=20$  и  $A_i=0,8$ . Согласно работе [7], это означает, что при  $\varphi_{\text{ПМ-Б}} < 0,15$  фаза ПМ-Б диспергирована в виде стержней с отношением длины к диаметру  $\sim 30$ , а при  $\varphi_{\text{ПМ-Б}} > 0,5$  фаза Р-Р диспергирована в виде сферических частиц. В промежуточной области составов экспериментальные значения модуля равны среднелогарифмическим из двух теоретических значений (кривая 3 на рис. 2). Согласно данным [7], в указанной области обе фазы непрерывны и взаимно проникают друг в друга. Эти оценки морфологии фаз ПИ-К, конечно, нуждаются в прямой проверке, но они представляются вполне достоверными.

Рентгенографическое исследование композиций ПМ-Б+Р-Р состава 50%+50% и 25%+75% показало следующее. При обычном способе съемки рентгенограммы изотропных пленок ПИ-К содержат четкие кольцевые кристаллические рефлексы и размытое аморфное гало (рис. 3, а). При параллельном расположении плоскости образца и рентгеновского луча аморфное гало такое же, а рефлексы стягиваются в дуги (рис. 3, б). Эти картины являются точным наложением соответственных рентгенограмм пленок гомополиимидов — кристаллического, аксиально упорядоченного ПМ-Б [8] и аморфного Р-Р. Отсюда следует, что в ПИ-К кристаллизующийся компонент выделяется в фазу, параметры кристал-

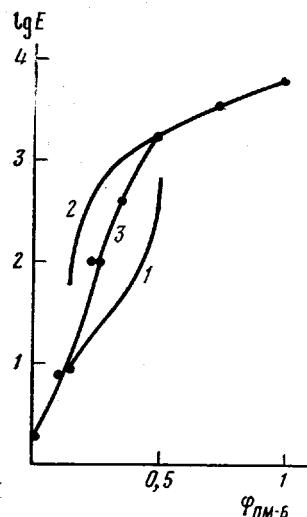


Рис. 2

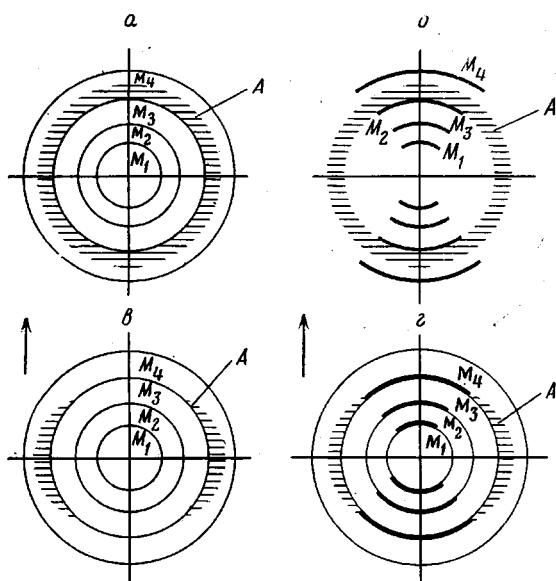


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость модуля Юнга композиций ПМ-Б+Р-Р от их состава. Точки – экспериментальные данные, 1 и 2 – теоретические кривые для нормальной и обращенной дисперсий, 3 – их среднелогарифмическое в области инверсии фаз

Рис. 3. Рефлексы рентгенограмм композиции состава ПМ-Б(0,25)+Р-Р(0,75). А – аморфное гало компонента Р-Р;  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ ,  $M_4$  – рефлексы кристаллической решетки компонента ПМ-Б. а – съемка перпендикулярно плоскости пленки; б – в плоскости пленки; в – ориентированный, химически циклизованный образец; г – ориентированный, термически циклизованный образец

лической решетки и текстура которой такие же, как у гомополиимида. Рентгенограммы ориентированных при  $200^\circ$  до вытяжки  $\lambda=2,7$  пленок ПИ-К, полученных химической и термической циклизацией, различны. В первом случае вытяжка приводит только к стягиванию аморфного гало к экватору (рис. 3, в), во втором – еще и к слабому перераспределению интенсивности кристаллических рефлексов (рис. 3, г). Наблюдаемую разницу в устойчивости кристаллических рефлексов при вытяжке пленок ПИ-К можно считать подтверждением образования химических связей между компонентами в случае термической циклизации. Весьма слабое перераспределение интенсивности кристаллических рефлексов при значительной ориентационной вытяжке указывает на то, что деформация происходит в основном за счет эластичной фазы Р-Р. Следовательно при таких составах ПИ-К кристаллический компонент образует жесткий непрерывный каркас, не поддающийся ориентации.

Исследование молекулярных параметров ПИ-К проводили путем измерения характеристических вязкости  $[\eta]$  и динамического двойного лучепреломления  $[n]$  разбавленных растворов гомополиимидов ПМ-Б, ПМ, Р-Р, механических смесей этих растворов, растворов СПИ и двух типов полиимидных композиций ПМ-Б+Р-Р и ПМ-Б+ПМ, полученных химической и термической циклизацией смесей ПАК разного состава. Равновесные жесткости молекул выбранных гомополиимидных компонент сильно отличаются. Это обеспечивает высокую чувствительность метода к наличию в жестких молекулярных цепях фрагментов гибкого компонента. В работах [9, 10] показано, что для статистических сополимеров подобного типа оптический коэффициент сдвига  $[n]/[\eta]$  резко падает уже при незначительном содержании гибких фрагментов.

Для совместимых механических смесей величина  $[n]/[\eta]$  определяется другими законами, поскольку  $[n]$  и  $[\eta]$  смесей являются линейными функциями весового состава независимо от гибкости молекул компонент

$$[n]_{\text{см}} = \varphi_1[n]_1 + \varphi_2[n]_2, \quad [\eta]_{\text{см}} = \varphi_1[\eta]_1 + \varphi_2[\eta]_2 \quad (3)$$

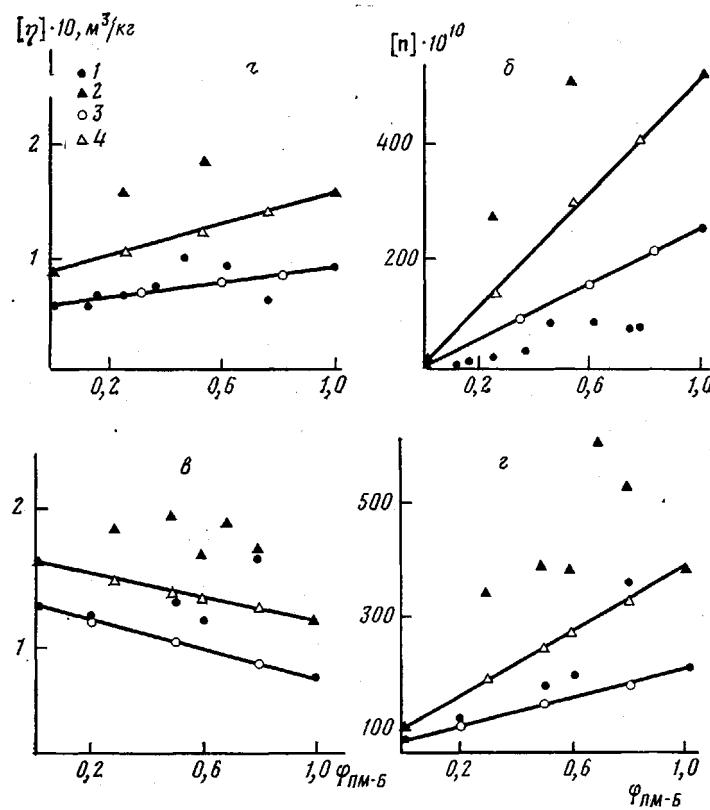


Рис. 4. Зависимость от состава характеристических вязкостей  $[\eta]$  (а, в) и двойного лучепреломления  $[n]$  (б, г) композиций ПМ-Б+Р-Р (а, б) и ПМ-Б+ПМ (в, г) на основе смесей ПАК: 1 – термическая; 2 – химическая циклизация смесей ПМ-Б+Р-Р; 3, 4 – механические смеси растворов гомополиимидов (3 – термическая, 4 – химическая циклизация)

Опыт показывает (рис. 4), специально приготовленные смеси растворов гомополиимидов ведут себя согласно уравнениям (3); но величины  $[n]$  и  $[\eta]$  для таких смесей и для соответствующих ПИ-К, как правило, различаются (иногда весьма существенно). Это означает, что ПИ-К не являются механическими смесями гомополиимидов, образующихся при раздельной циклизации ПАК.

Можно, правда, допустить, что механические смеси все же получают-ся, но гомополиимиды имеют другие ММ по сравнению со случаем раздельной циклизации. Пользуясь уравнениями (3), зависимостями  $[n]$  от  $[\eta]$  для гомополиимидов и экспериментальными значениями  $[n]$  и  $[\eta]$  для ПИ-К, рассчитали, каковы должны быть  $[\eta]$  гомополиимидов в ПИ-К. При этом учитывали, что для гибких гауссовых цепей ПМ и Р-Р величины  $[n]/[\eta]$  в исследованном интервале вязкости постоянны (указанны в таблице); для жестких цепей ПМ-Б зависимость  $[n]$  от  $[\eta]$  более сложная, так как цепи негауссовые (в таблице для ПМ-Б приведено максимальное значение  $[n]/[\eta]$ ). Подробному исследованию зависимости  $[n]$  от  $[\eta]$  для этого ПИ, детальной оценке его жесткости будет посвя-щена специальная работа.

Расчеты показали, что если считать ПИ-К механической смесью ПИ, то придется допустить возможность значительного (иногда в 2–3 раза) увеличения  $[\eta]$  компонент по сравнению со случаем раздельной цикли-зации в идентичных условиях. При термической циклизации смесей ПАК должна увеличиваться вязкость гибкого компонента, а при химической – жесткого. Все это кажется маловероятным. Результаты, полученные на пленках, подтверждают, что ПИ-К имеют более сложную молекулярную структуру. Скорее всего, это тройные смеси, содержащие как гомопо-лиимиды, так и сополиимиды, образовавшиеся в результате обменных

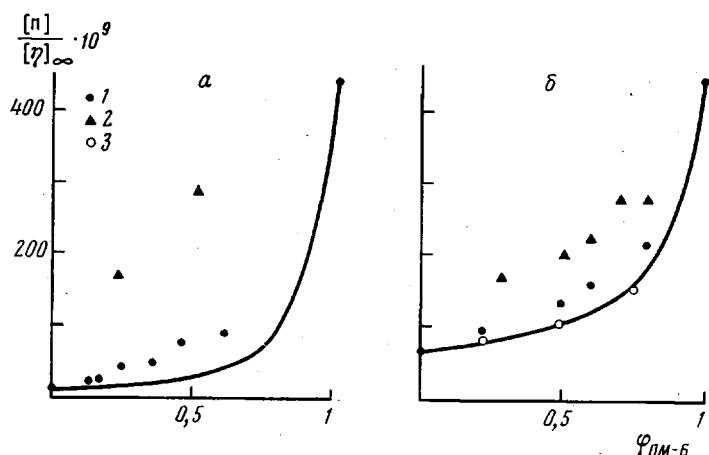


Рис. 5. Зависимость  $[n]/[\eta]_\infty$  от состава для смесей ПМ-Б+Р-Р (а) и ПМ-Б+ПМ (б). 1 — термически, 2 — химически циклизованные смеси ПАК, 3 — термически циклизованные СПИ. Сплошные линии — теоретические кривые для статистических сополимеров

реакций. Конечно, состав сополимерной части и ее содержание неизвестны. Можно, однако, оценить по экспериментальным данным для ПИ-К значения  $[n]/[\eta]$  для сополимерных молекул, если предположить, что вязкости гомополиимидов всегда примерно такие же, как при раздельной циклизации ПАК. Значения  $[n]$  и  $[\eta]$  для сополиимидов можно рассчитать по аддитивным формулам (3). При вычислениях полагали, что весовой состав сополимеров не изменяется. Получили, что в интервале изменений доли сополимера в продукте (композиции) от 1 до 0,2 значение  $[n]/[\eta]$  сополимера в случае химической циклизации смесей ПАК сохраняется постоянным или слабо возрастает; в случае термической циклизации цепей они могут уменьшаться.

Тогда большое различие между значениями  $[n]/[\eta]$  для ПИ-К, полученных термическим и химическим способами (рис. 5), связано не просто с разным количеством сополимера в композиции, но и с различной структурой сополиимидных молекул.

Если сополимерная молекула моделируется гауссовым статистическим клубком, то падение жесткости в ней происходит наиболее резко, как видно из теоретических кривых на рис. 5. Построение этих кривых сделано согласно работам [9, 10] с использованием значений  $s$  и  $\Delta a$  из таблицы. Из рис. 5, б видно, что экспериментальные данные для статистического сополимера на основе пиromеллитового диангидрида, бензидина и диаминодифенилового эфира хорошо ложатся на теоретическую кривую.

Все экспериментальные точки для ПИ-К находятся выше теоретических кривых. Это означает, что в нашем случае образуются многоблочные или двублочные сополимеры. Определяющим для оптической анизотропии являются размеры блока жесткой компоненты ПМ-Б. Сополиимиды, получающиеся при химической циклизации, вероятнее всего, имеют строение, близкое к двублочникам, поскольку они обладают большой анизотропией при относительно небольших характеристических вязкостях. Сополиимиды, образующиеся при термической циклизации, должны быть ближе к статистическим гауссовым клубкам: молекула многоблочная и размер блоков ПМ-Б много меньше размеров сегмента Куна.

Таким образом, изученные полиимидные композиции — это смеси двух гомополиимидов с блок-сополиимидами. Структура последних зависит от условий синтеза. При термической циклизации жесткие блоки много меньше по размерам, чем при химической циклизации. Доля гомополиимидов в ПИ-К невелика, особенно при термической циклизации.

Кристаллизующаяся компонента сохраняет в ПИ-К структуру кристаллической решетки гомополиимида. В некоторой области составов наблюдается инверсия фаз. Вне области инверсии жесткая компонента диспергирована в виде жестких стержней, гибкая — в виде сфер.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнова В. Е., Бессонов М. И., Жукова Т. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Слизкова В. Н., Лебедев Г. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1218.
2. Поликарпов Ю. И., Рудаков А. П., Бессонов М. И. Завод. лаб., 1976, т. 42, № 12, с. 1517.
3. Нечаев П. П., Выгодский Я. С., Заиков Г. Е., Виноградова С. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 8, с. 1676.
4. Смирнова В. Е., Лайус Л. А., Бессонов М. И., Бушин С. В., Гармонова Т. И., Котон М. М. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 10, с. 2210.
5. Котон М. М., Мелешко Т. А., Кудрявцев В. В., Нечаев П. П., Камзолкина Е. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 4, с. 715.
6. Ношей А., Мак Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980, с. 478.
7. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978, с. 310.
8. Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Ефанова Н. А., Сидорович А. В., Зубков А. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1235.
9. Погодина Н. В., Старченко А. В., Цветков В. Н., Кудрявцев Ю. И., Волохина А. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1476.
10. Цветков В. Н., Погодина Н. В., Старченко Л. В., Маличенко Б. Ф., Цыпина О. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 268.
11. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 719.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
10.II.1984

#### ON THE STRUCTURE OF POLYIMIDE COMPOSITIONS OBTAINED FROM POLYAMIDE ACIDS MIXTURES

*Smirnova V. Ye., Garmonova T. I., Baklagina Yu. G., Bessonov M. I.,  
Zhukova T. I., Koton M. M., Meleshko T. A., Sklizkova V. N.*

#### Summary

Polyimide compositions obtained by cyclization of mixtures of polyamide acids of various structure have been studied. The change of composition of mixtures is shown to be accompanied by phase inversion, outside the inversion region the rigid component is dispersed in the form of rods, the flexible one — in the form of spheres. The parameters of the crystalline lattice and texture of the crystallizable component are the same as for homopolyimide. The molecular structure of compositions includes block copolyimides with homopolyimides as an impurity. The dimensions of blocks for chemical cyclization of polyamide acids mixtures are essentially more, than for thermal one.