

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shibaev V. P., Kozlovsky M. V., Beresnev L. A., Blinov L. M., Plate N. A. // Polymer Bull. 1984. V. 12. № 2. P. 299.
2. Зуев В. В., Денисов И. Г., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1534.
3. Кондратьева Р. В., Галатина А. И., Завгороднёва Л. П., Краморенко Н. Л. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. «Жидкие кристаллы и их практическое использование». Т. 1. Чернигов, 1988. С. 56.
4. Зуев В. В., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 440.
5. Билибин А. Ю., Теньковцев А. В., Пиранер О. Н., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2570.
6. Stouten P. Ph. D. Thesis. Utrecht, 1989. 137 p.
7. Ujije S., Iituma K. // Chem. Letters. 1989. № 12. P. 2217.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23.03.90

УДК 541.64 : 547.553.1

© 1990 г. Л. А. Лайус, Т. И. Жукова

ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИД НА ОСНОВЕ ДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНА

Исследовано влияние трифенилfosфата на механические свойства и термостабильность полииамида на основе пиromеллитового диангидрида и диаминодифенилметана (близкого по структуре к полипиромеллитимиду (на основе диаминодифенилового эфира), но обладающего пониженной термостабильностью. В исследуемом случае стабилизирующий эффект не наблюдается, хотя некоторое влияние трифенилfosфата на механические свойства сохраняется. Различие влияния трифенилfosфата на разные полииамиды объяснено с позиций предложенного ранее механизма действия этой добавки на свойства полииамидов.

В работе [1] были описаны синтез и некоторые свойства ПИ на основе 4,4'-диаминодифенилметана. Особый интерес в этой группе представляет соответствующий полипиромеллитимид (ПМ-М), так как оба мономера — диангидрид пиromеллитовой кислоты и диаминодифенилметан — производятся промышленностью и вполне доступны для использования. Как показали исследования, основной недостаток пленок из ПМ-М заключается в их пониженной термостабильности по сравнению с выпускаемой промышленностью полипиромеллитимидной пленкой ПМ, в диаминной компоненте которой используют диаминодифениловый эфир.

Известно [2], что термическую стабильность полииамидов во многих случаях удается повысить с помощью добавок в растворы полиамидокислот фосфорорганических соединений, в частности трифенилfosфата (ТФФ), который не только повышает термостабильность, но и благоприятно влияет на механические свойства ПИ-пленок. В этой связи представляло интерес выяснить, как добавки ТФФ сказываются на свойствах ПМ-М.

Для выяснения поставленного вопроса были синтезированы растворы полиамидокислот (ПАК) с добавками 20 мол. % ТФФ и без него. Растворы фильтровали и поливом на стеклянную пластину с последующей сушкой готовили пленки ПАК, которые затем методом термоциклизации превращали в ПИ. Определение механических свойств пленок проводили на микрообразцах, представлявших собой полоски пленок шириной 1 мм с длиной рабочей части 15 мм. Толщина пленок 30—50 мкм.

Первоначально готовили растворы ПАК с концентрацией 12,5% по обычной методике [3]. Однако пленки из таких растворов формуются не

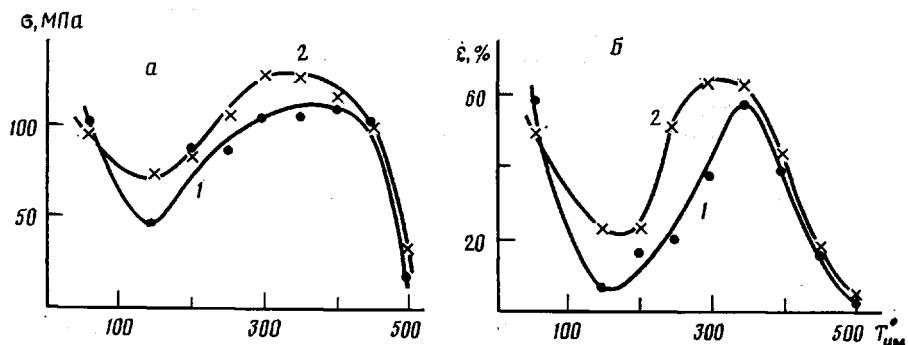


Рис. 1. Изменение предела прочности σ (а) и удлинения при разрыве ε (б) пленок ПАК ПМ-М без добавок (1) и с добавками ТФФ (2) в процессе их ступенчатой термообработки. Выдержка при каждой из температур, отмеченных точкой, 5 мин

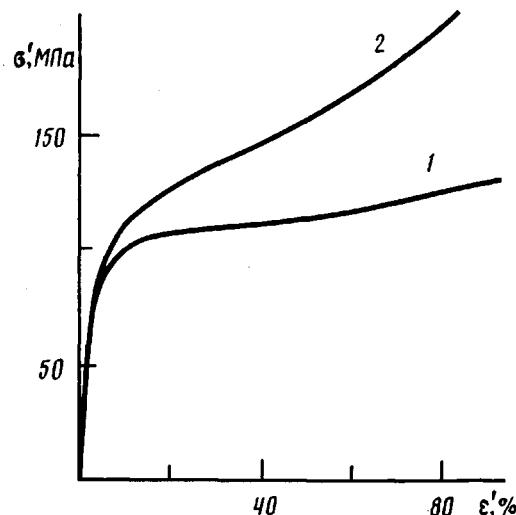


Рис. 2. Кривые растяжения пленок ПМ-М (1) и ПМ (2) при 20°. σ' и ε' — текущие значения напряжения и удлинения

устойчиво, получаются неравномерными по толщине, стягиваются к краю, по-видимому, вследствие повышенного поверхностного натяжения. Варьирование растворителей (ДМФА, ДМАА, смесь ДМФА с толуолом) ситуацию не меняет. Полученные из таких растворов пленки обладали невысокими (для ПИ) показателями механических свойств: пределом прочности σ 100–110 МПа, удлинением при разрыве ε 20–30 %. При использовании в качестве растворителя метилцирролидона образуются мутные растворы, и пленки растрескиваются при формировании. Как показано в работе [4], в этом случае ПАК образует ЖК-структуру.

Равномерные по толщине, хорошо формуемые пленки удалось получить, изменив условия синтеза растворов ПАК (изменен порядок введения мономеров в реакционную систему). Эти растворы имели повышенную концентрацию (20–30 %), их вязкость была на прежнем уровне (50–100 Па·с), соотношение мономеров эквимольное. Растворы хорошо растекались по подложке и быстро сохли. Оптимальная температура термообработки таких пленок определена путем испытаний серии образцов, подвергнутых термоциклизации при различных температурах.

Испытывали пленки как с добавками ТФФ, так и без них. Результаты приведены на рис. 1. Видно, что при $\sim 150^\circ$ кривые $\varepsilon = T_{im}$ (T_{im} — максимальная температура термообработки) имеют провал, который, как известно [5], обусловлен внутрицепным распадом. Глубина минимума ε

Показатели термостабильности ПМ-М и ПМ, определенные по различным характеристикам

Полимер	$\tau_{\sigma/2}^{\circ}$	$\tau_{\varepsilon/2}^{\circ}$	τ_s°
ПМ-М	475	380	460
ПМ-М + 20% ТФФ	475	390	465
ПМ	500	420	490
ПМ + 20% ТФФ	530	440	525

у образцов, не содержащих ТФФ, достигает 7%. При повышении T_{im} σ и ε возрастают и достигают максимальных значений к 350° . Дальнейшее повышение T_{im} приводит к снижению показателей механических свойств, что обусловлено термодеструкцией.

Аналогичная картина наблюдается и на пленках, изготовленных с добавками ТФФ. Различие заключается в не столь глубоком падении ε при 150° и несколько больших значениях σ и ε у пленок, обработанных при $300-350^{\circ}$ (по сравнению с пленками, не содержащими ТФФ).

Подобное действие ТФФ наблюдали и ранее [2]. Считается, что ТФФ пластифицирует полимер, снижая степень распада цепей при термообработке и облегчая процесс термоциклизации; в результате структура полимера становится более совершенной, снижается его дефектность, что и отражается на механических свойствах. Следует отметить, что пленка, прогретая при 350° , уже практически не содержит ТФФ. Основная масса его выделяется из полимера в процессе термообработки [2].

Поведение ПМ-М при растяжении пленок сходно с ПМ (рис. 2). Однако имеется и существенное отличие, заключающееся в том, что у ПМ-М диаграмма растяжения более пологая, чем у ПМ (на участке, отвечающем вынужденно-эластической деформации). Малый наклон этого участка обуславливает повышенный разброс значений ε при испытаниях серии образцов. Дело в том, что единичные дефекты неказываются на форме кривой растяжения, они лишь укорачивают ее, снижая прочность на определенную величину $\Delta\sigma$. При этом условии разбросу значений прочности в пределах $\Delta\sigma$ отвечает тем больший разброс разрывных удлинений $\Delta\varepsilon$, чем более полога деформационная кривая. При слабом наклоне кривой растяжения небольшие изменения σ , возникающие вследствие незначительных дефектов в образцах, могут вызвать весьма существенные изменения ε . Так, например, если разброс по σ в одной из серий образцов ПМ-М составлял $\pm 9\%$, то по ε он был $\pm 40\%$. Для ПМ расхождения между $\Delta\sigma$ и $\Delta\varepsilon$ раза в два меньше.

Пологая форма кривой растяжения приводит к еще одному нежелательному эффекту — существенному снижению ε с увеличением размеров образца. Причина этого явления заключается в том, что с ростом размеров растет и количество опасных дефектов, снижающих прочность (больше, чем на малых образцах), а это в свою очередь приводит к более существенному снижению ε . Так, на одной из пленок на образцах размером 1×15 и $10 \times 100 \text{ mm}^2$ (серии по 5 образцов) для σ и ε были получены соответственно значения: $\sigma = 111,2 \text{ MPa}$, $\varepsilon = 70\%$ и $\sigma = 102 \text{ MPa}$, $\varepsilon = 17\%$.

На рис. 3 и 4 показано изменение прочностных характеристик пленок ПМ-М при изотермическом и динамическом тепловом старении. Здесь же для сравнения приведены данные для ПМ. Метод динамического теплового старения состоит в следующем [6]. Партия образцов загружается в термокамеру, в которой температура повышается с постоянной скоростью (5 K/min). При достижении определенной температуры отбирают часть образцов, которые испытывают на растяжение при комнатной температуре. По результатам испытаний строят зависимости $\sigma = f(T)$ и $\varepsilon = f(T)$, где T — температура отбора образцов. Точки, соответствующие,

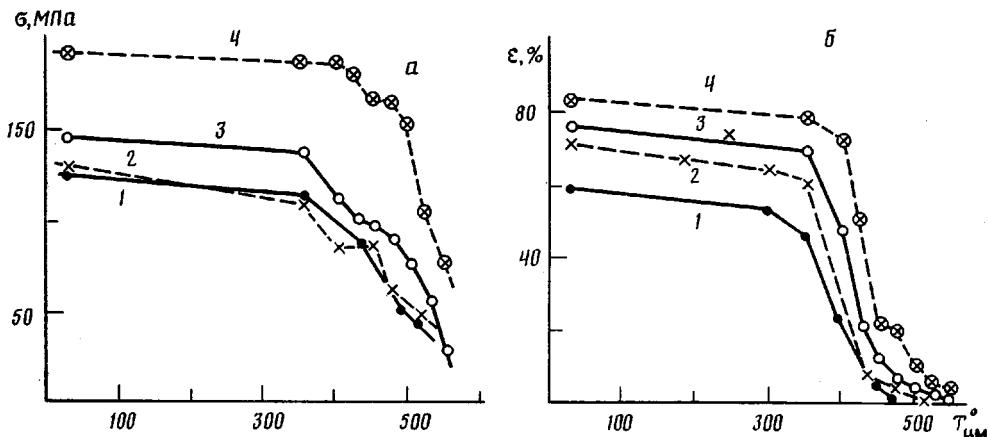


Рис. 3. Изменение предела прочности σ (а) и удлинения при разрыве ε (б) полиимидных пленок ПМ-М (1, 2) и ПМ (3, 4) без ТФФ (1, 3) и с добавкой ТФФ (2, 4) при динамическом тепловом старении

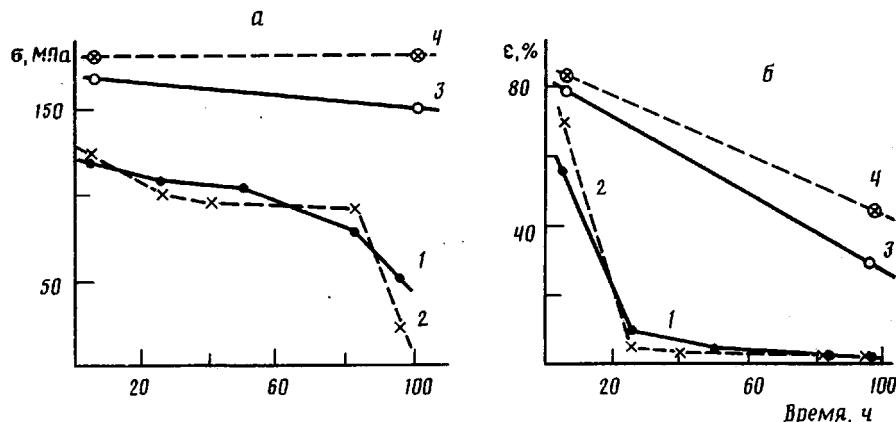


Рис. 4. Изменение предела прочности σ (а) и удлинения при разрыве ε (б) полиимидных пленок ПМ-М (1, 2) и ПМ (3, 4) без ТФФ (1, 3) и с добавкой ТФФ (2, 4) при изотермическом тепловом старении при 300°

например, падению σ или ε в 2 раза ($\tau_{\sigma/2}$ и $\tau_{\varepsilon/2}$) могут служить в качестве показателей термостабильности — по аналогии с общепринятыми показателями τ_5 и τ_{10} — температурами, отвечающими снижению массы полимера на 5 и 10 % при испытаниях методом динамической термогравиметрии. Соответствующие показатели для исследованных образцов приведены в таблице.

Добавка ТФФ не влияет на температуру размягчения пленок ПМ-М — она лежит в области 350 — 355° , однако делает переход в размягченное состояние менее четко выраженным.

Приведенные данные свидетельствуют, что ПМ-М по термостабильности на 25 — 30° уступает ПМ, а стабилизированному ПМ — на 50 — 55° . Добавки ТФФ, весьма эффективные применительно к другим ПИ [7], в данном случае не дают заметного эффекта. Причину этих различий следует искать в механизмах термодеструкции и термостабилизации ПИ. Известно, что остатки незациклизовавшихся звеньев снижают термостабильность ПИ [3]. Как уже упоминалось, согласно высказанному в работе [7] предположению, один из путей влияния ТФФ на термостабильность ПИ состоит в повышении степени завершенности циклизации, т. е. в снижении дефектности структуры полимера. Если же в цепи полимера содержатся группы со связями, уступающими по термической устойчи-

вости остаточным амидным группам, то они и будут определять уровень термостабильности полимера. Такую роль в ПМ-М играют CH_2 -группы. Известно [5], что увеличение их содержания в цепи приводит к существенному снижению термостабильности. Именно поэтому ТФФ в рассматриваемом случае оказывается неэффективным для увеличения термостабильности. Приведенные данные в свою очередь подтверждают правильность выраженной в работе [7] точки зрения на механизм стабилизации ПИ с помощью ТФФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котон М. М., Романова М. С., Лайус Л. А., Сазанов Ю. Н., Федорова Г. Н. // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 7. С. 1591.
2. Лайус Л. А., Дергачева Е. Н., Петрова Е. М., Жукова Т. И., Флоринский Ф. С. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 3. С. 166.
3. Адрова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимида — новый класс термостойких полимеров. Л., 1968. 210 с.
4. Whang W. T., Wu S. C. // J. Polymer Sci. A. 1988. V. 26. № 10. P. 2749.
5. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимида — класс термостойких полимеров. Л., 1983. 307 с.
6. Лайус Л. А., Дергачева Е. Н., Бессонов М. И. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 1328.
7. Лайус Л. А., Дергачева Е. Н., Маричева Т. А., Бессонов М. И., Кудрявцев В. В., Котон М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 9. С. 712.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23.03.90

УДК 541.64 : 539.3

© 1990 г. О. В. Стоянов, Р. Я. Дебердеев, О. П. Шмакова,
В. П. Привалко, А. Г. Сирота, А. Г. Корчагин

СВЯЗЬ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ И ТОЛЩИНЫ ПОЛИЭТИЛЕНОВОГО ПОКРЫТИЯ

При уменьшении толщины ПЭ-покрытия ниже 0,75 мм наблюдается существенное увеличение его модуля упругости. При этом также возрастает интегральная плотность полимера при неизменной степени кристалличности. Рост модуля упругости связывается с уплотнением аморфных областей и уменьшением размеров кристаллитов в тонких пленках при постоянном объемном содержании высокомодульной фазы.

Модуль упругости E кристаллизующихся полимеров зависит от степени кристалличности x и парциальных значений модулей упругости кристаллических и неупорядоченных областей. Увеличение x путем подбора оптимальных температурных условий кристаллизации образца из расплава до настоящего времени считали основным способом повышения модуля упругости изотропного частично кристаллического полимера. Однако этот прием имеет принципиальные ограничения [1]. В то же время представляет теоретический и практический интерес возможность увеличения E путем повышения модуля упругости межкристаллических участков E_a , например, в результате кристаллизации расплава в температурной области структурной релаксации аморфной фазы полимера [1]. Повышение E наблюдалось нами также при изучении влияния толщины на свойства ПЭ-покрытия.

Использовали порошковый ПЭНП марки 16803-070 (ТУ 6-05-186-78) с вискозиметрической молекулярной массой $M_n = 2,5 \cdot 10^4$, из которого