

УДК 541.64:539.3

© 1991 г. В. Е. Смирнова, М. И. Бессонов, В. П. Слизкова,  
Е. М. Некрасова

### МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОМОДУЛЬНЫХ ПЛЕНОК ИЗ ПОЛИИМИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

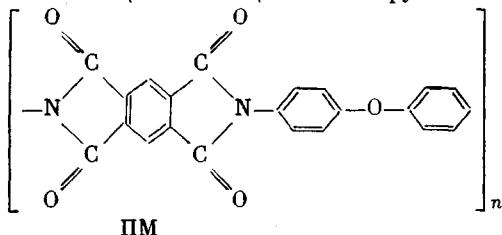
Исследованы свойства ориентированных пленок композиций, полученных из полиимидов с макромолекулами разной жесткости. Если ориентационную вытяжку проводить на стадии полиамидокислот, то свойства ПИ-пленок в значительной мере определяются способом приготовления композиций – из смесей растворов полиамидокислот или из блок-сополиамидокислот. Наиболее высокомодульные, высокоориентированные пленки удается получить на основе блок-сополиамидокислот при незначительном содержании жесткоцепного фрагмента или из двух разных гибкоцепных фрагментов. Проведенная в работе количественная оценка самоориентации при термоциклизации предварительно вытянутых образцов этих пленок показала, что именно на таких образцах она достигает наибольших значений.

В последние годы большое внимание уделяют изучению структуры и свойств жесткоцепных ПИ и композиций из них [1–3]. Отмечают высокую термостойкость этих полимеров, а также возможность получения материалов с высокими прочностью и модулем упругости, особенно в ориентированном состоянии.

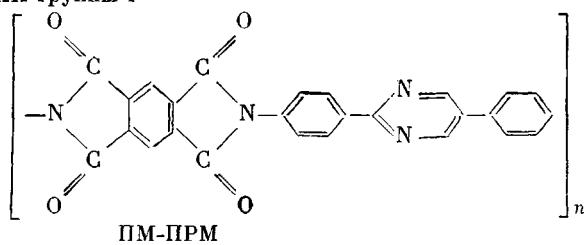
В работе [4] показано, что высокоориентированные пленки из жесткоцепных ПИ классификационных групп I и II можно получать, проводя вытяжку на стадии преполимера (полиамидокислоты (ПАК)), а термическую циклизацию вытянутых образцов – в свободном состоянии. Режим термообработки должен быть таким, чтобы образцы не нагревать выше текущей температуры размягчения, соответствующей данной степени циклизации и возрастающей при увеличении. В этих условиях образцы спонтанно удлиняются, степень их молекулярной ориентации существенно возрастает. Способность к такой самоориентации определяется прежде всего химической структурой полимера.

В настоящей работе исследованы свойства ориентированных пленок из ПИ-композиций. Подбором химической структуры компонент, их соотношений, способов смешения и режимов термообработки обеспечивали необходимые условия для достижения высокой молекулярной ориентации и модуля упругости.

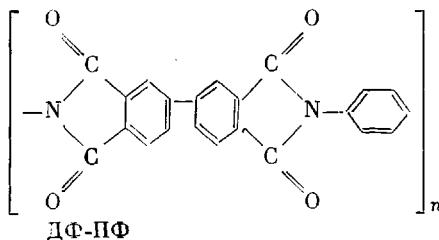
В качестве объектов исследования использовали ПИ с макромолекулами разной жесткости. ПИ-композиции получали двумя способами: смешением разных ПАК и синтезом блок-сополиамидокислот [3] с последующей в обоих случаях термообработкой пленок, отлитых из соответствующих растворов. Наилучшие и наиболее характерные результаты были получены на двух парах ПИ-композиций. Компоненты первой пары композиций – гибкоцепной ПИ группы III



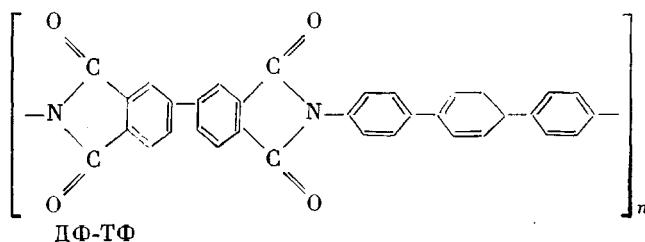
и жесткоцепной ПИ группы I



Компонентами второй пары композиций были жесткоцепные ПИ группы II



и



Исследовали ПАК- и ПИ-пленки гомополимеров и композиций, неориентированные и ориентированные вытяжкой на стадии ПАК и на стадии ПИ. Пленки отливали на стеклянные подложки, сушили 4 ч при 60°, затем нарезали образцы размером 2×100 мм. Часть их вытягивали на установке типа «Утюжок» при 70°. Вытянутые и невытянутые образцы подвергали термообработке в свободном состоянии в режиме ступенчатого подъема температуры от 50 до 400° по 15 мин через каждые 50°. Ориентационную вытяжку на стадии ПИ проводили при 370°.

Для оценки самоудлинения  $\left( \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \right)$  при термической циклизации

измеряли длину образца  $L_0$  до и  $L$  после термообработки.

Основной измеряемой величиной был продольный модуль Юнга  $E$  при комнатной температуре на частоте 660 Гц. Как показано в работах [4, 5], величина  $E$  однозначно связана со степенью молекулярной ориентации ПИ-пленок. Измеряли также двулучепреломление и плотность образцов.

Механические свойства неориентированных пленок двух указанных выше типов композиций изучены ранее в работах [3, 6]. Результаты оказались примерно одинаковыми, по-видимому, потому, что благодаря обменным реакциям, сопровождающим термоциклизацию, в обоих случаях в конечном состоянии образуется блок-сополимерная молекулярная структура.

На стадии ПАК свойства пленок двух типов композиций должны различаться, так как на этой стадии совместимость компонент в случае механической смеси ПАК, когда между компонентами отсутствуют химические связи, значительно ниже, чем в случае сополиамидокислот, где наличие этих связей между компонентами улучшает совместимость [6]. Поэтому, проводя вытяжку композитных пленок на стадии преполимера, можно ожидать новых эффектов.

На рис. 1 представлены зависимости модуля Юнга от состава для неориентированных ПАК- и ПИ-пленок полимеров из смесевых и блок-сополимерных композиций на основе ПМ и ПМ-ПРМ. Видно, что модули Юнга ПАК- и ПИ-пленок гомополимера ПМ близки по величине, а пленок гомополимера ПМ-ПРМ весьма различны. Это обусловлено значитель-

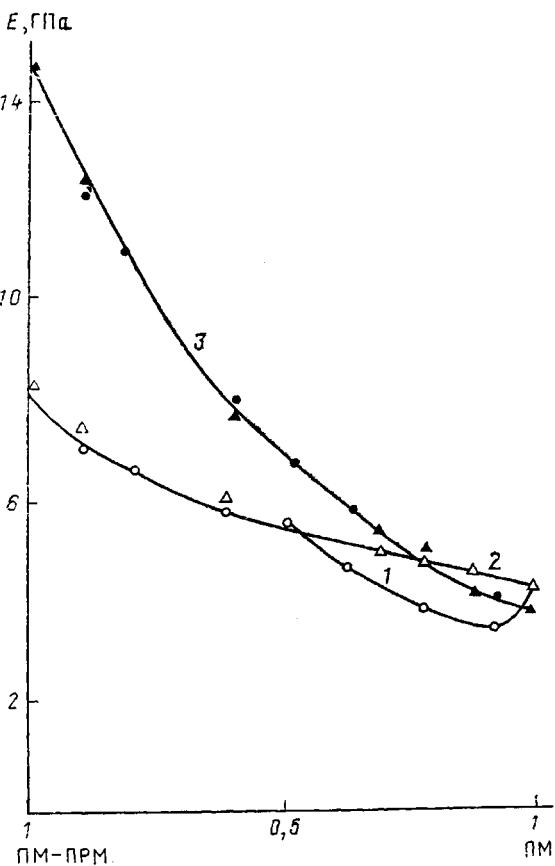


Рис. 1. Зависимости модуля Юнга неориентированных ПАК (1, 2) и ПИ-пленок (3) от состава композиций ПМ+ПМ-ПРМ, полученных из смесей ПАК (1) и из блок-сополиамидо-кислот (2)

но большей кристалличностью и более совершенной плоскостной ориентацией пленок полиимидов группы I после термоциклизации [7].

Модули Юнга пленок блок-сополиамидо-кислот выше, чем пленок из смесей ПАК до содержания жесткого компонента (ПМ-ПРМ) 50%, а при большем его содержании модули пленок из обоих типов композиций совпадают (рис. 1, кривые 1, 2). После термической циклизации модули Юнга обеих композиций совпадают во всей области составов (рис. 1, кривая 3). Объяснение полученных закономерностей можно дать на основе представлений о молекулярной структуре, совместимости и инверсии фаз при изменении состава подобных композиций [8]. ПИ разных классификационных групп плохо совместимы. При содержании высокомодульной жесткой фазы менее 15% гибкая фаза является непрерывной, а жесткая диспергирована в виде стержней, которые в случае смесей ПАК играют роль несовместимых дефектных включений, понижающих модуль образца, а в случае блок-сополиамидо-кислот повышают его благодаря лучшей совместимости компонент. При увеличении содержания жесткой компоненты выше 50% происходит инверсия фаз и высокомодульная компонента становится непрерывной фазой. Модуль упругости определяется только ее содержанием, независимо от типа композиции. После термической циклизации молекулярные структуры композиций обоих типов одинаковы — это блок-сополимеры, в связи с чем различия в совместимостях, а значит, и в механических свойствах исчезают.

Рассмотрим теперь результаты измерений модуля Юнга ориентированных пленок.

На рис. 2, а приведены зависимости модуля Юнга от степени вытяжки для гомополимеров ПМ и ПМ-ПРМ и их композиций в «полиамидо-

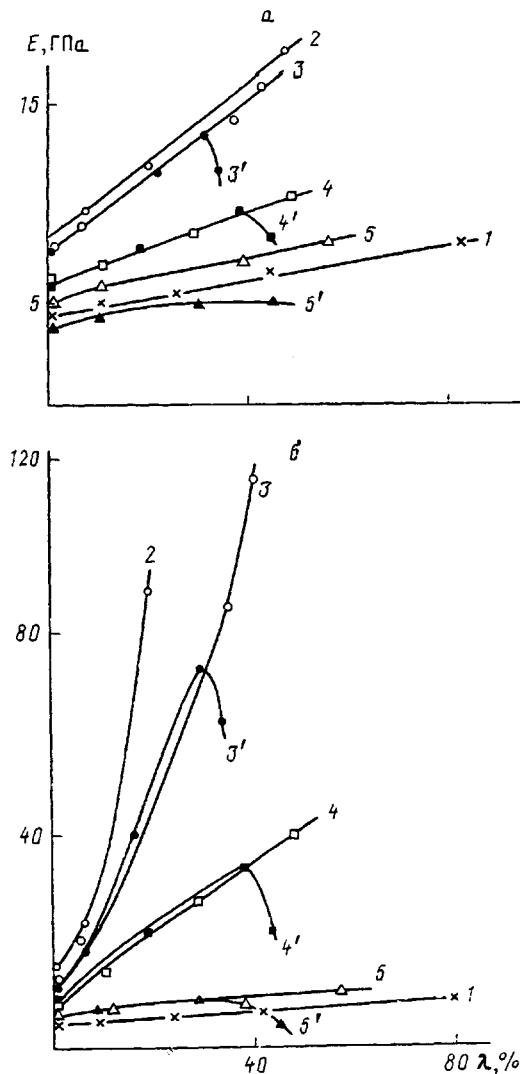


Рис. 2. Зависимости модулей Юнга ПАК- (а) и ПИ-пленок (б) от степени вытяжки на стадии ПАК: 1 – ПМ, 2 – ПМ-ПРМ, 3–5 – сополимеры и 3'–5' – смеси ПМ+ПМ-ПРМ состава 0,1 : 0,9 (3, 3'), 0,4 : 0,6 (4, 4') и 0,77 : 0,23 (5, 5')

лотном» состоянии, а на рис. 2, б – для тех же образцов после термоциклизации, т. е. в «полиимидном» состоянии. Эти зависимости позволяют отметить ряд эффектов, вызванных ориентационной вытяжкой. При увеличении степени вытяжки модули ПАК-пленок возрастают тем круче, чем больше содержание жесткой фазы (рис. 2, а). После термической циклизации крутизна этих зависимостей значительно, возрастает особенно на образцах с содержанием жесткой фазы более 50% (рис. 2, б). ПИ-образцы с самым высоким модулем Юнга (115 ГПа) получены на блок-сополиимида с содержанием ПМ-ПРМ 90% и при предварительной вытяжке 40%. Пленки гомополиимида ПМ-ПРМ с таким высоким модулем получить не удалось, поскольку после термообработки соответственных ПАК, вытянутых более чем на 20%, они сильно фибрillизовались и становились хрупкими.

Пленки композиций из смесей ПАК, вытянутые более чем на 30–40%, мутнели, их модули упругости резко понижались (рис. 2, а, кривые 3', 4'). Очевидно, в образцах при растяжении возникали микротрешины из-за несовместимости компонент. Естественно, что это сказалось и на свойствах пленок после перехода в «полиимидное» состояние (рис. 2, б, кривые 3',

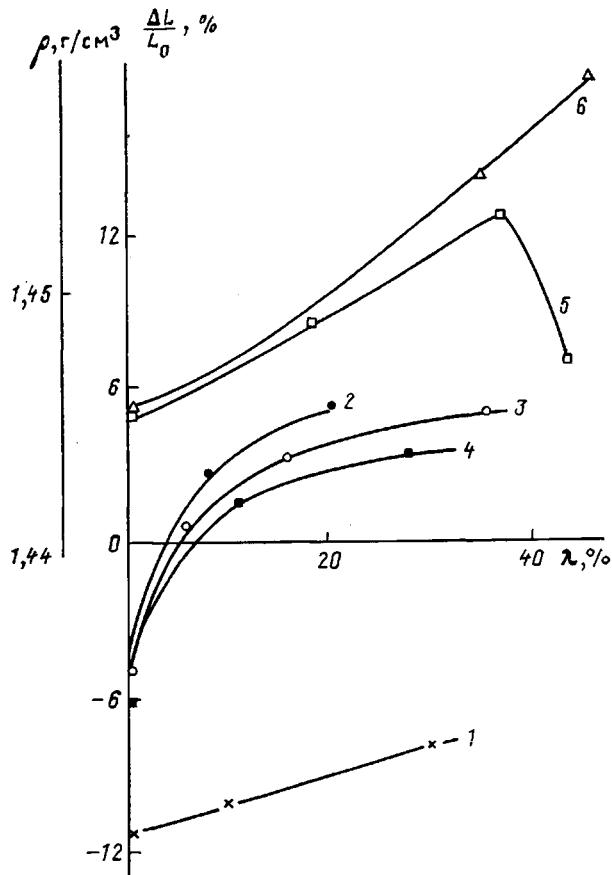


Рис. 3. Зависимость усадки при термоциклизации (1–4) и плотности ПИ-пленок (5, 6) от степени вытяжки на стадии ПАК. 1 – ПМ, 2 – ПМ-ПРМ; 3, 4, 6 – сополимеры ПМ+ПМ-ПРМ состава 0,1 : 0,9 (3) и 0,4 : 0,6 (4, 6); 5 – смесь ПМ+ПМ-ПРМ состава 0,4 : 0,6

$4'$ ,  $5'$ ). То, что падение модуля и помутнение образцов связано с образованием микротрещин, доказывает наблюдаемое падение плотности при предварительной вытяжке более чем на 30% (рис. 3, кривые 5, 6).

Удаление растворителя, перестройка молекулярной и надмолекулярной структуры полимера, сопровождающие термическую циклизацию ПАК-пленок, вызывают существенное изменение их размеров. Наблюдаемые эффекты демонстрирует рисунок 3 для системы ПМ+ПМ-ПРМ. Неориентированные пленки ( $\lambda=0$ ) при термоциклизации всегда усаживаются. Величина усадки зависит от состава композиции. Вытяжка на стадии ПАК приводит к уменьшению усадки, ее компенсации спонтанным удлинением образцов в направлении вытяжки во время термоциклизации. Величина удлинения тем больше, чем больше степень вытяжки и чем выше содержание жесткоцепного компонента (кривые 2–4 на рис. 3). Так как эффект самоудлинения наблюдается лишь после предварительной вытяжки на стадии ПАК, сопровождающую ее молекулярную самоориентацию можно характеризовать [4] отношением продольных модулей Юнга образцов, вытянутых до одинаковых степеней на стадиях ПАК ( $E_{\text{ПАК}}$ ) или ПИ ( $E_{\text{ПИ}}$ ). На рис. 4 (кривая 1) приведены величины этого отношения для пленок блок-сополимера ПМ+ПМ-ПРМ разного состава, вытянутых на стадии ПАК или ПИ на 20%. Самый высокий показатель самоориентации – у образца, содержащего 90% ПМ-ПРМ и имеющего максимальную величину модуля Юнга (рис. 2, б). Еще выше эти показатели должны быть у гомополиимида ПМ-ПРМ, однако по указанным выше причинам испытать эти образцы не удавалось.

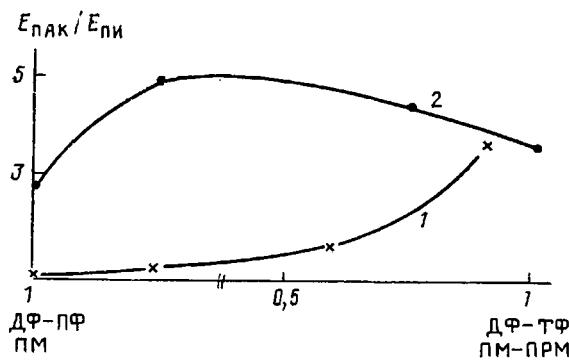


Рис. 4. Зависимость показателя самоориентации при термоциклизации от состава сополииимида. Предварительная вытяжка 20%. 1 – ПМ+ПМ-ПРМ, 2 – ДФ-ПФ+ДФ-ТФ

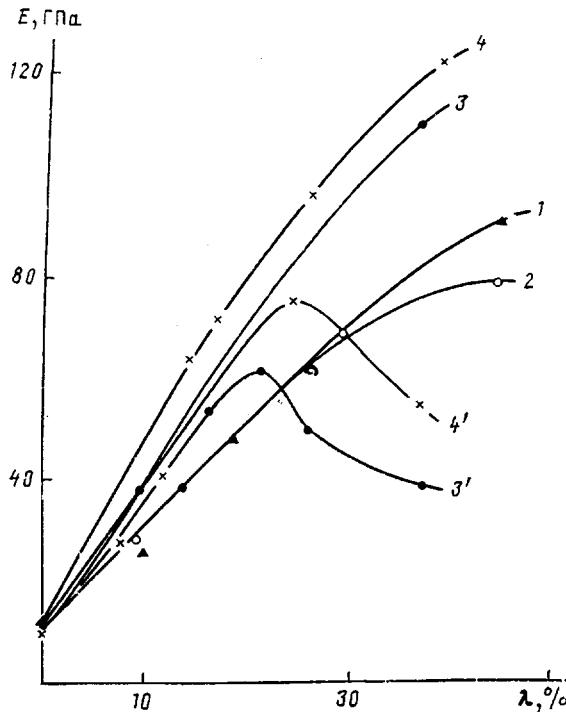


Рис. 5. Зависимости модулей Юнга ПИ-пленок от степени вытяжки на стадии ПАК. 1 – ДФ-ТФ, 2 – ДФ-ПФ, 3 и 3' – сополимер и смесь ДФ-ТФ и ДФ-ПФ состава 0,75 : 0,25; 4 и 4' – то же состава 0,25 : 0,75

На рис. 5 приведены зависимости модуля Юнга от степени вытяжки на стадии ПАК для ПИ-пленок системы ДФ-ПФ+ДФ-ТФ. Имеется существенное отличие от предыдущего случая. Здесь композиционные сополимерные пленки имеют больший модуль упругости, чем пленки любого компонента, и эта разница тем значительнее, чем больше степень предварительной вытяжки (кривые 3, 4 и 1, 2 на рис. 5). Соответственно композиционные пленки имеют и больший, чем у чистых компонентов, показатель самоориентации (кривая 2 на рис. 4). По-видимому, лучшую самоориентацию блок-сополииимида ДФ-ПФ+ДФ-ТФ по сравнению с гомополииимиидами можно связать с меньшей регулярностью цепей и большей дефектностью кристаллической решетки [3]. Во всяком случае при исследовании самоориентации вторичных ацетатов целлюлозы [9] также отмечали, что подавление способности к кристаллизации обуславливает процесс самоориентации макромолекул.

Полученные результаты показывают, что молекулярная самоориентация при термообработке предварительно вытянутых ПАК-пленок являет-

ся важнейшим эффектом, позволяющим получать пленки и волокна с высокими прочностью и модулем упругости из жесткоцепных ПИ. Механизм и кинетика самоориентации жесткоцепных двустадийных полигетероариленов заслуживают более детального изучения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Takuma Jinda, Matsuda T., Sekimoto M.* // *Sen-i-Gakkaishi*. 1984. V. 40. № 12. P. 480.
2. *Yōkota R., Horiuchi R., Kochi M., Soma H., Mita J.* // *J. Polymer Sci. Polymer Letters*. 1988. V. 26. № 5. P. 215.
3. *Баклагина Ю. Г., Сидорович А. В., Лаврентьев В. К., Кривобоков В. В., Слизкова В. П., Кожурникова Н. Д., Кудрявцев В. В., Лукашева Н. В., Денисов В. М., Смирнова В. Е.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 1107.
4. *Смирнова В. Е., Бессонов М. И., Слизкова В. П.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 328.
5. *Смирнова В. Е., Бессонов М. И., Михайлова Н. В.* // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. С. 340.
6. *Смирнова В. Е., Бессонов М. И., Жукова Т. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Слизкова В. П., Лебедев Г. А.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1218.
7. *Смирнова В. Е., Бессонов М. И.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 1050.
8. *Смирнова В. Е., Гармонова Т. И., Баклагина Ю. Г., Бессонов М. И., Жукова Т. И., Котон М. М., Мелешко Т. А., Слизкова В. П.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1954.
9. *Majuru T. J., Wellard N. J.* Simposio internationale di chimica macromolecola. Roma, 1955. P. 354.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
26.02.91

V. Ye. Smirnova, M. I. Bessonov, V. P. Sklizkova, Ye. M. Nekrasova

#### MECHANICAL PROPERTIES AND METHODS OF PREPARATION OF HIGH-MODULUS FILMS FROM POLYIMIDE COMPOSITIONS

#### Summary

Properties of oriented compositional films obtained from polyimides having macromolecules of various rigidity have been studied. If the orientational stretching is performed on the polyamide acids stage, the properties of polyimide films depend essentially on the way of preparation of compositions – from mixtures of polyamide acids solutions or from block copolyamide acids. The most high-modulus and high-oriented films are prepared from block copolyamide acids with low content of the rigid-chain fragment or from two different rigid-chain fragments. The quantitative evaluation of selforientation in the course of thermocyclization of preliminary elongated samples of these films shows that for such samples it is the highest one.