

УДК 541.64:539.3

ДОЛГОВРЕМЕННАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИИМИДОВ

© 2004 г. И. В. Гофман, Т. К. Мелешко, Н. Н. Богорад,
В. П. Склизкова, В. В. Кудрявцев

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 14.07.2003 г.
Принята в печать 04.03.2004 г.

Изучено изменение механических характеристик, показателей термостойкости, температуры стеклования и плотности пленок ряда термостойких полиимидов и сополиимидов, полученных различными методами, в процессе их хранения при нормальных климатических условиях в течение 10–20 лет. Показана высокая стабильность свойств пленок, изготовленных методами термической и термохимической циклизации, и пониженная стабильность свойств продуктов гетерогенной химической циклизации пленок полiamидокислот. Обсуждены причины наблюдаемой нестабильности свойств таких материалов.

За последние десятилетия опубликованы сотни работ, посвященных исследованию свойств полиимидных материалов, в частности свойств пленок термостойких ПИ [1]. Однако ряд вопросов в данной области до сих пор не получил ясного и однозначного освещения. К важнейшим из них относятся вопросы долговременной стабильности характеристик пленок ПИ в процессе их хранения и эксплуатации. Некоторые, чисто качественные представления о стабильности пленок ПИ, полученных методом термической циклизации полiamидокислот (ПАК), основываются главным образом на накопленном опыте многолетней промышленной эксплуатации таких материалов. Сведения о долговременной стабильности пленок термостойких ПИ, изготовленных с использованием метода химической циклизации ПАК, в литературе вообще отсутствуют. Этот вопрос приобретает особый интерес в связи с широкими возможностями вариации условий химической имидизации и тем самым химического состава получаемого продукта. Известно [2, 3], что характерной особенностью химической имидизации является образование в цепях полимеров наряду с имидными циклами изомерных изоимидных циклов. Последние отличаются пониженной терм-

ической и химической стабильностью [2], при нагревании пленки полимера выше 250–300°C они довольно быстро изомеризуются в имидные, а под действием нуклеофильных агентов легко раскрываются с образованием *o*-карбоксиамидных групп или их функциональных производных.

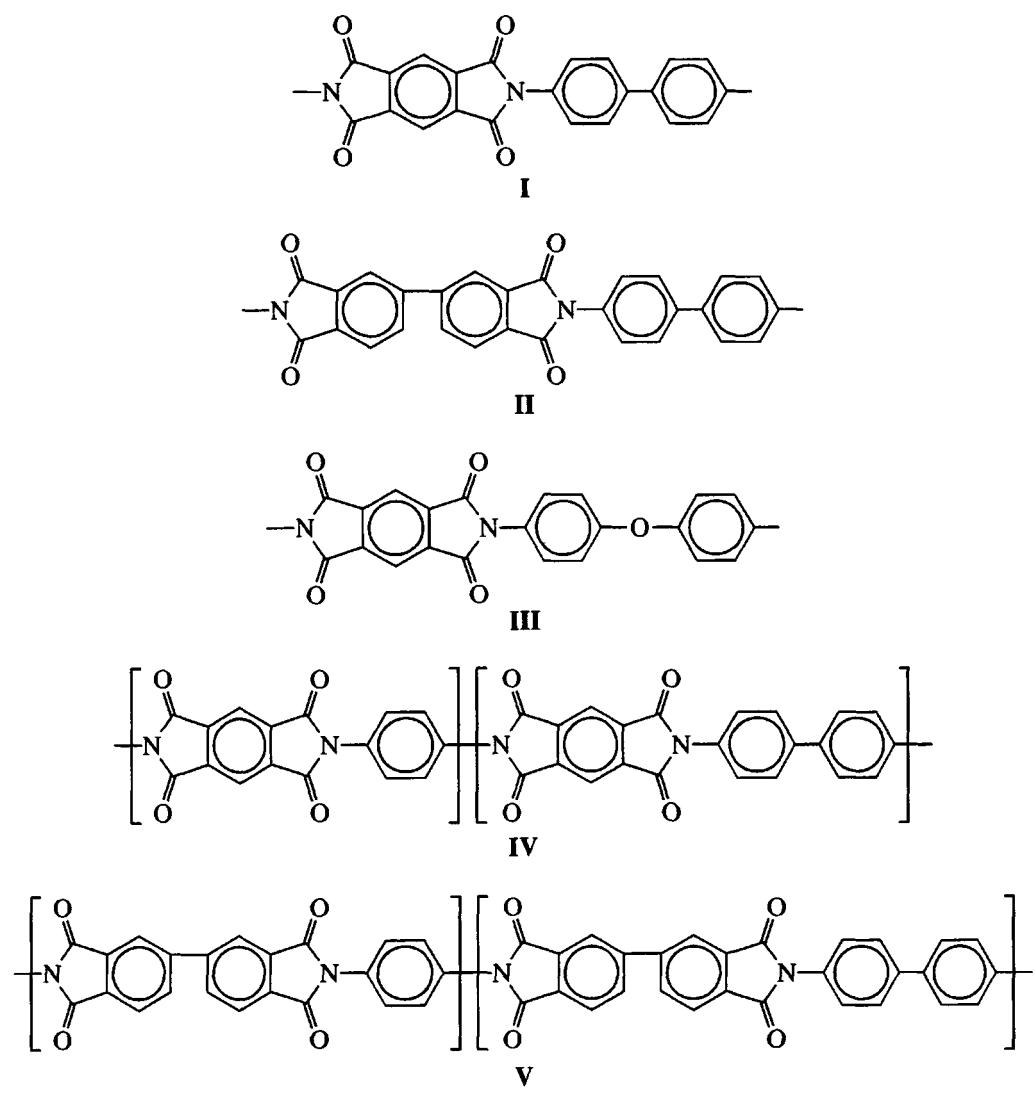
Особенно перспективным в практическом плане представляется мало освещенный в литературе термохимический метод [1], в котором действие на ПАК дегидратирующих агентов совмещено с термообработкой. Данные о стабильности свойств приготовленных таким образом ПИ-пленок в литературе отсутствуют.

Настоящая работа – попытка получить определенные систематические сведения об изменении характеристик пленок ПИ, изготовленных различными методами, в ходе их хранения в нормальных климатических условиях (ГОСТ 15150-69) в течение 10–20 лет.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили пленки термостойких ПИ и статистических сополиимидов (50 : 50) следующего строения:

E-mail: gofman@imc.macro.ru (Гофман Иосиф Владимирович).



Пленки ПИ были синтезированы двустадийным методом термической циклизации и двумя методами, основанными на химической циклизации ПАК [1].

Пленки ПАК получали путем отливки раствора соответствующей ПАК в ДМФА концентрации 10–12% на стеклянные подложки с последующей сушкой при 80°C в течение 4 ч.

Термическую циклизацию ПАК в пленках проводили путем нагревания последних по ступенчатому температурно-временному режиму до 370–400°C.

Гетерогенную химическую циклизацию пленок ПАК в растворах смесей уксусного ангидрида и пиридина (в ряде случаев – с добавками триэтиламина) осуществляли по методике [4, 5]. После

завершения циклизации пленки ПИ промывали 20 ч в сухом бензоле при 50°C, а затем сушили в вакууме при 50°C в течение 30 ч. В целях сравнения часть образцов подвергали последующей термообработке в вакууме в ступенчатом температурно-временном режиме до 360°C с выдержкой при этой температуре в течение 0.5 ч.

Состав образующихся в процессе химической имидизации разнозвездных циклоцепных полимеров, содержащих имидные и изоимидные циклы, контролировали по ИК-спектрам [1, 2]. Выбор оптических полос поглощения для определения содержания изоимидных циклов γ и методика определения подробно описаны в работах [4, 5].

Пленки ПИ методом термохимической циклизации получали путем отливки раствора ПАК в ДМФА, в который предварительно вводили ком-

Таблица 1. Влияние старения при нормальных климатических условиях на механические характеристики пленок ПИ, изготовленных методом термической циклизации ПАК

ПИ	Длительность старения	E , ГПа	σ_u , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %
III	Исходная	2.9–3.1	110–130	180–220	70–100
	10 лет	2.9–3.0	105–130	190–210	80–90
	15 лет	2.75–3.0	110–120	180–210	70–85
	20 лет	2.8–3.0	100–120	175–210	70–95
II	Исходная	9.0–9.8	225–245	280–310	20–25
	10 лет	9.3–9.5	219–232	285–298	21–22
	15 лет	9.4–9.6	223–228	290–300	19–21
	20 лет	9.5–9.6	228–241	291–303	22–23
IV	Исходная	9.9–11.1	250–280	310–340	6–9
	10 лет	10.2–10.6	255–270	305–325	7–8
	15 лет	9.8–10.5	270–280	320–345	7–9
V	Исходная	6.7–7.1	210–225	335–358	28–34
	15 лет	6.8–6.9	230–240	339–352	30–35
	20 лет	6.7	233	351	32

поненты имидизующей смеси – уксусный ангидрид и пиридин либо β -пиколин, на нагретую до 100°C металлическую подложку с последующей термообработкой сформованной пленки под давлением методом горячего (до 380–420°C) вальцевания [6].

Толщина пленок ПИ, приготовленных описанными методами, составляла 30–40 мкм.

Механические характеристики пленок изучены в режиме одноосного растяжения при комнатной температуре на образцах в виде полос ширины 1 мм с длиной рабочей части 20 мм. Для испытаний использовали универсальную установку UTS 10 (фирма “UTStestsysteme”, Германия). Скорость растяжения образцов 20 мм/мин. По результатам испытаний определяли модуль упругости E , предел пластичности σ_u , прочность на разрыв σ_p и разрывную деформацию ε_p .

Термомеханические испытания выполняли на установке УМИВ-4 в режиме нагревания образцов пленок со скоростью 5 град/мин при растягивающей нагрузке 1 МПа ($<0.02\sigma_u$).

ТГА пленок проводили с помощью лабораторных термовесов в режиме нагревания образцов пленок (~50 мг) со скоростью 5 град/мин в самогенерируемой атмосфере. По результатам эксперимента определяли показатели термостойкости τ_5 и τ_{10} – температуры, по достижении которых мас-

са полимера падала в результате термодеструкции на 5 и 10% соответственно.

Денситометрические измерения осуществляли флотационным методом в смесях CCl_4 с толуолом. Перед измерениями пленки, полученные методом химической циклизации, которые по условиям эксперимента не подвергали последующей термообработке, сушили в вакууме 10 ч при 150°C для максимально полного удаления низкомолекулярных примесей, которые могут оказывать влияние на результаты измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИВС РАН на протяжении уже более чем четырех десятилетий широко ведутся работы по синтезу и исследованию термостойких полимеров, в частности ПИ-пленок. Это дало нам уникальную возможность изучить долговременную стабильность механических свойств и характеристик термостойкости пленок ПИ разного химического строения, а также провести сопоставление этих характеристик для пленок одного химического строения, но изготовленных с использованием различных методов. В табл. 1–3 приведены результаты механических испытаний пленок ПИ, которые определяли сразу после их изготовления и после их хранения при нормальных климатических условиях в течение 10–20 лет.

Таблица 2. Влияние старения при нормальных климатических условиях на механические характеристики пленок ПИ, изготовленных методом химической циклизации ПАК

ПИ	$\gamma_{исх}$, %	$T_{прогр}$, °C	Дли-тельность старения	E, ГПа	σ_u , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %
III	0	Без прогревания	Исходная	2.2–2.5	70–80	140–180	180–220
			10 лет	2.3–2.45	78–80	84–85	38–42
			15 лет	2.2–2.4	81–82	85–86	28–30
			20 лет	2.1–2.35	80–83	85–88	18–21
	0	360	Исходная	2.75–2.95	95–110	160–185	180–205
			10 лет	2.8–2.9	92–103	162–180	175–195
			15 лет	2.65–2.88	90–99	158–172	176–187
			20 лет	2.7–2.9	90–105	160–175	170–185
	25	Без прогревания	Исходная	2.3–2.45	68–75	120–145	160–175
			15 лет	2.2–2.4	70–72	70–73	5–8
	25	360	Исходная	2.9–3.05	99–110	125–135	150–160
			20 лет	2.84–2.88	90–102	116–122	110–125
III + трифенилfosфат	10	Без прогревания	Исходная	2.21	80	114	136
			18 лет	2.29	80	109	140
I	0	Без прогревания	Исходная	4.22–4.31	88–93	196–211	115–124
			15 лет	4.26–4.36	83–90	88–92	26–30
			20 лет	4.31–4.42	92–96	92–96	16–19
	10	Без прогревания	Исходная	3.97–4.3	80–95	180–204	90–115
			15 лет	4.11–4.4	–	80–84	3–5
			20 лет	4.32–4.5	–	58–63	1.2–1.6
	10	360	Исходная	7.45–7.58	152–156	200–205	108–112
			15 лет	7.41–7.66	145–152	192–201	90–99
			20 лет	7.55–8.0	148–153	187–194	89–91
II	0	360	Исходная	4.91–5.0	130–135	170–180	110–116
			15 лет	4.77–4.88	122–126	162–172	106–111
			20 лет	4.6–5.0	110–130	160–180	100–120

Полученные результаты демонстрируют высокую стабильность механических характеристик пленок ПИ – продуктов термической и термохимической циклизации (табл. 1, 3). Свойства изготовленных этими методами пленок всех исследованных ПИ практически не изменились за 20 лет хранения при нормальных климатических условиях. Нужно отметить, что приведенные в таблицах данные – результаты измерений характеристик пленок из пяти-шести различных партий для полиимида III и из двух-трех партий – для остальных ПИ и сополиимидов. Именно этим объясняется довольно широкий диапазон значений определяемых характеристик.

Совершенно по-другому ведут себя пленки, полученные методом химической циклизации (табл. 2). В то время как их модуль упругости и предел пластичности остаются практически неизменными в процессе хранения, разрывные деформации катастрофически падают уже через 10 лет, а через 20 лет хранения их значения не превышают 0.1 первоначальной величины. В ряде случаев образцы к этому моменту становятся хрупкими.

Соответственно в процессе хранения наблюдается последовательное снижение прочности продуктов химической циклизации.

Наряду с падением деформационно-прочностных показателей пленок, полученных данным ме-

Таблица 3. Влияние старения при нормальных климатических условиях на механические характеристики пленок ПИ, изготовленных методом термохимической циклизации ПАК

ПИ	Длительность старения	E, ГПа	σ_u , МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %
III	Исходная	3.05–3.15	148–160	220–255	90–115
	10 лет	3.0–3.11	150–158	232–247	90–117
	15 лет	3.04–3.21	145–161	241–248	92–112
	20 лет	3.09–3.18	146–165	230–253	89–116
V	Исходная	7.0–7.4	220–235	350–380	33–40
	10 лет	7.1–7.3	230–240	345–365	34–38
	15 лет	6.8–7.2	230–250	340–370	34–37

Таблица 4. Влияние старения при нормальных климатических условиях на показатели термостойкости и температуру стекловидания пленок полиимида III

Способ циклизации	τ_5 , °C	τ_{10} , °C	T_c , °C
Термическая	522–527/521–526	549–552/550–552	358–362/361–364
Химическая ($\gamma_{\text{исх}} \sim 0$)	523–527/515–519	550–553/546–549	355–361/351–356
Химическая ($\gamma_{\text{исх}} \sim 25\%$)	521–524/490–494	549–551/523–527	318–322/343–346
Химическая ($\gamma_{\text{исх}} \sim 0$) + прогревание до 360°C	524–529/522–526	548–552/547–551	356–360/361
Термохимическая	528–533/527–533	554–557/553–556	360–365/362–364

Примечание. В числителе – свойства исходных образцов, в знаменателе – через 20 лет.

тодом, установлено некоторое снижение показателей их термостойкости после длительного хранения (табл. 4). Термостойкость продуктов термической и термохимической циклизации не изменяется в результате длительного хранения, а для пленок, полученных по методу химической

циклизации, показатели τ_5 и τ_{10} после 20 лет хранения падают на 6°–8° и 4°–5° соответственно.

Концентрация низкомолекулярных примесей (за исключением влаги, сорбируемой пленкой из окружающей среды) в продуктах химической циклизации за 20 лет практически не меняется (рис. 1). Этот показатель характеризуется величиной потери массы в области 100–300°C; по данным МТА [7], изменение массы пленок в этом интервале температур связано с удалением остатков растворителя. Следовательно, наблюдаемые в процессе хранения изменения деформационно-прочностных свойств продуктов химической циклизации никак не могут быть связаны с процессами депластификации.

Наконец, было исследовано изменение плотности пленок ПИ, полученных различными методами, после 20 лет хранения при нормальных климатических условиях (табл. 5). Как видно, плотность продуктов термической и термохимической циклизации оставалась неизменной, а плотность ПИ, полученных методом химической циклизации, несколько уменьшилась.

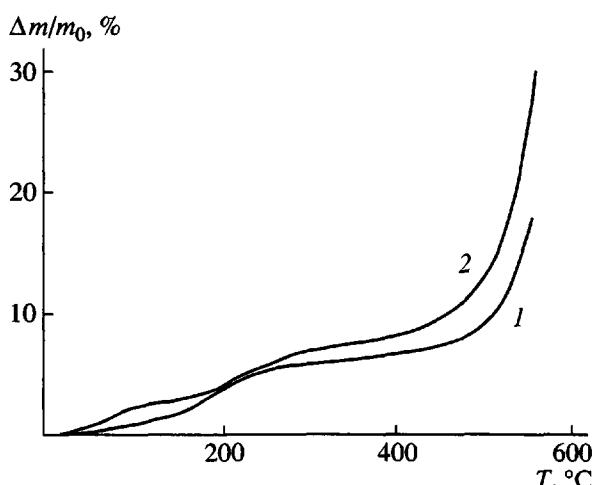


Рис. 1. Кривые ТГА пленок полиимида III ($\gamma \sim 0$), изготовленных методом химической циклизации, для исходной пленки (1) и той же пленки после 20 лет хранения при нормальных климатических условиях (2).

Таблица 5. Влияние длительного хранения на плотность пленок ПИ

ПИ	Способ циклизации	Плотность, г/см ³	
		исходный образец	через 20 лет
III	Термическая	1.4088–1.4194	1.4121–1.4167
	Химическая ($\gamma_{\text{исх}} \sim 0$)	1.3964	1.3955
	Химическая ($\gamma_{\text{исх}} \sim 25\%$)	1.3957	1.3923
	Химическая ($\gamma_{\text{исх}} \sim 25\%$) + прогревание до 360°C	1.4094	1.4082
	Термохимическая	1.4252–1.4304	1.4275–1.4298
I	Химическая ($\gamma_{\text{исх}} \sim 0$)	1.4015	1.4009
	Химическая ($\gamma_{\text{исх}} \sim 10\%$)	1.3986	1.3932
	Химическая ($\gamma_{\text{исх}} \sim 10\%$) + прогревание до 360°C	1.4148	1.4153

Была сделана попытка установить причины описанного выше поведения продуктов химической циклизации. С этой целью проведено расширенное исследование влияния старения при нормальных климатических условиях на свойства продуктов химической циклизации разного изомерного состава.

Известно [2], что изменение соотношения концентраций дегидратирующего агента и катализатора в имидизующей (циклизационной) смеси позволяет варьировать содержание изоимидных циклов γ в продуктах химической циклизации в широких пределах (при использовании системы уксусный ангидрид–пиридин – от 10 до 40–50%) [5]. Введение в смесь добавок триэтиламина позволило подавить образование изоимидных циклов и получить практически свободные от них ПИ (в пределах точности метода ИК-спектроскопии $\pm 3\%$) [2]. Гомогенизация изомерного состава пленок ПИ – продуктов химической циклизации может быть достигнута также путем их постциклизационной термообработки при 300–350°C, приводящей к практически полной конверсии изоимидных циклов в имидные [4]. Использование этих приемов при получении пленок ПИ методом химической циклизации позволило провести сопоставление стабильности механических свойств пленок, различающихся содержанием изоимидных циклов (табл. 2).

Из полученных данных видно (табл. 2), что при наличии в исходной пленке заметных концентраций изоимидных циклов ($\gamma \sim 10$ –25%) деградация продуктов химической циклизации в процессе хранения заметно ускоряется, так что через 15 лет разрывные деформации падают до единиц процен-

тов. Через 20 лет пленки чаще всего становятся хрупкими настолько, что определение их механических характеристик невозможно (в табл. 2 приведены свойства лишь тех образцов с повышенными γ , которые имели наиболее высокую стабильность в процессе хранения).

Однако пленки ПИ, которые после химической циклизации были прогреты выше 300°C, показали довольно высокую стабильность свойств (табл. 2). Прогрев продуктов химической циклизации с исходно предельно низкими γ привел к почти полной консервации свойств пленок. Разрывные деформации таких образцов за 20 лет хранения упали лишь на 9–10% от исходной величины. Более глубокие изменения зарегистрированы для прошедших термообработку пленок ПИ с заметной концентрацией изоимидных циклов ($\gamma \sim 10$ –25%). Для таких пленок падение разрывной деформации за 20 лет составило 20–25% от первоначального значения. Однако, учитывая результаты, полученные на непрогретых пленках ПИ того же изомерного состава, следует признать, что в этом случае постциклизационный прогрев привел к гораздо более глубокой стабилизации свойств, чем прогрев пленок с $\gamma \sim 0$.

Результаты ТГА (табл. 4) демонстрируют существенное углубление депрессии показателей термостойкости продуктов химической циклизации при увеличении γ .

Приведенные выше данные указывают на деструктивную роль изоимидных циклов в процессах сохранения характеристик пленок ПИ, полученных химической циклизацией, при их длительном хранении. Этот вывод хорошо согласуется с представлениями о нестабильности изоимидного цик-

ла, который довольно легко раскрывается в процессе гидролиза под действием присутствующих в пленке следов влаги [2] с образованием также нестабильной α -карбоксиамидной группы. Вследствие деструкции последней при длительном хранении происходит интенсивное падение ММ полимера с образованием ангидридных и аминных концевых групп. Те в свою очередь также способны претерпевать превращения под действием влаги (гидролиз ангидридных групп) и кислорода атмосферы (окисление аминогрупп). О дезактивации концевых ангидридных и аминных групп свидетельствует тот факт, что при помощи высокотемпературной ($350\text{--}370^\circ\text{C}$) термообработки пленок после их хранения в течение 10 и более лет не удалось достичь сколько-нибудь заметного восстановления уровня их свойств.

Закономерным результатом падения ММ в ходе длительного хранения является как ухудшение деформационно-прочных свойств пленок, полученных в условиях, способствующих образованию заметных концентраций изоимидных циклов, так и снижение их термостойкости.

Действительно, известно [8], что снижение молекулярных масс ПИ в области величин менее некоторого "порогового" значения (например, для полииамида III пороговое значение $M_w \sim 3 \times 10^4$) вызывает последовательное ухудшение деформационно-прочных характеристик пленок, изготовленных из этого ПИ, вплоть до получения хрупких образцов.

С другой стороны, согласно данным работы [1], снижение молекулярных масс ПИ неизбежно приводит к возрастанию скорости термодеструкции пленок, что и было зарегистрировано для продуктов химической циклизации с исходно повышенной γ (табл. 4).

На гидролитические превращения изоимидных звеньев в процессе длительного хранения пленок, содержащих заметные количества этих циклов после химической циклизации, указывает сильное снижение интенсивности изоимидных полос поглощения в областях 1805 и 915 cm^{-1} в ИК-спектрах порошков, полученных на основе этих образцов после 10–20 лет хранения.

О деструкции полимеров с участием изоимидных циклов косвенно могут свидетельствовать результаты сравнения плотностей таких пленок в

исходном (после химической циклизации) и "состаренном" состояниях (табл. 5). Если пленки с исходно минимальными значениями γ демонстрировали лишь небольшое изменение плотности в результате длительного хранения, то для пленок III с $\gamma_{\text{исх}} \sim 25\%$ плотность за 20 лет упала с 1.3957 до 1.3923 g/cm^3 , а для образца I ($\gamma_{\text{исх}} \sim 10\%$) зарегистрировано падение плотности с 1.3986 до 1.3932 g/cm^3 .

Такое поведение полностью согласуется с представлениями об изменении локальной плотности материала при гидролитической деструкции полимеров по "слабым" изоимидным циклам.

Действительно, расчет по методу атомных инкрементов показывает, что изоимидный цикл при массе 70 занимает ван-дер-ваальсов объем 45.15 \AA^3 . Как уже отмечалось выше, при последовательном гидролитическом расщеплении полимера по изоимидным звеньям возможно образование ангидридных и аминных концевых групп с массой 72 и 16 соответственно и объемом 46.5 и 16.1 \AA^3 . Таким образом, локальная плотность материала в месте акта распада может упасть вследствие этого акта расщепления на ~10% (рассматривается случай плотной упаковки). Данный расчет носит, несомненно, лишь качественный характер, однако наглядно демонстрирует природу процессов, зарегистрированных в наших экспериментах.

Вывод о связи явлений нестабильности свойств продуктов химической циклизации в процессе их хранения с гидролитических распадом по изоимидным циклам подтверждается результатами термомеханических испытаний пленок (табл. 4). Дело в том, что температура стеклования ПИ, определявшаяся при этих испытаниях, однозначно зависит от изомерного состава полимера, последовательно снижаясь при повышении γ [9]. Так, для полииамида III рост γ от 0 до 96% приводит к снижению T_c более чем на 100° .

Для пленок, содержащих ~25% изоимидных циклов, $T_c = 591\text{--}595\text{ K}$. Термомеханические испытания таких пленок после 20 лет хранения демонстрируют существенно более высокие значения $T_c = 616\text{--}619\text{ K}$ (табл. 4). Этот эффект наглядно подтверждает снижение концентрации изоимидных циклов в исследуемых пленках в процессе их хранения, что может быть следствием лишь процессов, обусловленных раскрытием этих циклов.

Отметим, что после 20 лет хранения величина T_c таких пленок все же остается заметно (на 8–10°) ниже, чем T_c продуктов термической и термохимической циклизации. Этот факт свидетельствует о том, что из-за достаточно низкой скорости деструкции изоимидных циклов при нормальных климатических условиях не все из них претерпели распад в течение 20 лет хранения. По указанной величине разницы значений T_c в исходном и “состаренном” состоянии можно оценить остаточную величину γ пленок после 20 лет хранения. Она составляет ~7–8%.

Из полученных данных видно, что пленки, приготовленные методом химической циклизации в условиях, обеспечивающих минимизацию концентрации изоимидных циклов, также демонстрируют некоторую нестабильность свойств в процессе хранения.

Это явление может объясняться тем фактом, что, несмотря на все описанные меры по минимизации γ , принятые при химической циклизации, добиться полного подавления образования изоимидных циклов все же не удается, и даже такие пленки содержат их, хоть и в небольших концентрациях – до ~2–4%. Зарегистрировать наличие в ПИ этих циклов в таких концентрациях не позволяет ограниченная точность метода ИК-спектроскопии. Так, например, согласно результатам работы [10], полученным по данным ИК-спектроскопии, полная конверсия полиизоимида в ПИ достигается путем прогревания при 200°C в течение 30 мин. Вместе с тем в работе [11], где в качестве метода исследования использован метод ЯМР, показано, что даже при прогревании выше 400°C изоимидные циклы сохраняются в полимерной пленке в количестве 2.9%. Следует полагать, что в процессе химической циклизации всегда образуются в некотором количестве изоимидные звенья, что не может не сказать на свойствах полученного материала при его длительном хранении.

Наконец, свой вклад в процессы деструкции в ходе хранения пленок – продуктов химической циклизации может вносить еще один фактор. Это наличие в пленках после завершения процесса их изготовления остаточных, “следовых” количеств низкомолекулярного продукта циклизации – уксусной кислоты, которая активизирует процессы гидролиза. Наличие следов уксусной кислоты в

продуктах химической циклизации после завершения циклизации, отмычки и сушки пленок было показано при исследовании их методом МТА [7]. Уксусная кислота полностью удаляется из пленок при их прогревании до 200–220°C.

Действительно, как видно из полученных результатов, пленки, подвергнутые после химической циклизации термообработке выше 300°C (что обеспечило практически полную изомеризацию изоимидных звеньев, а также удаление из пленок следов уксусной кислоты), продемонстрировали достаточно высокую стабильность свойств при длительном хранении.

Интересно отметить, что хорошую стабильность свойств показал образец пленки полиимида III с добавкой трифенилfosфата, полученный методом химической циклизации и содержащий в исходном состоянии около 10% изоимидных звеньев (табл. 2). Наблюдаемый эффект требует дополнительных исследований.

Таким образом, представленные результаты демонстрируют высокую долговременную стабильность механических и термических характеристик пленок ПИ, полученных методами термической и термохимической циклизации. Высокой стабильности свойств пленок – продуктов химической циклизации можно достичь путем минимизации концентрации изоимидных циклов в полимере на стадии циклизации в сочетании с постциклизационной термообработкой пленок при 300–350°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимида – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
2. Kudriavtsev V.V., Zubkov V.A., Meleshko T.K., Yakimansky A.V., Hofman I.V. // Polyimides: Materials, Chemistry and Characterisation / Ed. by Feger C., Khajasteh M.M., McGrath J.E. Amsterdam: Elsevier, 1989. P. 419.
3. Kailani M.H., Sung C.S.P. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 16. P. 5771.
4. Котон М.М., Мелешко Т.К., Кудрявцев В.В., Гофман И.В., Кузнецов Н.П., Дергачева Е.Н., Бессонов М.И., Леонов Е.И., Горохов А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 806.

5. Гофман И.В., Кузнецов Н.П., Мелешко Т.К., Богорад Н.Н., Бессонов М.И., Кудрявцев В.В., Котон М.М. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. № 1. С. 149.
6. Горохов А.Г., Заярный В.Ф., Коган Ю.Д., Вольф Л.А., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Гофман И.В. А.с. 1436479. СССР. // Б.И. 1988. № 41.
7. Степанов Н.Г., Шибаев Л.А., Жукова Т.И., Булина Т.М. // Тез. докл. XX научн. конф. "Химия и физика высокомолекулярных соединений". Л.: ИВС АН СССР, 1983. С. 9.
8. Wolksen W., Cotts P., Yoon D.Y. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1987. V. 25. № 12. P. 2487.
9. Гофман И.В., Мелешко Т.К., Калбин А.Г. // Тр. Всесоюз. семинара "Теплостойкие полимерные материалы и особенности производства изделий на их основе". М.: Московский дом науч.-техн. пропаганды. 1991. С. 17.
10. Kurita K., Suzuki Y., Enari T., Ishii S., Nishimura S.-I. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 5. P. 1801.
11. Murphy P.D., DiPietro R.A., Lung C.J., Weber W.D. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 1. P. 279.

Long-Term Stability of the Physicomechanical Properties of Heat-Resistant Polyimide Films

I. V. Gofman, T. K. Meleshko, N. N. Bogorad, V. P. Sklizkova, and V. V. Kudryavtsev

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—During storage under normal climatic conditions for 10–20 years, the changes in mechanical characteristics, thermal stability parameters, glass transition temperature, and density were studied for films based on various heat-resistant polyimides and copolyimides prepared by different methods. High stability of the properties is observed for films prepared by the methods of thermal and thermochemical cyclization, whereas the products of heterogeneous chemical cyclization of polyamic acids are characterized by low stability. The reasons for the observed instability of the properties of such materials are discussed.