

УДК 678.073

## Высокотермостойкий конструкционный термопласт на основе полиимида

А. В. Саморядов

*АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ САМОРИДОВ — кандидат химических наук, начальник совместной научно-исследовательской лаборатории полимерного материаловедения Межведомственного центра аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН (МЦАИ РАН) и ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт точного машиностроения». Область научных интересов: разработка полимерных композиционных термопластичных материалов со специальными свойствами, комплексное исследование их свойств, переработка и применение в машиностроительной и специальной технике.*

*142181, Московская область, г. Климовск, ул. Заводская, 2, ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт точного машиностроения», факс. (495)996-59-10, тел. (495)580-56-06, доб. 157*

### Введение

На современном этапе развития полимерного материаловедения активизируются работы по созданию конструкционных полимерных материалов, обладающих высокими прочностными характеристиками в сочетании с химической стойкостью и работоспособностью в широком интервале температур. Потребность в таких материалах обусловлена производством изделий, прежде всего современной микроэлектроники и авиакосмической техники, эксплуатируемых в условиях пониженных (вплоть до температуры жидкого азота и гелия) и повышенных температур.

Практически в полной мере указанным требованиям отвечают полимеры, содержащие гетероциклические группировки в основной цепи, к которым в первую очередь относятся ароматические полиимиды, обладающие высокими термическими и прочностными характеристиками, криогенной стойкостью, исключительной радиационной и химической устойчивостью [1–9].

Несмотря на структурное и химическое многообразие полиимидов, реализовать столь удачное сочетание их термических и эксплуатационных свойств в технических изделиях оказалось достаточно сложной задачей. Это можно объяснить, если учесть тенденцию многих отраслей техники к миниатюризации изделий, которая предъявляет высокие требования к технологическим характеристикам полимеров, допускающим их переработку из расплава такими высокопроизводительными методами, как экструзия и литье под давлением.

Чисто ароматические полиимиды, имеющие наибольшую термостойкость (температура начала разложения выше 400 °С) и высокую теплостойкость, обеспечивают длительную работоспособность изделий на их основе при температурах до 260–300 °С. Но именно высокая теплостойкость, т.е. неспособность размягчаться, не позволяет осуществлять переработку полиимидов из расплава [1, 4, 5, 9, 10], поэтому применение ароматических полиимидов ограничено изготовлением пленок и покрытий.

Определенным успехом в технологии переработки линейных полиимидов следует считать синтез термопластичных полимеров на основе мономеров, содержащих гибкие мостики. В частности, таким методом изготавливается полиимид марки ПМ-67 или ДФО [1, 8, 11], способный размягчаться при 270 °С, а в интервале температур 300–400 °С переходить в вязкотекучее состояние. Благодаря такой способности полимер можно перерабатывать не только прессованием, но и литьем под давлением. Однако способность полиимида ПМ-67 размягчаться, обеспечивающая переработку в монолитные изделия, ограничивает область его работоспособности температурой 200–220 °С [11].

Все попытки создать ароматические линейные полиимиды, которые можно было бы перерабатывать литьем под давлением, приводили к снижению их теплостойкости и, как следствие, к снижению температуры длительной работоспособности вплоть до 150–170 °С [1, 8], что не превышает соответствующий показатель для более доступных полиарилатов и полисульфонов [10, 12–14].

Полиимиды пространственного строения как конструкционные материалы обладают улучшенными технологическими характеристиками, но по термостойкости все они уступают ароматическим линейным полиимидам [15].

Своеобразный компромисс между термическими характеристиками и возможностью технологической переработки обеспечивают жирноароматические полиимиды, обычно называемые полиалканимидами, которые получают поликонденсацией диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с алифатическими диаминами [1, 8, 9, 16–20]. Первые представители таких полимеров были синтезированы в 1955 г. [21] путем поликонденсации в расплаве. Исследования в этом направлении получили широкое развитие после разработки фирмой «Дюпон» (США) двухстадийного способа получения полиалканимидов [1, 2, 4, 5, 8, 9].

Полиалканимиды как конструкционные материалы занимают промежуточное положение между ароматическими полисульфонами и наиболее термостабильными, но дорогостоящими полиамидами, полиэфиримидами и полиэфиркетонами [22].



ниях эффективной энергии активации процесса деструкции, соответствующей этим участкам (см. табл. 1). Практически такое же соотношение значений энергии активации деструкции характерно для полиэтилена и чисто ароматического полиимида [8, 29]. Наблюдаемое некоторое несовпадение значений параметров деструкции полиэтилена и полиимида с величинами, приведенными в табл. 1, вероятнее всего, объясняется тем, что в работах [8, 29] параметры деструкции определялись в изотермических условиях, а в работе [27] энергия активации для полиалканимида определялась в условиях динамического анализа при постоянном изменении скорости разложения полимера и энергии активации этого процесса [30]. Следует также отметить, что некоторые коррективы в значения кинетических параметров вносит и используемое при расчетах математическое обеспечение.

Хотя содержание алифатических и ароматических фрагментов в полиалканимиде примерно одинаково (массовое их соотношение 196 : 186), потеря массы на первой стадии разложения составляет 64,1% вследствие деструкции имидного цикла, который при температуре 430—480 °С интенсивно выделяет монооксид и диоксид углерода [2, 3, 8, 21, 29].

Характер и закономерности деструкции стеклонаполненного полиалканимида практически такие же, как и в случае ненаполненного полимера.

Термоокислительная деструкция ненаполненного и стеклонаполненного образцов начинается при более низких температурах, чем термическая деструкция, и протекает более интенсивно [31, 32], поэтому требуется термостабилизация при переработке полимера из расплава [21, 26, 33, 34].

Данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показывают, что на термограммах плавления ненаполненного и стеклонаполненного образцов имеется хорошо выраженный эндотермический пик в области 300 °С (рис. 2), которому предшествует экзотермический пик в области 283 °С.

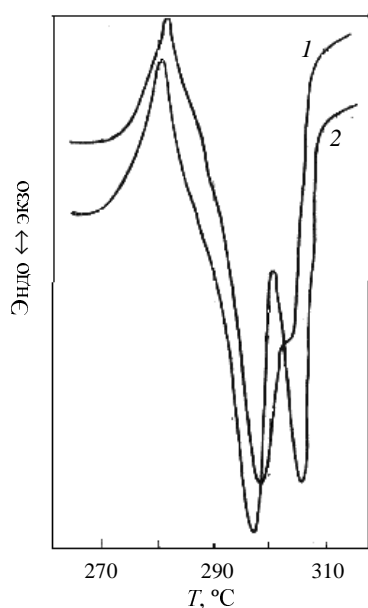


Рис. 2. ДСК-термограммы плавления ненаполненного (1) и стеклонаполненного (2) полиалканимида

ДСК-исследования процесса охлаждения расплава стеклонаполненного образца [35] показали, что единственным процессом при охлаждении полиалканимида является кристаллизация, при этом изменение скорости охлаждения расплава в пределах 5—20 град/мин практически не изменяет хода кривой кристаллизации. Таким образом, эндотермический пик в области 300 °С обусловлен плавлением кристаллической фазы полимера, а экзотермический пик в области 283 °С — рекристаллизационными процессами.

Собственно плавление полиалканимида характеризуется наличием на кривой ДСК двух пиков в области 298 и 304 °С [35, 36], которые можно отнести к плавлению менее и более совершенных кристаллических образований. Отмеченный полиморфизм [37, 38] ярче обозначен в случае стеклонаполненного образца, значительная часть энтальпии плавления которого приходится на более совершенную кристаллическую составляющую. Вероятнее всего, это обусловлено наличием в материале большего количества центров кристаллизации из-за присутствия наполнителя, а также более стабильными теплофизическими свойствами (табл. 2).

Таблица 2

Теплофизические свойства полиалканимида

Показатели	Ненаполненный образец	Стеклонаполненный образец
Теплоемкость, Дж/(кг · К) при температуре (°С)		
0	800	1250
60	1150	1340
150	1570	1450
200	1690	1530
Энтальпия, Дж/г		
рекристаллизации	8,0	4,9
плавления	28,7	18,8
Температура плавления, °С	297,7	298,4

Как видно из данных табл. 2, значительное влияние на теплофизические характеристики и формирование надмолекулярной структуры полиалканимида оказывает наполнитель. Введение стекловолокна в полимер затрудняет молекулярную подвижность, т.е. условия кристаллизации полимера, что приводит к снижению энтальпии плавления. В связи с этим необходимо отметить, что несмотря на столь значительную разницу в значениях энтальпии плавления ненаполненного и стеклонаполненного полимера (см. табл. 2), абсолютное содержание кристаллической фазы для рассматриваемых образцов отличается не столь существенно, так как в стеклонаполненном материале примерно одна треть массы приходится на стекловолокно, являющееся с точки зрения теплового вклада в энтальпию плавления нейтральным наполнителем.

Полиалканимид — кристаллический полимер [21, 35, 37—40] с высокой степенью кристалличности, которая сохраняется даже в условиях резкого охлаждения расплава полимера, например при охлаждении в воде. По различным данным степень кристалличности полиалканимида составляет от 40 до 80%.

Детальные исследования молекулярной и надмолекулярной структуры полиалканимида [37—40] позволяют представить надмолекулярную организацию этого полимера в виде не очень широких и разрыхленных фибрилл, кристаллиты которых состоят из молекул, имеющих складчатую конформацию. Отличительной особенностью кристаллической структуры полиалканимида является отсутствие водородных связей [38].

**Технологические свойства полиалканимида**

Высокая температура плавления и высокая скорость кристаллизации при относительно небольшой термостойкости полимера создают ряд особенностей и ограничений в переработке полиалканимида литьем под давлением, основными из которых являются [16, 17, 39, 41]:

- литники и разводящие каналы (для многоместных прессформ) должны быть короткими и гораздо большего (максимально допустимого) сечения, чем принято для переработки термопластов;
- температура прессформы должна поддерживаться на уровне 180—200 °С;
- соотношение длины изготавливаемой детали к ее толщине должно быть минимальным и не превышать 3—6.

Эти ограничения условий переработки направлены на предотвращение преждевременного закристаллизовывания полиалканимида при формовании изделия.

Возможности варьирования температурными параметрами процесса переработки полиалканимида литьем под давлением ограничены его термическими свойствами: полное плавление полимера и образование гомогенного расплава достигаются при 300—305 °С, что должно составлять минимальную температуру его переработки, а максимально допустимая рабочая температура лимитируется температурой начала разложения полимера и составляет 340—345 °С.

Как известно, основными технологическими свойствами полимеров, характеризующими их перерабатываемость, являются текучесть и термостабильность расплава [42, 43]. Технологические свойства и особенности переработки литьем под давлением стеклонаполненного полиалканимида достаточно подробно исследованы в [44].

Показатель текучести расплава стеклонаполненного полимера (табл. 3) имеет достаточную для перера-

ботки литьем под давлением величину и с повышением температуры возрастает [44].

Термостабильность расплава стеклонаполненного полиалканимида (в качестве показателя термостабильности принят промежуток времени, в течение которого вязкость расплава изменяется не более, чем на 15%) при 310 и 320 °С составляет не менее 20 мин. При времени воздействия температуры более, чем 20 мин, наблюдается нарастание вязкости материала, т.е. происходит сшивание полимера, а не его деструкция.

Как следует из данных табл. 3, для стеклонаполненного полиалканимида достаточно резко выражена зависимость эффективной вязкости расплава от скорости сдвига и слабо — от температуры в отличие от ненаполненного полимера, текучесть расплава которого сильно зависит от температуры [41]. Так, при повышении температуры от 310 до 320 °С (предпочтительный температурный интервал переработки) при одинаковой скорости сдвига эффективная вязкость стеклонаполненного материала снижается в 1,2—1,3 раза. Повышение же скорости сдвига на один порядок вызывает снижение эффективной вязкости расплава почти в 3 раза.

Отмеченная особенность была выявлена и при исследовании влияния параметров переработки непосредственно в литьевой машине на физико-механические свойства стеклонаполненного полиалканимида и на давление расплава в литьевой форме, определяющее реальную величину уплотнения материала в изделии (измерение давления расплава и продольной усадки материала проводилось по методике [45]). Результаты исследований приведены в табл. 4 и 5. С повышением температуры литья давление расплава в форме увеличивается незначительно, прочность при растяжении и ударная вязкость отливок снижаются, возрастает величина усадки, а прочность при изгибе и модуль упругости практически не изменяются.

Температура литьевой формы оказывает незначительное воздействие на механические свойства и усадку. Некоторое снижение ударной вязкости с повышением температуры формы, вероятнее всего, обусловлено более глубоким протеканием релаксационных процессов непосредственно на стадии литья изделий. Наибольшее влияние температура литьевой формы оказывает на внешний вид получаемых отливок: однотонные с блестящей глянцевой поверхностью отливки

Таблица 3

Технологические свойства стеклонаполненного полиалканимида

№	Показатель текучести расплава, г/10 мин (310 °С/320 °С, нагрузка P = 10 кгс) при времени выдержки			Эффективная вязкость расплава (10 <sup>-3</sup> Па·с) при скорости сдвига		
				100 с <sup>-1</sup>		1000 с <sup>-1</sup>
	10 мин	20 мин	30 мин	310 °С	320 °С	310 °С
1	13,0/15,8	11,4/14,2	8,7/—	5,2	4,3	1,8
2	15,0/17,6	14,3/15,5	8,7/—	5,7	4,4	1,8
3	20,5/24,4	18,6/20,8	11,2/—	5,9	4,8	2,0
4	—	—	—	4,2	3,5	1,5
5	—	—	—	6,0	5,0	1,9
6	—	—	—	7,7	5,9	2,1

Таблица 4

Влияние параметров переработки на физико-механические свойства и давление расплава стеклонаполненного полиалканимида в литьевой форме

Параметры переработки				Показатели свойств			
Температура литья, °С	Температура формы, °С	Давление литья, МПа	Скорость впрыска, м/с	Прочность при разрыве, МПа	Прочность при изгибе, МПа	Модуль упругости, МПа	Давление в форме, МПа
315	140	190	1,4	82,2	135,6	6680	30,4
325	140	190	1,4	75,1	133,4	6640	32,2
340	140	190	1,4	67,3	134,8	6730	36,0
315	100	100	1,4	80,3	129,5	6160	17,0
315	120	100	1,4	84,8	128,3	6110	20,6
315	140	100	1,4	83,7	126,7	6415	22,4
315	100	100	1,1	88,3	129,7	6245	21,0
315	100	150	1,1	88,4	132,7	6443	21,0
315	100	190	1,1	82,6	128,6	6330	20,8
315	120	150	1,4	86,1	129,0	6360	24,2
315	120	190	1,4	89,5	138,8	6672	31,2
340	140	190	1,1	77,8	125,4	6330	20,6
340	140	190	7,0	76,4	134,4	6963	50,4
315	140	190	7,0	80,6	140,8	7320	44,1

Таблица 5

Влияние параметров переработки на ударную вязкость и продольную усадку стеклонаполненного полиалканимида в литьевой форме

Параметры переработки				Показатели свойств	
Температура литья, °С	Температура формы, °С	Скорость впрыска, м/с	Давление литья, МПа	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	Продольная усадка, %
320	140	1,4	150	14,3	0,34
320	150	1,4	150	13,8	0,33
320	160	1,4	150	13,1	0,32
320	180	1,4	150	12,6	0,30
310	140	1,4	150	15,1	0,35
320	140	1,4	150	14,3	0,34
330	140	1,4	150	14,3	0,40
340	140	1,4	150	13,5	0,43
320	140	1,4	100	13,6	0,57
320	140	1,4	150	14,3	0,34
320	140	1,4	190	14,7	0,30
320	140	1,1	150	13,7	0,56
320	140	1,4	150	14,3	0,34
320	140	7,0	150	14,8	0,30

получаются при литье стеклонаполненного полиалканимида в форму с температурой не ниже 160 °С. Увеличение давления литья от 100 до 190 МПа также несущественно влияет на давление в форме и физико-механические показатели стеклонаполненного полимера. В целом полученные данные свидетельствуют о том, что изменение в допустимых для нормальной переработки материала пределах температуры литья,

температуры формы и давления литья при обычно применяемых скоростях впрыска расплава незначительно влияет на механические свойства стеклонаполненного полиалканимида, что является отличительной особенностью данного материала по сравнению с другими конструкционными термопластами, свойства которых в зависимости от технологических параметров переработки изменяются на 20—30% [12, 13, 43].

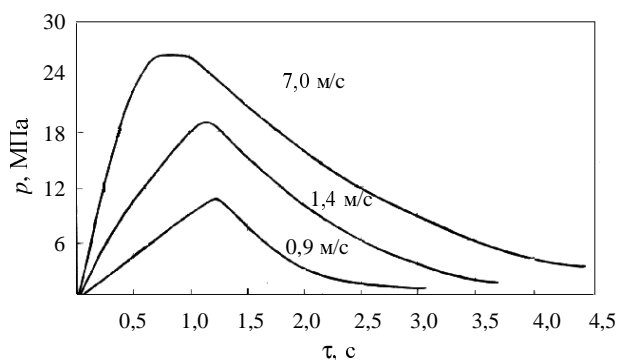


Рис. 3. Изменение во времени давления в литевой форме при разных скоростях впрыска расплава стеклонаполненного полиалканимида

Значительное влияние на свойства стеклонаполненного полиалканимида оказывает скорость впрыска расплава, причем наибольшее влияние наблюдается при величинах, близких к максимальным для перерабатываемого оборудования. Максимальная скорость впрыска реализуется на литевых машинах, оснащенных гидроаккумулятором, при подключении которого скорость впрыска возрастает практически на порядок. При использовании гидроаккумулятора существенно повышаются сдвиговые деформации и соответственно снижается эффективная вязкость расплава стеклонаполненного материала настолько сильно, что практически исключаются потери давления при заполнении литевой формы, существенно сокращается время ее заполнения с одновременным увеличением давления в форме до 50,4 МПа (см. табл. 4). При этом увеличивается время нахождения материала в расплавленном состоянии под давлением формования. Время, за которое происходит снижение давления расплава в форме примерно на 80% от его максимального значения, достигаемого при использовании гидроаккумулятора, составляет ~4 с (рис. 3), что существенно больше, чем при переработке с обычно применяемыми скоростями впрыска.



Рис. 4. Детали из стеклонаполненного полиалканимида, изготовленные литьем под давлением

Выявленные особенности позволили осуществлять переработку стеклонаполненного полиалканимида литьем под давлением на термопластавтоматах серийного производства в тонкостенные детали (толщина стенок от 0,3 до 1,0 мм) сложной геометрической конфигурации, в том числе армированные металлической арматурой (рис. 4), имеющие высокий уровень прочностных характеристик. При высоких скоростях впрыска расплава для переработки стеклонаполненного полиалканимида можно применять одно- и многоместные прессформы с точечными и щелевыми впускными каналами и литниками [44].

### Механические релаксационные свойства полиалканимида

Релаксационное поведение ненаполненного и стеклонаполненного полиалканимида исследовано достаточно подробно [16, 35, 36, 46] как в динамических, так и изотермических условиях по методикам, детально изложенным в работах [47—49]. При испытаниях в неизотермических условиях релаксация напряжения в образце полимера измеряется при постоянной начальной деформации сжатия и непрерывном повышении температуры с заданной скоростью (этот метод известен как метод Слоимского—Аскадского, он изложен в ГОСТ 9.715-86). В результате теплового расширения в неподвижно закрепленном образце возникают напряжения, возрастающие по мере повышения температуры, но при достижении температуры размягчения полимера напряжения начинают быстро релаксировать и при температуре стеклования стремятся к нулю. Если же образец является частично кристаллическим, то релаксация напряжения замедляется и на кривых неизотермической релаксации может даже появиться второй максимум [30].

Все эти особенности релаксационного поведения стеклонаполненного полиалканимида хорошо демонстрирует рис. 5. Первые максимумы на кривых неизотермической релаксации напряжения появляются при сравнительно низких температурах и высоких механических напряжениях. «Жирная» линия, проведенная по этим максимумам, ограничивает область напряже-

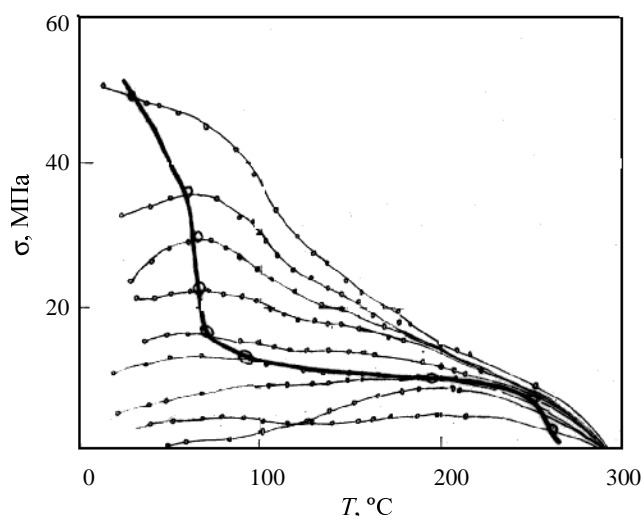


Рис. 5. Область работоспособности стеклонаполненного полиалканимида

ний и температур, в которой композиционный материал не разрушается и не размягчается, обладая существенным модулем упругости. С дальнейшим повышением температуры в области небольших напряжений появляется новый максимум и таким образом обнаруживается еще одна область работоспособности полимерного материала, ограниченная малыми напряжениями, но высокими температурами.

На релаксационной кривой стеклонаполненного полиалканимида можно выделить две области: одна — от отрицательных температур до 70–90 °С, другая — от 90 до 260–280 °С. Первая область соответствует высокой стойкости материала к нагрузкам: форма и размеры образца не изменяются при нагрузке до 50 МПа. Во второй области имеет место стабилизация прилагаемых напряжений и отсутствие релаксационных процессов: сохранение формы образца при нагрузках 10–15 МПа обусловлено кристаллической фазой полиалканимида, при плавлении которой происходит полная релаксация прилагаемых напряжений, т.е. переход полимера в вязкотекучее состояние.

Таким образом, можно констатировать, что температурный интервал безопасной эксплуатации деталей из стеклонаполненного полиалканимида в нагруженном состоянии составляет от низких температур до примерно 80–90 °С, а при небольших нагрузках или в отсутствие таковых — практически до температуры плавления кристаллической фазы полимера, т.е. до 280–290 °С. Температурная область работоспособности ненаполненного полиалканимида совпадает с областью работоспособности стеклонаполненного материала, но ограничена меньшими напряжениями.

Наиболее детально релаксационное поведение полиалканимида исследовано в изотермических условиях в интервале температур 20–250 °С [35]. Согласно кривым (постоянная деформация образца, равная 3%, задавалась со скоростью 7,5 · 10 мм/мин), релаксация напряжений в ненаполненном образце увеличивается с повышением температуры. При этом наиболее резкая релаксация напряжений наблюдается при температурах испытаний 50 и 140 °С. Повышение температуры испытаний до 110 и 230 °С приводит лишь к незначительному снижению релаксирующих напряжений [35].

В случае стеклонаполненного полиалканимида наблюдаются аномалии в ходе релаксации напряже-

ния в зависимости от температуры. С повышением температуры до 80 °С релаксация напряжения резко ускоряется. Далее, при повышении температуры до 110 °С релаксационный процесс практически не ускоряется. Более того, дальнейшее повышение температуры испытаний до 140 и 170 °С приводит к тому, что кривые релаксации напряжения при этих температурах оказываются расположенными выше аналогичных кривых, полученных при температуре 80 и 110 °С. При температуре 200 °С релаксация напряжения снова усиливается, но в области 230–250 °С интенсивность релаксационного процесса снижается. Существование двух областей достаточно быстрой релаксации напряжения в полиалканимиде объясняется наличием у него двух релаксационных переходов в области 90–100 и 150 °С, обусловленных «размораживанием» молекулярной подвижности (переход через температуру стеклования) в первом случае и сегментальной подвижности в дефектах кристаллической фазы — во втором [36, 40, 46]. Для объяснения не совсем обычного характера изотермической релаксации стеклонаполненного полиалканимида был проведен ДСК-анализ как исходного образца, так и образцов, прошедших релаксационные исследования [35].

Из данных табл. 6 можно заключить, что надмолекулярная структура, сформированная в полученных литьем под давлением образцах стеклонаполненного полиалканимида, является несовершенной, так как энтальпия процесса рекристаллизации составляет половину — одну треть энтальпии плавления кристаллической фазы. Изотермическая выдержка образцов стеклонаполненного полимера при 50–110 °С приводит к снижению температур эндо- и экзотермических пиков, повышению энтальпии плавления при практической неизменности кинетических параметров этих процессов. Отмеченные изменения свидетельствуют о протекании структурных перестроек в полимере, приводящих к увеличению содержания кристаллической фазы при одновременном снижении совершенства ее структуры, о чем однозначно свидетельствует понижение температуры плавления. Поскольку начало плавления ( $T_H$ ) связывают с плавлением наименее совершенных кристаллических образований, а окончание ( $T_{OK}$ ) — наиболее совершенных участков, то интервал плавления  $\Delta T = T_{OK} - T_H$  может служить критерием структурной однородности кристалличе-

Таблица 6

Результаты ДСК-исследований стеклонаполненного полиалканимида

Т испытаний, °С	Параметры рекристаллизации					Параметры плавления					
	$\Delta H$ , Дж/г	Т пика, °С	Порядок реакции $n$	Энергия активации, кДж/моль	$\ln K_0^*$	$\Delta H$ , Дж/г	$T_{пл.}$ , °С	$\Delta T =$ $T_{ок} - T_H$ , °С	Порядок реакции $n$	Энергия активации, кДж/моль	$\ln K_0^*$
20	7,80	285,0	1,21+0,17	766,9+74,8	162,5+16,3	14,66	299,9	22,0	1,51+0,52	763,2+24,4	156,8+51,6
50	8,80	284,6	1,83+0,26	866,9+99,9	183,9+22,8	14,24	299,6	21,0	1,78+0,80	892,5+40,5	184,1+85,5
80	6,60	283,9	1,34+0,24	780,7+97,7	165,7+21,3	16,08	299,6	22,0	1,89+0,60	916,5+57,1	189,3+57,3
110	7,40	282,9	1,06+0,21	720,7+89,2	152,9+19,5	18,75	298,3	21,0	—	—	—
170	4,95	285,9	0,92+0,16	665,5+66,5	140,3+14,5	15,42	301,4	20,0	1,67+0,35	777,3+14,3	159,5+30,2
200	7,40	285,6	0,91+0,08	725,1+53,9	153,7+11,8	18,62	298,6	21,0	—	—	—
250	7,10	288,1	0,75+0,11	705,7+44,0	148,2+9,5	11,24	303,2	20,0	—	—	—

\* Логарифм предэкспоненты.

Зависимость свойств стеклонаполненного полиалканимида от температуры

Температура испытаний, °С	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>
-60	141 (1,55)	10 (1,0)	31 (1,11)
20	91 (1,00)	10 (1,0)	28 (1,00)
100	74 (0,81)	10 (1,0)	25 (0,79)
150	54 (0,59)	10 (1,0)	30 (1,07)
180	42 (0,46)	12 (1,2)	33 (1,18)
200	27 (0,30)	10 (1,0)	31 (1,11)
220	27 (0,30)	10 (1,1)	31 (1,11)

Примечание: в скобках приведен коэффициент сохранения свойств (отношение текущего показателя свойства к показателю при комнатной температуре).

ской фазы. Таким образом, нагревание стеклонаполненного полиалканимида при 50—110 °С не вызывает изменения общей однородности кристаллической фазы, но снижает однородность наиболее совершенных кристаллитов.

Нагревание стеклонаполненного материала при 170 и 250 °С приводит к формированию более однородной и совершенной кристаллической фазы, о чем свидетельствует повышение температуры плавления полимера и снижение  $\Delta T$ . Такая рекристаллизация, вероятно, обусловлена полным «размораживанием» молекулярной и сегментальной подвижностей при 170 °С и достижением интервала температур кристаллизации полиалканимида при 250 °С [35].

Полученные данные, объясняющие не совсем обычный характер изотермических релаксационных кривых, позволяют рекомендовать проведение термообработки изделий из стеклонаполненного полиалканимида при температурах 170 или 250 °С. Поскольку в первом случае имеет место уменьшение энтальпии процесса рекристаллизации при сохранении величины энтальпии плавления, то этот режим термообработки следует признать более предпочтительным.

### Механические и теплофизические свойства полиалканимида

По уровню прочностных свойств (табл. 7) в широком интервале температур стеклонаполненный полиалканимид может быть отнесен к термопластам конструкционного назначения [41, 50]. Прочность при разрыве при отрицательных температурах увеличивается, а при повышенных — снижается. Относительное удлинение при разрыве и ударная вязкость с повышением температуры возрастают, что объясняется увеличением молекулярной подвижности полимерной матрицы.

Теплофизические характеристики стеклонаполненного полиалканимида представляют особый интерес в связи с основным назначением данного материала — изготовлением деталей, в том числе армированных металлической арматурой, эксплуатируемых в широком интервале температур. Как видно из представленных в табл. 8 и 9 данных, стеклонаполненный полиалканимид характеризуется достаточно стабильным уровнем теплофизических характеристик в широком температурном интервале [50].

Коэффициент линейного термического расши-

Теплофизические свойства стеклонаполненного полиалканимида после

T, °С	Исходный образец			3 цикла испытаний		
	Теплоемкость, Дж/(кг·К)	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Температуропроводность, м <sup>2</sup> /с·10 <sup>-6</sup>	Теплоемкость, Дж/(кг·К)	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Температуропроводность, м <sup>2</sup> /с·10 <sup>-6</sup>
-100	402	—	—	475	—	—
-75	474	0,453	0,69	568	0,401	0,50
-50	550	0,540	0,66	648	0,442	0,48
-25	614	0,531	0,62	725	0,468	0,46
0	710	0,540	0,55	830	0,476	0,41
25	784	0,535	0,49	930	0,486	0,37
50	1120	0,514	0,33	1235	0,473	0,27
75	1230	0,530	0,31	1385	0,485	0,25
100	1310	0,551	0,30	1560	0,517	0,24
125	1370	0,575	0,30	1645	0,539	0,23
150	1390	0,567	0,29	1700	0,536	0,22
175	1385	0,589	0,30	1585	0,550	0,25
200	1490	0,575	0,28	1660	0,554	0,24



Таблица 9

**Коэффициент линейного термического расширения (КЛТР) полиалканимида**  
Измерение по ОСТ 3-2342-74 (I), по ГОСТ 15173-70 (II), на тонкостенных деталях (III)

Полиалканимид	КЛТР · 10 <sup>6</sup> , К <sup>-1</sup> , при температуре (°С)							
	I					II		III
	50	100	150	200	250	от -70 до 60	от -60 до 200	от -196 до 200
Ненаполненный	93,7	107,5	109,5	126,0	—	63	—	61,8
Стеклонаполненный	31,5	33,4	35,0	35,0	33,1	15	19	14

Таблица 10

**Физико-механические характеристики стеклонаполненного полиалканимида, измеренные после ускоренных климатических испытаний**

Количество циклов испытаний	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	Прочность при изгибе, МПа	Прочность при разрыве, МПа
Исходный образец	31,0	135,0	94,5
1	30,5	131,0	85,9
3	30,2	133,0	88,6
5	29,1	134,0	90,7
7	29,5	131,0	90,4
10	28,6	130,0	91,6
15	28,9	131,0	90,9

рения исходного ненаполненного полимера достаточно высокий, а для стеклонаполненного образца имеет низкие и стабильные значения, что очень важно при изготовлении армированных деталей. Отметим, что изменения показателей теплофизических характеристик соответствуют температурам фазовых переходов в полимерной матрице.

**Эксплуатационные свойства полиалканимида**

Результаты ускоренных климатических испытаний, имитирующих хранение в неотапливаемом складском

помещении, свидетельствуют о высокой устойчивости стеклонаполненного полиалканимида к старению и о сохранении основных прочностных (табл. 10) и теплофизических свойств в течение длительного времени [51–53].

Полиалканимид относится к гидрофобным полимерам, его влагопоглощение не превышает 0,1% [17], что обеспечивает стабильность размеров деталей в процессе эксплуатации. Как и чисто ароматические полиимиды, полиалканимид характеризуется высокой химической стойкостью: после 30 суток пребывания в ацетоне увеличение массы образцов не превышало

Таблица 8

**ускоренных климатических испытаний в широком интервале температур**

5 циклов испытаний			10 циклов испытаний		
Теплоемкость, Дж/(г · К)	Теплопроводность, Вт/(м · К)	Температуропроводность, м <sup>2</sup> /с · 10 <sup>-6</sup>	Теплоемкость, Дж/(кг · К)	Теплопроводность, Вт/(м · К)	Температуропроводность, м <sup>2</sup> /с · 10 <sup>-6</sup>
465	—	—	—	—	—
580	0,437	0,53	710	0,425	0,42
668	0,506	0,53	780	0,467	0,42
758	0,524	0,48	850	0,477	0,39
868	0,523	0,42	940	0,469	0,35
965	0,534	0,39	1010	0,470	0,33
1273	0,508	0,28	1140	0,455	0,28
1430	0,502	0,25	1210	0,463	0,27
1613	0,530	0,23	1390	0,490	0,25
1667	0,554	0,23	1400	0,513	0,26
1780	0,551	0,22	1390	0,508	0,26
1757	0,560	0,22	1380	0,527	0,27
1833	0,561	0,21	1470	0,530	0,25

0,5%, для остальных органических растворителей — 0,1% [17]. Длительное пребывание в агрессивных средах (растворы кислот и щелочей) вызывает незначительное изменение физико-механических свойств полиалканимида.

По радиационной стойкости данный полимер не уступает чисто ароматическим полиимидам. Ненаполненный и стеклонаполненный материалы характеризуются высокими диэлектрическими характеристиками [16], их можно успешно применять для изготовления деталей электротехнического назначения.

Стеклонаполненный полиалканимид отличается от ненаполненного материала повышенной жесткостью, прочностью и меньшей величиной технологической усадки. Термоциклирование по методике [54] стандартных образцов из стеклонаполненного полимера в интервале температур от  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  (жидкий азот) до  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  показало, что исходный уровень физико-механических, теплофизических свойств и стабильность размеров образцов сохраняются на протяжении 300 циклов.

В результате комплекса технологических испытаний деталей криогенной техники, изготовленных из стеклонаполненного полиалканимида (см. рис. 4), было установлено, что они выдерживают многократную пайку высокотемпературными припоями типа ПОС-61 без коробления деталей, стойки к действию (кипячение в течение 2—5 мин) органических растворителей (бензол, толуол, ацетон, четыреххлористый углерод, деионизованная вода и др.), выдерживают без изменения размеров условия вакуумной металлизации ( $220\text{--}240\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и многократного погружения (более 500 циклов) в жидкий азот [50, 52]. Благодаря хорошей вакуумной плотности достигается герметичность узлов и сборок из стеклонаполненного материала в условиях разрежения до  $10^{-6}$  атм, а низкий и стабильный коэффициент линейного термического расширения обеспечивает деталям стабильность размеров и целостность армированных конструкций при длительной эксплуатации в интервале рабочих температур от  $-196$  до  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Детали из стеклонаполненного материала хорошо металлизуются в вакууме, что существенно упрощает технологию нанесения токопроводящих коммуникаций.

\* \* \*

Ненаполненный и стеклонаполненный полиалканимида, обладающие уникальным сочетанием высоких физико-механических и теплофизических свойств, широким интервалом температур эксплуатации, высокой радиационной и химической стойкостью и хорошей технологичностью, обеспечивающей переработку методом литья под давлением на стандартном оборудовании, являются весьма перспективными полимерными материалами для современной бурно развивающейся электроники и других отраслей техники и промышленности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Адрова Н.А., Бессонов М.И., Лайус Л.А., Рудаков А.П.* Полиимиды — новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968, 210 с.
2. *Коршак В.В.* Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969, 412 с.
3. *Коршак В.В.* Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970, 419 с.
4. *Фрейзер А.Г.* Высокотермостойкие полимеры. М.: Химия, 1971, 296 с.
5. *Ли Г., Невилл К., Стоффи Д.* Новые линейные полимеры. М.: Химия, 1972, 280 с.
6. *Виноградова С.В., Выгодский Я.С.* Успехи химии, 1973, т. 42, № 7, с. 1225—1264.
7. *Жубанов Б.А., Архипова И.А., Алмабеков О.А.* Новые термостойкие гетероциклические полимеры. Алма-Ата: Наука Каз. ССР, 1979, 252 с.
8. *Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А.* Полиимиды — класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983, 328 с.
9. *Бюллер К.-У.* Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984, 1056 с.
10. Термостойкость пластиков конструкционного назначения. Под ред. Е.Б. Тростянской. М.: Химия, 1980, 240 с.
11. *Рудаков А.П., Флоринский Ф.С., Бессонов М.И., Власова К.Н., Котон М.М., Танунина П.М.* Пластические массы, 1967, № 9, с. 26—29.
12. Термопласты конструкционного назначения. Под ред. Е.Б. Тростянской. М.: Химия, 1975, 240 с.
13. *Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б.* Выбор пластмасс для изготовления и эксплуатации изделий. Л.: Химия, 1987, 416 с.
14. Конструкционные и термостойкие термопласты. Каталог. Черкассы, НИИТЭХИМ, 1988, 28 с.
15. *Дорошенко Ю.Е., Саморядов А.В., Коршак В.В.* Химия и технология высокомолекулярных соединений. (Итоги науки и техники). М.: ВИНТИ, 1982, т. 17, с. 3—83.
16. *Чернова А.Г., Седых В.М., Луцейкин Г.А., Пинаева Н.К., Некрасова Л.П.* В сб.: Производство и переработка пластмасс и синтетических смол, 1979, № 2, с. 15—17.
17. *Соболева Л.И., Матевосян Ц.М., Чернова А.Г., Пинаева Н.К.* В сб.: Производство и переработка пластмасс и синтетических смол, 1976, № 9, с. 34—36.
18. Патент РФ № 2028337, кл. C08 L 79/08, 1992 г. (опубл. 09.02.1995 г., БИ № 4).
19. Патент РФ № 1771194, кл. C08 G 73/10, 1989 г. (опубл. 27.04.96 г., БИ № 12).
20. Патент РФ 2069670, кл. C08 G 73/10, 1993 г. (опубл. 27.11.1996 г., БИ № 33).
21. *Kalugina E.V., Gumargaliev K.Z., Zaikov G.E.* Thermal Stability of Engineering Heterochain Thermoresistant Polymers. New Concepts in Polymer Science. Boston: Utrecht, 2004, 280 p.
22. *Калугина Е.В., Блюменфельд А.Б., Анненкова Н.Г., Аршава Б.М., Котов Ю.И., Савина М.Е., Пleshкова А.П.* Пластические массы, 1991, № 7, с. 36—38.
23. Патент США № 2944993, кл. 428-268, опубл. 1960 г.
24. Авт. свид. СССР № 660989, кл. C08 L 79/08, 1977 г. (опубл. 05.05.1979 г., БИ № 17).
25. Наполнители для полимерных материалов. Под ред. Г.С. Каца, Д.В. Милевски. М.: Химия, 1981, 736 с.
26. *Анненкова Н.Г., Блюменфельд А.Б., Вавилова Л.А., Пинаева Н.К., Савина М.Е., Чернова А.Г.* В сб.: Поликонденсационные процессы и полимеры. Межвед. тем. сб. научн. тр. Нальчик, 1985, с. 16—24.
27. *Саморядов А.В.* VIII Всес. конф. по старению и стабилизации полимеров. 10—13 октября 1989. Душанбе. Тез. докл. Черноголовка, 1989, с. 81.

28. Блюменфельд А.Б., Калугина Е.В., Анненкова Н.Г., Волков М.А., Савина М.Е. Пластические массы, 1993, № 6, с. 3—6.
29. Саморядов А.В., Похолок Т.В. В кн.: Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений. Под ред. А.А. Герасименко. М.: Машиностроение, 1987, т. 2, с. 222—246 (784 с.)
30. Аскадский А.А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М.: Химия, 1981, 320 с.
31. Blumenfeld A.V., Kalugina E.V., Zaikov G.E. Intern. J. Polymeric Mater., 1999, v. 44, p. 95—105.
32. Калугина Е.В., Новоторцева Т.Н., Андреева М.Б. Пластические массы, 2001, № 6, с. 29—37.
33. Калугина Е.В., Блюменфельд А.Б., Анненкова Н.Г., Волков М.А., Савина М.Е., Рафиева С.Р., Маркова Е.И., Джанибеков Н.Ф. Там же, 1993, № 3, с. 30—32.
34. Калугина Е.В., Блюменфельд А.Б., Новоторцев В.М., Савина М.Е. Там же, 1996, № 2, с. 4—6.
35. Аскадский А.А., Саморядов А.В., Храменков Н.Е., Бычко К.А., Коврига О.В. Высокомолекул. соед., 1991, т. 33, сер. А, № 12, с. 2635—2644.
36. Перепечко И.И., Старцев О.В., Чернов А.Г., Пинаева Н.К. Там же, 1976, т. 18, сер. Б, № 1, с. 49—51.
37. Туйчиев Ш., Кузнецова А.М., Мухаммадиева А.М. Там же, 1987, т. 29, сер. А, № 8, с. 1756—1760.
38. Казарян Л.Г. Азриэль А.Е., Васильев В.А., Анненкова Н.Г., Пинаева Н.К., Чернова А.Г. Там же, 1988, т. 30, сер. А, № 3, с. 644—648.
39. Азриэль А.Е., Гомарева З.И., Казарян Л.Г., Лурье Е.Г., Пинаева Н.К., Чернова А.Г. Там же, 1979, т. 21, сер. А, № 6, с. 1363—1367.
40. Казарян Л.Г. Азриэль А.Е., Васильев В.А. Там же, 1979, т. 21, сер. Б, № 9, с. 644—645.
41. Чернова А.Г., Лебединская М.Л., Пинаева Н.К., Некрасова Л.Н. В сб.: Производство и переработка пластмасс и синтетических смол, 1977, № 7, с. 20—23.
42. Малкин А.Я. В сб.: Реология в переработке полимеров. 1980, с. 3—14.
43. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. Л.: Химия, 1983, 288 с.
44. Саморядов А.В., Тябенкова В.С., Назаров П.А. Композиционные полимерные материалы. Переработка и применение в народном хозяйстве. Тез. докл. научно-техн. конф. 24—26 октября 1990. Ижевск, 1990, с. 76.
45. Баранов В.В., Дрожжин Н.Н. Реология и оптимизация процессов переработки полимерных материалов. Тез. докл. I Всес. научн.-техн. конф. Устинов, 1986, с. 114.
46. Луцейкин Г.А., Джуманбаев Х.Д., Чернова А.Г., Седых В.М., Пинаева Н.К., Воробьев В.Д., Шмелькова В.И. Высокомолекул. соед., 1980, т. 22, сер. Б, № 2, с. 153—156.
47. Аскадский А.А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973, 448 с.
48. Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978, 330 с.
49. Моисеев Ю.В., Саморядов А.В., Похолок Т.В., Архипов Г.В., Фидлер Х.Н., Хачатурова О.А. Количественные характеристики поведения полимерных материалов при действии температуры. Препринт. Черногловка. Институт химической физики АН СССР, 1986, 32 с.
50. Саморядов А.В., Аскадский А.А., Мордвинова С.И. 4th European East-West Conference & Exhibition on Materials and Process. St. Petersburg (Russia). October 17—21, 1993, v. 2, p. 79.
51. Абрамова И.М., Азриэль А.Е., Вавилова Л.А., Ватагина В.А., Зезина Л.А., Зыск К.Ю., Казарян Л.Г., Пинаева Н.К., Савина М.Е., Садэ А.Г., Чернова А.Г. В сб.: Термостойкие материалы. М.: НИИТЭХИМ, 1985, с. 162—167.
52. Саморядов А.В., Архипов Г.В., Якущева С.А. 4th European East-West Conference & Exhibition on Materials and Process. St. Petersburg (Russia). October 17—21, 1993, v. 1, p. 125.
53. Калугина Е.В. Автореферат дисс. ... докт. хим. наук. Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН. М., 2003, 58 с.
54. Аскадский А.А., Мигонене З.Б., Жилюкас П.Ю., Салазкин С.Н., Саморядов А.В., Сергеев В.А. Высокомолекул. соед., 1991, т.33, сер. Б, № 3, с. 188—191.