

DOI: 10.18698/1812-3368-2016-2-103-113

УДК 544.032.76 + 544.032.5

О СВЯЗИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИИМИДОВ

О.И. Романко, В.Н. Шаповал

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация
e-mail: olrom49@yandex.ru

Исследованы структурные превращения в полиимиде в широком интервале температуры. Для изучения фазовых и релаксационных превращений использован комплекс физико-химических методов — термический, термогравиметрический и термомеханический анализ. Рассмотрены особенности возможности проявления превращений в полиимиде разного рода в зависимости от структуры полимера (пленки и волокна). Выявлено одновременное протекание релаксационных процессов и фазовых перестроек полимера. На основе экспериментальных данных были рассчитаны тепловые эффекты процессов доимидизации и изучена их связь с температурами дополнительной обработки в широком интервале температуры.

Ключевые слова: термический анализ, термомеханический анализ, термогравиметрический анализ, фазовый переход, релаксационный процесс, полиимид, полимеры.

ON THE RELATION OF CHEMICAL STRUCTURE AND THERMAL PROPERTIES OF POLYIMIDES

O.I. Romanko, V.N. Shapoval

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation
e-mail: olrom49@yandex.ru

The research explored the structural transformation in polyimides in a wide temperature range. To investigate the phase and relaxation transformations, we employed a combination of physical and chemical methods - thermal, thermogravimetry and thermomechanical analysis. We examined the possibilities of transformation in polyimides of different kinds and its manifestation depending on the structure of polymers (films and fibers). Moreover, we detected simultaneous behaviour of relaxation processes and phase rebuilding of the polymers. Based on the obtained experimental data, we calculated the thermal effects of the processes before imidization and examined their connection with temperatures of additional processing in a wide temperature range.

Keywords: thermal analysis, thermogravimetry analysis, thermomechanical analysis, phase transition, relaxation processes, polyimide, polymers.

Введение. Одна из важных характеристик синтетических полимерных материалов — их поведение при воздействии высоких температур. Особый интерес вызывают классы термореактивных полимеров и их поведение при воздействии высоких температур. Исследование

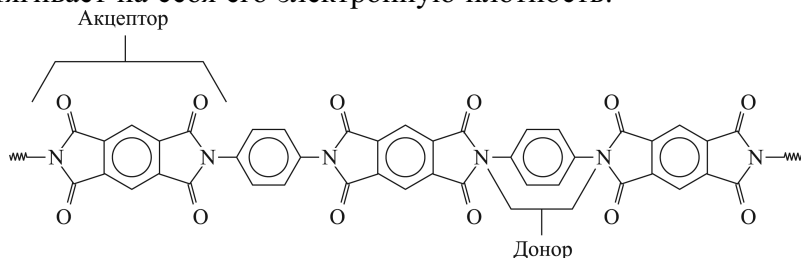
термостойкости высокомолекулярных соединений и закономерностей внутри- и межмолекулярных термохимических реакций, приводящих к получению полимеров с новыми свойствами, имеют как фундаментальное, так и прикладное значение.

Полиимиды (ПИ) являются весьма интересной группой полимеров — очень прочных и удивительно устойчивых к воздействию химических веществ и высокой температуры [1–4]. Их прочность, а также химическая и термическая устойчивость так высоки, что эти материалы зачастую заменяют стекло и металлы, например сталь, во многих промышленных конструкциях. Именно поэтому они используются для изготовления многих изделий (в некоторых частях двигателей, при создании бытовых приборов, посуды для микроволновых печей и упаковки для пищевых продуктов, в производстве печатных плат для электронных приборов, изоляции, для создания защитной одежды, в качестве композиционных материалов и клеящих веществ). Основные физико-механические и электрические характеристики полиимидной пленки ПМ-1 приведены ниже [2–4]:

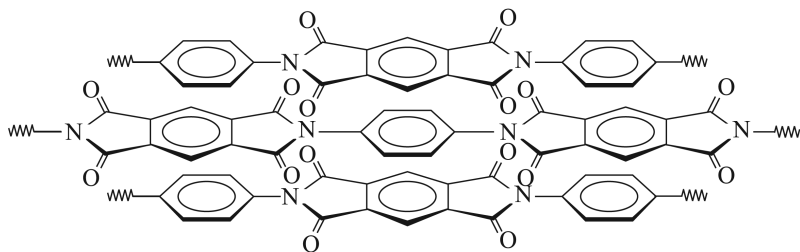
Плотность, г/см ³	1,42
Прочность при разрыве, МПа	150... 180
Модуль упругости при растяжении (25 °С), МПа	30 000
Электрическая прочность, кВ/мм	280
Коэффициент линейного теплового расширения (20... 250 °С), 1/°С ...	2 · 10 ⁻⁵

Реализация ценных свойств ПИ возможна при использовании в процессе получения материалов метода двухстадийной поликонденсации ангидридов или хлорангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов в среде инертных растворителей с образованием на первой стадии полиамидокислоты [1–3]. На второй стадии проводится внутримолекулярная конденсация (так называемый процесс имидизации) путем нагрева материалов или нитей до температуры 250... 280 °С в инертной атмосфере.

Строение гетероциклического ПИ такое, что макромолекулярная цепь содержит большой комплекс с переносом заряда, состоящего из двух типов мономера — донора (Д) и акцептора (А). У донора имеется много электронов, которыми он может поделиться вследствие наличия азотсодержащих групп. Акцептор, содержащий карбонильные группы, оттягивает на себя его электронную плотность:



Следовательно, свойства полиимидов обусловлены сильным межмолекулярным взаимодействием между полимерными цепочками, которые могут складываться как полоски бумаги [5], при этом акцептор и донор смогут соединяться попарно:



Комплекс с переносом заряда срабатывает не только между соседними звеньями полимерной цепочки, но и между различными цепями, он держит цепочки вместе столь прочно, что не позволяет им свободно перемещаться друг относительно друга. Если не происходит движения на молекулярном уровне, то не будет движения в масштабах всего материала.

Задача настоящей работы заключается в исследовании физико-химических характеристик объектов на основе описанной выше ароматической гетероциклической структуры ПИ разного типа (пленки, волокна). Традиционное применение комплекса методов термического анализа для изучения характеристик любых материалов позволило применить его к исследованию поведения ПИ в широком интервале температуры, что и стало целью работы: изучение и анализ экспериментально выявленных процессов, происходящих при изменении температуры, их взаимосвязи со структурой ароматического полиимида.

Объекты и методы исследования. Экспериментальные исследования проводились на пленках и волокнах на основе поли-4-диаминодифенилпиромеллитимида (ПИ-ПМ). Пленку получали нанесением форполимера на стеклянную пластинку с последующей сушкой на воздухе в свободном состоянии. Для выяснения протекающих процессов проводили опыты с нагревом пленки в приборе до температуры 300 °С, охлаждением в приборе до комнатной температуры и повторным нагревом до высоких температур. Волокна ПИ-ПМ были получены во ВНИИПВ “сухим способом”, часть была подвергнута дополнительной термической обработке при различных температурах в течение 10 с с различной степенью вытяжки [6]. Исследования проводились с помощью прибора Дериватограф Q-1500 (фирма МОМ, Венгрия) (навески 100... 200 мг, воздух, скорость нагрева 10 °С/мин), прибора ДТА-500S фирмы Heraeus (навески 25 мг,

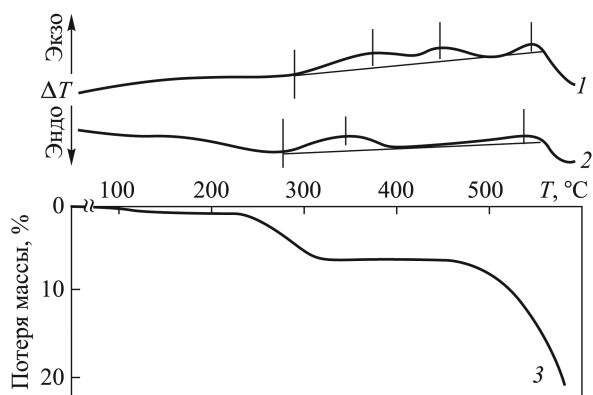


Рис. 1. Кривые ДТА волокон, прошедших только стадию имидизации (1), термически обработанного волокна при температуре волокна 525 °С (2) и ТГА исходного волокна (3)

вакуум, скорость нагрева 2...20 °С/мин). Термомеханические исследования проводили по методике, изложенной в работе [7].

Обсуждение результатов. Методами дифференциального термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) анализа при повышении температуры проведено изучение структурных превращений ПИ, обусловленное изменением взаимного расположения структурных элементов макромолекулы. Кривые ДТА волокон, прошедших только стадию имидизации (кривая 1), термически обработанного волокна при температуре 525 °С (кривая 2) и кривая ТГА исходного волокна (кривая 3) приведены на рис. 1.

На кривой ДТА имеет место факт отсутствия эффекта выделения влаги, характерный для многих полимеров, т.е. прошедший циклизацию полимер не сорбирует влагу, что связано с особенностью структуры макромолекулы полимера, несмотря на вероятное донорно-акцепторное взаимодействие молекул воды (акцептор) и диаминовый компонент (донор). Экзотермический тепловой эффект при температуре 365 °С заметен на кривой 1, это же явление присутствует и на кривой 2.

Согласно данным термогравиметрии, в интервале значений температуры более 250 °С происходит изменение массы полимера (кривая 3, см. рис. 1). Анализ природы проявления этого эффекта с применением масс-спектрометрии показал, что в этом интервале температуры интенсивно выделяется вода в результате доимидизации части звеньев полиамидокислоты, в силу различных причин, не зациклизованных в процессе получения волокон [6]. Эта незавершенность ответственна за подвижность незациклизованных звеньев полиамидокислоты при температуре 120 °С, когда при нагреве “возникает непрерывная сетка бесконечного кластера”, описанная в работе [9], где установлена неоднородность топологической структуры поверхности пленки ПИ-ПМ,

последовательность чередования кристаллических участков и участков, менее упорядоченных.

При дальнейшем нагреве на кривых ДТА проявляются два экзотермических эффекта (с максимумами более 300 и 400 °С), что может охарактеризовать упорядочение (уплотнение и повышение жесткости) структуры полимера. При этом в таком интервале значений температуры отсутствует изменение массы образца. На кривой ДТА термовытянутого образца ПИ-ПМ (кривая 2, см. рис. 1) остается лишь экзотермический эффект при температуре 300 °С. Вероятно, это связано с тем, что малое время пребывания волокна в зоне термовытягивания при температуре 525 °С не совсем обеспечивает завершения процесса имидизации.

Ориентированное состояние ПИ-ПМ ограничивает проявление сложного комплекса физических и химических превращений, которые возможны в аморфном полимере (пленке). Кривые ДТА ПИ-ПМ свежеполученной и высушенной в свободном состоянии пленки (кривая 1), нагретой и выдержанной в течение 1 ч при температуре 300 °С (кривая 2), охлажденной в приборе и вновь нагретой до температуры 600 °С (кривая 3) представлены на рис. 2.

Кроме отмеченного для волокон эффекта доимидизации, можно выделить перегиб кривой ДТА в интервале значений температуры 120...140 °С, не связанный со стеклованием. То же самое заметно и на кривой ДТА предварительно нагретой пленки. Можно предположить, что здесь проявляется подвижность незациклизованных звеньев полиамидокислоты, которая рассмотрена в литературе на основании анализа данных ИК-спектроскопии [10]. Процесс β -релаксации у ПИ проявляется в очень большом диапазоне значений температуры, что свидетельствует о широком распределении времени релаксации и сложной природе процесса. В ПИ β -релаксация имеет не “примесное” происхождение, а обусловлена особенностями химического строения собственно макромолекулярных цепей, которую можно

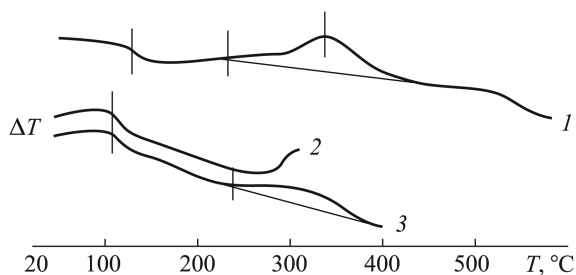


Рис. 2. Кривые ДТА ПИ-ПМ свежеполученной и высушенной в свободном состоянии пленки (1), нагретой и выдержанной в течение 1 ч при температуре 300 °С (2), охлажденной в приборе и вновь нагретой до температуры 600 °С (3)

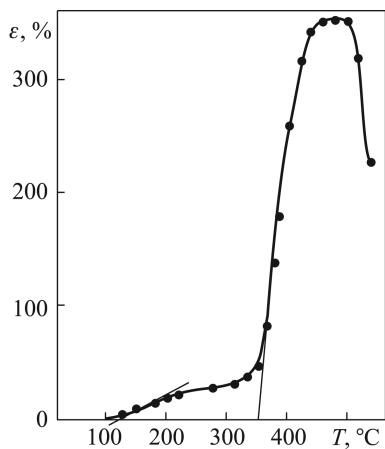


Рис. 3. Зависимость удлинения пленки от температуры

связать с описанной в литературе колебательной подвижностью ароматических и бензимидазольных циклов [10]. К настоящему времени у всех ароматических ПИ твердо установлено существование трех основных релаксационных переходов: высокотемпературного (α); среднетемпературного (β); низкотемпературного (γ) [11].

Дополнительное изучение пленки ПИ термомеханическим методом (рис. 3) показало, что при температуре 140 °C фиксируется процесс β -релаксации, а стеклование (α -подвижность) возможно при температуре 340 °C, где наблюдается значительный рост удлинения ϵ пленки после достижения температуры 300 °C в результате проявления подвижности сегментов макромолекулы ПИ-ПМ. Экзотермические эффекты с максимумами при значениях 435 и 530 °C не сопровождаются потерей массы образцов. Эти эффекты более ярки для неориентированных пленок и волокон, не прошедших стадию термической вытяжки. Резкое снижение удлинения при температуре более 500 °C (а также визуально отмечаемое почернение объекта исследования — нити или пленки) обусловлено термической или термоокислительной деструкцией полимера. Это явление происходит при нагреве волокон и пленок до температуры более 500 °C при ДТА-исследованиях (см. рис. 1 и рис. 2).

Эксперимент позволяет проследить за изменением упорядоченности структуры полимера, прошедшего термическую вытяжку в процессе формирования волокон. На кривых ДТА волокон, термически вытянутых при различных значениях температуры, первый эффект исчезает, а второй теряет интенсивность (см. рис. 2). Поскольку их протекание не сопровождается химическими реакциями, природу их появления можно отнести к структурным превращениям, о которых было упомянуто ранее [12]. Возможно, в интервале значений температуры 400...500 °C полимер, проявляющий по данным ТМА (см. рис. 3) в том же интервале температуры значительное удлинение, способен к так называемому самоудлинению в результате перехода в мезофазное состояние [13]. В пользу этого аргумента свидетельствуют факты отсутствия экзотермических тепловых эффектов на кривых ДТА термически вытянутых полимеров, уже находящихся в упорядоченном состоянии.

Проявляющийся выше температуры стеклования полимера экзотермический эффект с максимумом процесса при температуре 530 °C,

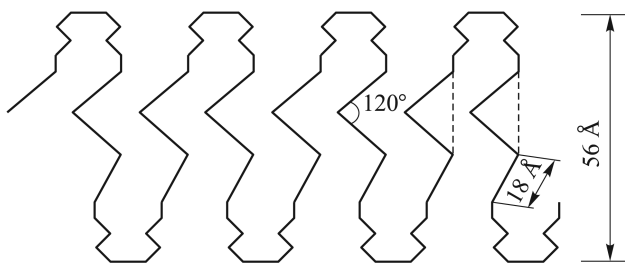


Рис. 4. Структура кристаллической решетки ПИ

возможно, отвечает за процесс кристаллизации ПИ, возникающий для термически вытянутых волокон, хотя его проявление менее выражено. Исследование влияния ориентации на механические характеристики и надмолекулярную структуру ПИ ароматической природы показало, что процесс имидизации сопровождается “самоориентацией” макромолекул [14]. Возможной причиной могут быть различия в деформируемости кристаллической решетки и всего образца [5, 15]. Согласно литературным данным, оси макромолекул могут быть перпендикулярны плоскости ламели длиной 56 \AA (рис. 4). По ее толщине укладывается три пиромеллитимидных повторяющихся звена длиной 18 \AA . Каждое четвертое звено нециклизовано и образует складку, позволяющую следующим трем имидным звеньям расположиться параллельно предыдущим. Складка не может быть образована из зациклизованных звеньев. Чередование кристаллических и менее упорядоченных участков строго периодическое. Длину большого (среднюю сумму длин кристаллического и разупорядоченного участков) периода оценивают как $150 \dots 230 \text{ \AA}$. Учитывая эти соображения, можно предположить, что у ПИ-ПМ, как и у любого полимера, макромолекулы укладываются в решетку предпочтительно с более вытянутыми конформациями, допустимыми для изолированных цепей (стержневидные конформации либо обусловленные стерическими условиями для шарниров). Если примыкающие к ним циклы могут располагаться в одной плоскости, то в решетке возможна реализация плоской конформации типа коленчатого вала или зигзага с неравными отрезками. Если вследствие стерических препятствий плоскости циклов у шарниров не могут совпадать, то скелет цепи в решетке представляет собой сильно вытянутую спираль. Таким образом, способность полимера кристаллизоваться может определяться симметрией вытянутых конформаций, что и обусловило проявление подвижности надмолекулярной структуры разного типа макромолекул, и, следовательно, сложный набор тепловых эффектов, сопровождающих перестройки структуры ПИ-ПМ.

По экспериментальным данным термического анализа полимеров были определены максимумы процессов доимидизации и рассчитаны

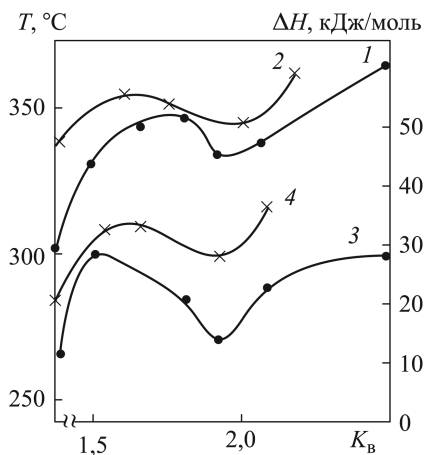


Рис. 5. Зависимость тепловых эффектов (1, 2) и максимумов протекания теплового эффекта T (3, 4) от степени вытяжки K_v для двух значений температуры дополнительной обработки (450 и 525 $^{\circ}\text{C}$)

их тепловые эффекты [16]. Зависимость тепловых эффектов (кривые 1 и 2) и максимумов протекания теплового эффекта T (кривые 3 и 4) от степени вытяжки K_v для двух значений температуры дополнительной обработки (450 и 525 $^{\circ}\text{C}$) представлена на рис. 5.

Заслуживает внимания немонотонный характер этой зависимости: в первой области с увеличением степени вытяжки до 1,5 наблюдается как повышение температуры максимумов имидизации, так и возрастание теплового эффекта реакции. Возможно, это связано с происходящими при ДТА-исследованиях явлениями, когда происходит уплотнение структуры полимера вследствие увеличения числа доноров и акцепторов, уменьшения подвижности его макромолекул, что иллюстрируют макромолекулярные цепи, приведенные выше. Для достижения более высокой подвижности цепей полимера необходима более высокая температура, которая определяется кинетикой образования полиимидных циклов и завершённостью процесса имидизации. Снижение температуры максимума процесса при степенях вытяжки 1,6 и 1,9 свидетельствует о перестройке структуры полимера в предкристаллизационном периоде. Появление подвижности перед последующей кристаллизацией приводит к некоторой разориентации системы, что характеризуется снижением прочности волокон по сравнению с менее вытянутыми образцами, о чем отмечено в работе [4]. Вытягивание волокон в 2 и 2,5 раза стимулирует возможности формирования кристаллической структуры. Это предположение согласуется с описанным явлением повышения прочности [15], а также с повышением температуры, при которой возможно образование новых имидных циклов и упрочнение макромолекулы полимера.

Выводы. Комплексом физико-химических методов (ДТА, ТГА и ТМА) изучено поведение ароматического ПИ-ПМ в широком интервале значений температуры. Выявлено одновременное протекание разнообразных релаксационных процессов в том же диапазоне температуры, где происходят физические превращения структуры полиимида. Сделаны предположения о согласовании фазовых превращений

ПИ-ПМ с протекающими процессами химических реакций и структурными перестройками в макромолекулах полимера при изменении температуры. Рассчитаны значения тепловых эффектов процессов доимидизации, их максимумов и обсуждена их связь со степенью вытяжки при двух значениях температуры дополнительной термической обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Производство изделий из полимерных материалов*. СПб: Профессия, 2004. 460 с.
2. *Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры*. М.: Мир, 1984. 1056 с.
3. *Бесслов М.И., Коттон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А.* Полиимиды — класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 328 с.
4. *Мусина Т.К., Волохина А.В., Щетинин А.М., Оприц З.Г.* Полиимидные и арамидные волокна и нити со специальными свойствами // В мире оборудования. 2010. № 2. С. 4–8.
5. *Hodgkin J.H., Dao B.N.* Thermal conversion of hydroxy-containing polyimides to polybenzoxazoles. Does this reaction really occur? // D Eur. Polym. J. 2009. Vol. 45. No. 11. P. 3051–3092.
6. *Термическая деструкция ароматических термостойких нитей в среде воздуха и азота / К.Е. Перепёлкин, О.Б. Маланьина, М.О. Басок, Р.А. Макарова, З.Г. Оприц // Химические волокна. 2005. № 3. С. 36–38.*
7. *Деформационные свойства волокон в условиях высоких температур / А.Т. Калашник, Л.К. Кузнецова, А.В. Волохина, С.П. Папков, А.С. Семёнова // Химические волокна. 1977. № 4. С. 51–56.*
8. *Ионов А.Н., Попов Е.О., Светличный В.М., Пашкевич А.А.* Влияние тонкого полимерного покрытия на автоэмиссионные свойства плоских металлических катодов // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 13. С. 77–82.
9. *Исследование структуры поверхности пленок частично кристаллического полиимида / Т.Е. Суханова, М.Э. Вылегжанина, Д.В. Новиков, А.А. Кутин, В.М. Светличный, А.Л. Диденко, В.В. Кудрявцев, В.А. Закревский, А.Н. Ионов // Высокомолекулярные соединения. 2008. Т. 50. № 3. С. 467–478.*
10. *Изучение механизма термохимической реакции полиимидов с гидроксильными группами методами колебательной спектроскопии и квантовой химии / О.Ю. Русакова, Ю.В. Костина, А.С. Родионов, Г.Н. Бондаренко, А.Ю. Алентьев, Т.К. Мелешко, Н.В. Кукаркина, А.В. Якиманский // Высокомолекулярные соединения. 2011. Т. 53А. № 9. С. 1542–1551.*
11. *Луццейкин Г.А., Щетинин А.М., Френкель Г.Г.* Диэлектрическая релаксация в гетероциклических ароматических полиазидах // Высокомолекулярные соединения. 2004. Т. 46. № 7. С. 1230–1320.
12. *Егоров Е.А., Жиженков В.В.* Рептационное перемещение распрямленных макромолекул в высокоорганизованных полимерных системах // Высокомолекулярные соединения. 2003. Т. 46. № 11. С. 1965–1969.
13. *Папков С.П., Куличихин В.Г.* Жидкокристаллическое состояние. М.: Химия, 1977. 240 с.
14. *Кинетика процесса самоориентации жесткоцепного полиимида / В.Е. Смирнова, В.И. Алёшин, Н.А. Долотова, Л.А. Лайус, В.П. Склизкова, Н.Д. Кожурникова // Высокомолекулярные соединения. 2004. Т. 46Б. № 4. С. 720–724.*
15. *Смирнова В.Е., Гофман И.В., Лаврентьев В.К., Склизкова В.П.* Влияние плоскостной молекулярной ориентации на механические свойства пленок жесткоцепного полиимида // Высокомолекулярные соединения. 2007. Т. 49. № 10. С. 1810–1816.

16. Романко О.И. Фазовые и релаксационные переходы в гибко- и полужесткоцепных полимерах // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 1999. № 2. С. 103–113.

REFERENCES

- [1] Proizvodstvo izdeliy iz polimernykh materialov [Manufacturing Products of Polymeric Materials]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2004. 460 p.
- [2] Buhler K.-U. Spezialplaste. Leipzig, Akademie-Verlag – Berlin, 1978.
- [3] Bessonov M.I., Kotton M.M., Kudryavtsev V.V., Layus L.A. Poliimidy — klass termostoykikh polimerov [Polyimides Are a Class of Heat-Resistant Polymers]. Leningrad, Nauka Publ., 1983. 328 p.
- [4] Musina T.K., Volokhina A.V., Shchetinin A.M., Oprits Z.G. Polyimide and Aramid Fibers and Filaments with Special Properties. *V mire oborudovaniya* [Equipment for Garment & Textiles], 2010, no. 2, pp. 4–8 (in Russ.).
- [5] Hodgkin J.H., Dao B.N. Thermal conversion of hydroxy-contamingpolyimias to polybenzoxazoles. Does this reaction really occur? *D Eur. Polym. J.*, 2009, vol. 45, no. 11, pp. 3051–3092.
- [6] Perepelkin K.E., Malan'ina O.B., Basok M.O., Makarova R.A., Oprits Z.G. Thermal Destruction of Aromatic Heat-Resistant Filaments in Air and Nitrogen. *Khimicheskie volokna* [Chemical Fibers], 2005, no. 3, pp. 36–38 (in Russ.).
- [7] Kalashnik A.T., Kuznetsova L.K., Volokhina A.V., Papkov S.P., Semenova A.S. Deformation Properties of Fibers at High Temperatures. *Khimicheskie volokna* [Chemical Fibers], 1977, no. 4, pp. 51–56 (in Russ.).
- [8] Ionov A.N., Popov E.O., Svetlichnyy V.M., Pashkevich A.A. Effect of Thin Polymer Coating on the Field Emission Properties of the Planar Metal Cathodes. *Pisma v JTF* [Applied Physics Letters], 2004, vol. 30, iss. 13, pp. 77–82 (in Russ.).
- [9] Sukhanova T.E., Vylegzhanina M.E., Novikov D.V., Kutin A.A., Svetlichnyy V.M., Didenko A.L., Kudryavtsev V.V., Zakrevskiy V.A., Ionov A.N. Surface Structure of Semicrystalline Polyimide Films. *Polymer Science, Series A. Polymer Physics*, 2008, vol. 50, no. 3, pp. 299–308. DOI: 10.1134/S0965545X08030085
- [10] Rusakova O.Yu., Kostina Yu.V., Rodionov A.C., Bondarenko G.N., Alent'ev A.Yu., Meleshko T.K., Kukarkina N.V., Yakimanskiy A.B. Study of the Mechanism of the Thermochemical Reaction of Polyimides with Hydroxyl Groups via Vibrational-Spectroscopy and Quantum-Chemistry Methods. *Polymer Science, Series A. Polymer Physics*, 2011, vol. 53, no. 9, pp. 791–799. DOI: 10.1134/S0965545X11080074
- [11] Lushcheykin G.A., Shchetinin A.M., Frenkel' G.G. Dielectric Relaxation in a Heterocyclic Aromatic Polyamide. *Polymer Science, Series B. Polymer Chemistry*, 2004, vol. 46, no. 7–8, pp. 191–194.
- [12] Egorov E.A., Zhizhenkov V.V. Reptation Movements of Extended Macromolecules in Highly Oriented Liquid-Crystalline Polymers. *Polymer Science, Series B. Polymer Chemistry*, 2004, vol. 46, no. 11–12, pp. 334–337.
- [13] Papkov S.P., Kulichikhin V.G. Zhidkokristallichesкое sostoyanie [Liquid-Crystal State]. Moscow, Khimiya Publ., 1977. 240 p.
- [14] Smirnova V.E., Aleshin V.I., Dolotova N.A., Layus L.A., Sklizkova V.P., Kozhurnikova N.D. Kinetics of Self-Orientation of Rigid-Chain Polyimides. *Polymer Science, Series B. Polymer Chemistry*, 2004, vol. 46, no. 4, pp. 94–97.
- [15] Smirnova V.E., Gofman I.V., Lavrent'ev V.K., Sklizkova V.P. The Effect of Planar Molecular Orientation on the Mechanical Properties of Rigid-Chain Polyimide Films. *Polymer Science, Series A. Polymer Physics*, 2007, vol. 49, no. 10, pp. 1114–1119.

[16] Romanko O.I. Phase and relaxation transitions in polymers with flexible and semirigid chains. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 1999, no. 2, pp. 103–113 (in Russ.).

Статья поступила в редакцию 17.06.2015

Романко Ольга Ильинична — канд. хим. наук, доцент кафедры “Химия” МГТУ им. Н.Э.Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5).

Romanko O.I. — Cand. Sci. (Chem.), Assoc. Professor of Chemistry Department, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation).

Шаповал Валентин Николаевич — канд. техн. наук, доцент кафедры “Химия” МГТУ им. Н.Э.Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5).

Shapoval V.N. — Cand. Sci. (Eng.), Assoc. Professsor of Chemistry Department, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Романко О.И., Шаповал В.Н. О связи химического строения и термических свойств полиимидов // Вестник МГТУ им. Н.Э.Баумана. Сер. Естественные науки. 2016. № 2. С. 103–113. DOI: 10.18698/1812-3368-2016-2-103-113

Please cite this article in English as:

Romanko O.I., Shapoval V.N. On the relation of chemical structure and thermal properties of polyimides. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Baumana, Estestv. Nauki* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Nat. Sci.], 2016, no. 2, pp. 103–113. DOI: 10.18698/1812-3368-2016-2-103-113