

# Модификация свойств полиимидных материалов дисперсными наполнителями

## Modification of properties of polyimide materials by dispersed fillers

Е.К. БОРОДИН<sup>1</sup>, Н.М. ЧАЛАЯ<sup>1</sup>, И.Н. ЦАПЕНКО<sup>2</sup>, З.З. КАРАКАШЬЯН<sup>2</sup>, В.В. ШУТОВ<sup>1</sup>

E.K. BORODIN<sup>1</sup>, N.M. CHALAYA<sup>1</sup>, I.N. TSAPENKO<sup>2</sup>, Z.Z. KARAKASHYAN<sup>2</sup>, V.V. SHUTOV<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>2</sup> Акционерное общество «Межотраслевой институт переработки пластмасс НПО «Пластик», Москва, Россия

<sup>1</sup> Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

<sup>2</sup> Joint Stock Company "Interindustry Institute of Plastics Processing – NPO "Plastic", Moscow, Russia

tschalaya@yandex.ru

В работе приведены результаты исследования влияния наполнителей на свойства полиимидных пленочных материалов. Исследованы физико-механические и эксплуатационные свойства модифицированного композиционного материала: прочность, относительное удлинение при разрыве и короностойкость. Изучена морфология поверхности пленок из модифицированного полиимида. В качестве модификаторов исследуемых материалов использовались аэросил, каолин и кремнезём в разной концентрации, а также раствор кремнезёма.

**Ключевые слова:** полиимидные материалы, пленки, каолин, аэросил, кремнезём, прочность, короностойкость, морфология поверхности

This paper presents the results of a study of the effect of fillers on the properties of polyimide film materials. The physical, mechanical and operational properties of the modified composite material were investigated: strength, elongation at break and corona resistance. The morphology of the surface of modified polyamide films has been studied. fumed silica, kaolin and silica in different concentrations, as well as silica solution were used as modifiers of the studied materials.

**Keywords:** polyimide materials, films, kaolin, fumed silica, silica, strength, corrosion resistance, surface morphology

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-31-33

### Введение

Полиимиды, благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая термическая стабильность, химическая и радиационная устойчивость и диэлектрические характеристики (удельное объемное сопротивление  $\sim 10^{15}$  Ом·м, электрическая прочность  $\sim 300$  МВ/м, относительная диэлектрическая проницаемость 2,5–3,5), находят широкое применение в электронике, авиационной, космической и нефтедобывающей промышленности [1].

Однако, несмотря на превосходные качества существующих полиимидных материалов, может наблюдаться снижение их прочности при воздействии коронного разряда, что является значительным ограничением для их использования в условиях высоких напряжений.

Есть несколько способов повышения эксплуатационных свойств полиимидов: введение «шарнирных» групп в мономерные звенья, замена ароматических аминных компонентов на алифатические, создание карбовых полимеров для увеличения растворимости полиимидов, применение принципа разноразности. Но улучшение технологических свойств часто сопряжено с понижением температуры эксплуатации полиимидов [2, 3].

Существует множество добавок, которые могут повысить различные характеристики полиимидов и других полимеров с имидными циклами. Введением талька и слюды можно увеличить теплостойкость; сажи и дискретных углеродных волокон – радиационную стойкость; поликарбоната и стеклоткани – прочностные характеристики [4].

В данной работе приведены результаты разработки и исследования композиционных материалов на основе полиимидов, модифицированных различными наполнителями, повышающими их короностойкость.

### Экспериментальная часть

Наличие пор или газовых включений между металлическим электродом и диэлектриком, а также между слоями диэлектрических пленок, может приводить к возникновению частичных разрядов (ЧР). Известно [5], что существенными факторами, определяющими эрозию пленок под действием ЧР, являются бомбардировка

их поверхности заряженными частицами газовой плазмы и химическое взаимодействие с продуктами, образующимися в разряде.

Существует три основных механизма возникновения эрозии полимерных пленок: цепная реакция радикалов, образующихся в результате столкновения электронов и ионов; в результате окисления, вызванного озоном, генерируемым коронным разрядом; как следствие термической деструкции, вызванной джоулевым теплом [5].

Накопление тепла на поверхности пленки (по меньшей мере, на одном поверхностном слое пленки) можно ограничить путем повышения теплопроводности материала с помощью введения обладающего высокой теплопроводностью неорганического соединения в лак, из которого получают пленку. Благодаря обеспечению интенсивного теплоотвода с поверхности пленки можно не только предотвратить термическое разрушение, но и замедлить развитие радикальной цепной реакции, а также уменьшить деструкцию полимера, происходящую в результате окисления. Для этого используют оксиды, нитриды, карбиды, силициды металлов, а также соединения кремния. Принципиально важно, чтобы частицы были равномерно распределены по толщине пленки, как показано на рис. 1. Равномерное распределение частиц будет значительно увеличивать короностойкость материала [6–8].

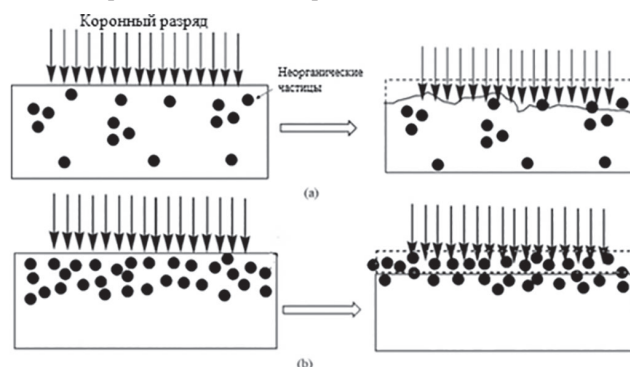


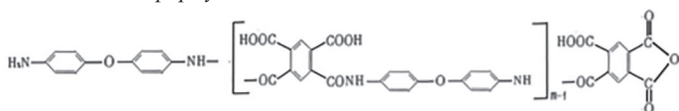
Рис. 1. Принципиальная схема процесса повреждения наполненной пленки коронным разрядом: а – неравномерное распределение частиц в пленке, б – равномерное распределение частиц в пленке.

В случае диспергирования наполнителя в полиимидном материале из-за сложности смены видов наполнителя в процессе производства пленки стоимость продукта увеличивается. Необходимо остановить производственный процесс и промыть все оборудование, прежде чем перейти на новый наполнитель.

Процесс начинается с синтеза лака, являющегося предшественником полиимида, путем подачи сырья для лака в реактор. Синтезированный лак подается в промежуточный резервуар для лака, затем следует этап смешивания лака с отвердителем и наполнителем в смесителе. Поскольку после синтеза и полимеризации лака необходимо выполнить длительные этапы процесса отливки пленки, то при каждом изменении типа добавляемого наполнителя возникают огромные технологические потери из-за промывки оборудования. Это приводит к увеличению стоимости производимой пленки [6, 8].

В качестве связующего в работе использовали полиамидокислотный лак марки АД-9103 (производство МИПП НПО «Пластик» по ТУ 6-19-283-85). Лак представляет собой раствор полиамидокислоты в диметилформамиде.

*Химическая формула лака:*



В качестве модифицирующих наполнителей использовали аэросил, каолин и раствор коллоидного кремнезема в N,N-диметилацетамиде.

Аэросил производства НПП ООО «Экокремний» по ТУ 2168-002-14344269-09. Средний размер частиц аэросила 6–9 нм, удельная поверхность 350 м<sup>2</sup>/г, пикнометрическая плотность 2,4 г/см<sup>3</sup>.

Каолин производства ЗАО «Ронгалит» по ТУ 5729-016-48174985–2003. Средний размер частиц каолина в пределах 1–10 мкм, удельная поверхность 6–24 м<sup>2</sup>/г, пикнометрическая плотность около 2,6 г/см<sup>3</sup>.

Коллоидный диоксид кремния представляет собой суспензию мелких аморфных, непористых и обычно сферических частиц диоксида кремния в жидкой фазе. Свойства регламентируются ГОСТ 9428–73. Плотность частиц коллоидного диоксида кремния составляет от 2,1 до 2,3 г/см<sup>3</sup>. Большинство коллоидных кремнезёмов представляют собой монодисперсные суспензии с размером частиц от 30 до 100 нм в диаметре.

Для получения опытных образцов сначала получали смеси лака ПАК с наполнителями с использованием ультразвукового диспергатора. Вводили наполнители от 2 до 7,4% по объему в пересчете на сухую массу лака. Затем пленки получали методом полива наполненного лака на стекло и последующей термической обработкой. Нагрев проводили последовательно: сначала стекла нагревали до 150°С, а затем до 300°С. Когда температура достигает 300°С, происходит процесс имидизации ПАК пленки. Получали пленки толщиной около 40 мкм.

Данные исследования проводили для определения физико-механических свойств полиимидных пленок, модифицированных аэросилом, каолином и кремнезёмом. В качестве физико-механических свойств исследовались прочностные и деформационные свойства материалов. Определение прочности пленочного материала при растяжении проводили в соответствии с ГОСТ 14236–81. Для испытания применяли образцы в форме прямоугольника шириной от 10 до 25 мм и длиной 150 мм, скорость перемещения зажима составляла 10 мм/мин.

На рис. 2 и 3 представлены зависимости физико-механических свойств от объемной доли наполнителя.

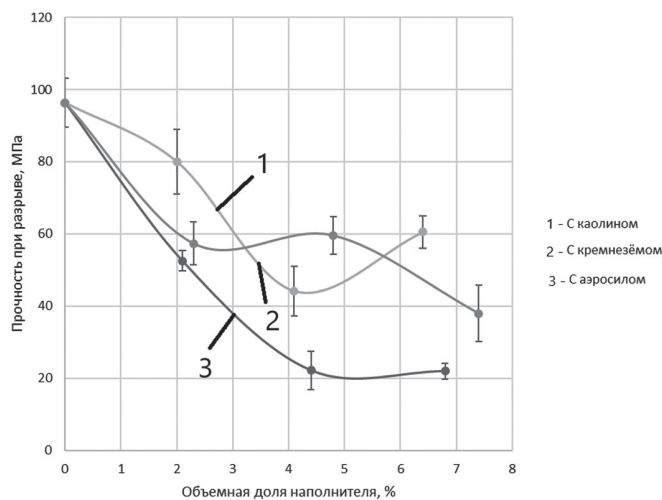
Как видно из рисунков, при увеличении концентрации наполнителя относительное удлинение и прочность при разрыве уменьшаются при использовании всех наполнителей. При этом каолин и кремнезём в меньшей степени ухудшают физико-механические свойства пленок. При повышении концентрации наполнителей у пленок с соединениями кремния прочность при разрыве выше, чем у остальных пленок, но при этом относительное удлинение при разрыве ниже, чем у пленок, наполненных каолином.

Для исследований морфологии поверхности пленок методом оптической микроскопии был использован оптико-цифровой микроскоп Olympus DSX 1000 от Olympus Corporation (Япония).

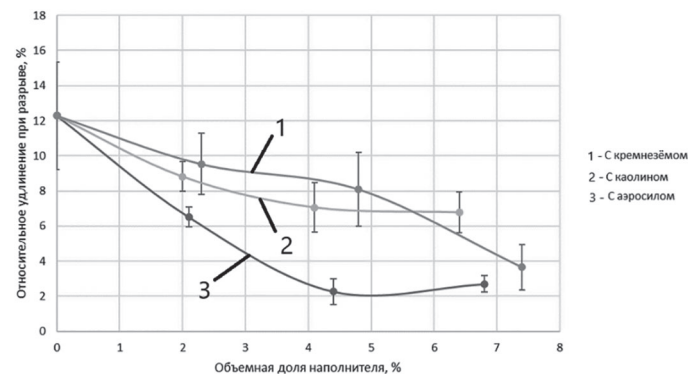
Съемку проводили в отраженном свете, используя метод светлого поля. Угол освещения составлял 90°.

**Таблица 1. Результаты исследования физико-механических свойств наполненных полиимидных пленок.**

Состав пленки	Объемная доля наполнителя, %	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
Чистая полиимидная пленка	0	96,32 ± 6,82	12,29 ± 3,06
Полиимидная пленка с аэросилом	2,1	52,5 ± 2,8	6,52 ± 0,55
	4,4	22,25 ± 5,31	2,27 ± 0,73
	6,8	22,01 ± 2,18	2,694 ± 0,47
Полиимидная пленка с каолином	2	79,98 ± 9,01	8,82 ± 0,85
	4,1	44,22 ± 6,87	7,06 ± 1,41
	6,4	60,53 ± 4,43	6,78 ± 1,16
Полиимидная пленка с кремнезёмом	2,3	57,32 ± 5,99	9,53 ± 1,75
	4,8	59,56 ± 5,26	8,09 ± 2,11
	7,4	37,99 ± 7,88	3,65 ± 1,3



**Рис. 2. Зависимость прочности при разрыве пленок от объемной доли наполнителя.**



**Рис. 3. Зависимость относительного удлинения при разрыве пленок от объемной доли наполнителя.**

На рис. 4 представлены фотографии морфологической структуры поверхности полиимидной пленки с аэросилом.

При рассмотрении морфологии пленок, наполненных аэросилом, наблюдается агломерация частиц. Размеры агломератов изменяются в интервале от 20 до 70 мкм, причем с увеличением концентрации наполнителя получаются агломераты большего размера. Этим можно объяснить ухудшение физико-механических свойств пленок.

У пленок, наполненных каолином (рис. 5), мы можем наблюдать изменение размера частиц в интервале от 50 до 85 мкм. С увеличением доли наполнителя образуются все более крупные агломераты, что, в свою очередь, влияет на физико-механические свойства.

Мы наблюдаем похожий эффект у пленок, наполненных каолином и аэросилом. По сути, образуются более крупные частицы, из-за чего при нагрузках на растяжение работают не столько химические связи полиимида как матрицы, сколько адгезия между

наполнителем и полиимидом. Это может происходить из-за различных факторов. Возможно, из-за низкой вязкости лака частицы в нем перемещались свободно и, сталкиваясь друг с другом, слипались из-за слабого взаимодействия полимер – наполнитель; форма частиц также может влиять на их агломерацию. Вероятно, стабилизация суспензии неорганического наполнителя в лаке ПАК могла бы значительно уменьшить агломерацию частиц.

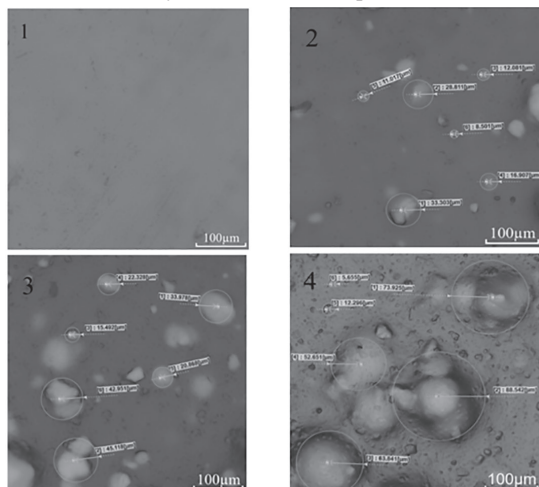


Рис. 4. Морфология структуры поверхности полиимидной пленки с аэросилом: 1 – не наполненная; 2 – 2,1 об.% аэросила; 3 – 4,4 об.% аэросила; 4 – 6,8 об.% аэросила.

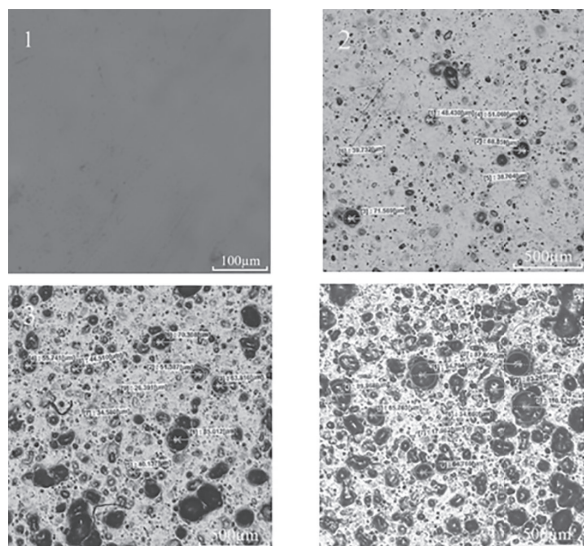


Рис. 5. Морфология структуры поверхности полиимидной пленки с каолином: 1 – не наполненная; 2 – 2 об.% каолина; 3 – 4,1 об.% каолина; 4 – 6,4 об.% каолина.

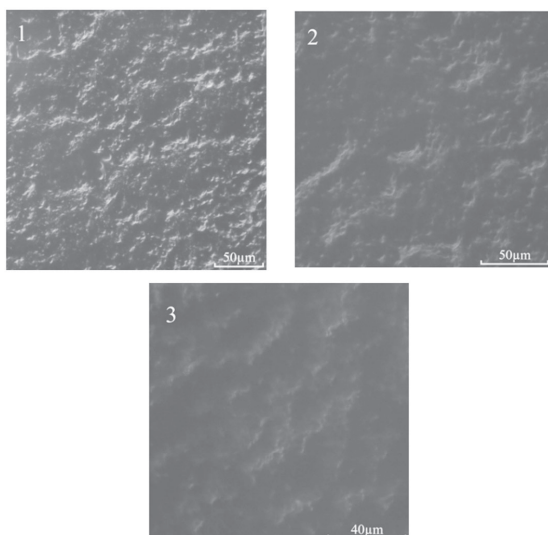


Рис. 6. Морфология структуры поверхности полиимидной пленки с кремнезёмом: 1 – 2,3 об.% кремнезёма; 2 – 4,8 об.% кремнезёма; 3 – 7,4 об.% кремнезёма).

При рассмотрении морфологии поверхности плёнок, наполненных кремнезёмом, через оптико-цифровой микроскоп не удается определить размер частиц кремнезёма (рис. 5), который, очевидно, меньше микрона, что позволяет предположить, что мы имеем дело с наноразмерными частицами.

Короностойкость модифицированных плёнок испытывали при температуре воздуха 25°C и влажности воздуха 15% в соответствии с ГОСТ 27427–87. Использовали 9 электродов, эксперимент заканчивался при пробое всех точек соприкосновения электродов с плёнкой. Испытывали пленки при частоте 50 Гц и напряженности электрического поля 50 кВ/мм. Предварительно измеряли толщину пленки не менее чем в пяти точках, распределенных по всей поверхности отрезка пленки. Из полученных значений вычисляли среднее арифметическое значение толщины.

Для сравнения испытывали образцы ненаполненных плёнок. Их короностойкость составила 3 ч 15 мин.

В результате экспериментов выявлено, что при введении каолина от 2 до 7 об.% образец не выдерживает испытаний. Теплопроводность полиимидной пленки без наполнителя составляет 0,17 Вт/(м·К), тогда как у каолина – 0,575 Вт/(м·К). Видно, что из-за образования агломератов образуются пространства, где частицы отсутствуют, из-за чего тепло отводится куда менее эффективно. Это может привести к деградации и, следовательно, уменьшению короностойкости.

При введении 2 об.% аэросила наблюдается небольшое повышение короностойкости, до 3 ч 42 мин.

Введение кремнезёма до 7 об.% привело к увеличению короностойкости полиимидной плёнки до 36 ч.

#### Заключение

Выявлено, что введение коллоидного кремнезёма существенно увеличивает короностойкость, благодаря наличию равномерно распределённых частиц размером 1–3 мкм. Коронный разряд приводит к возникновению ионов кислорода. Ионы кислорода, в свою очередь, могут приводить к деградации плёнок, однако при столкновении этих ионов с частицами SiO<sub>2</sub> реакции не происходит [4], что, вероятно, способствует увеличению короностойкости.

При анализе морфологии поверхности плёнок, наполненных аэросилом и каолином, мы можем наблюдать агломерацию частиц. Причем с увеличением концентрации наполнителя образуются агломераты большего размера, из-за этого ухудшаются эксплуатационные свойства.

Достаточно перспективна возможность усовершенствования стабилизации суспензии, в котором диспергированы частицы наполнителя, с целью снижения агломерации этих частиц. Это может оказать значительное влияние на улучшение свойств получаемых плёнок.

#### Литература

1. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 328 с.
2. Крамарев Д.В., Композиционные материалы на основе термопластичного полиимиды и полиарамидной ткани: дис. ... канд. тех. наук: 05.17.06. Москва. 2018. 139 с.
3. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия. 2006. 624 с.
4. Галичин Н.А. Влияние барьерного разряда на электрофизические свойства полиимидных плёнок: автореферат дис. ... канд. тех. наук: 05.09.02. СПб. 2008. 16 с.
5. Patent EP 0760282 B1 A film with higher resistance to corona, as well as an insulated electric wire, coil and motor, the use of this film as an insulating material. Nishida Keigo, Onari Yoshida. Declared 05.03.1997. Published 20.07.2005.
6. Corona-resistance polyimide film and manufacturing method thereof. CN №102161828 A. Application filed by TIANJIN TIANYUAN ELECTRONIC MATERIAL CO Ltd. Publication of CN102161828B 2014-07-09.
7. Lang F. et al. Preparation and properties of ODPA-ODA-SDA polyimide film and its application in corona resistance // Progress in Organic Coatings. 2022. Т. 166. С. 106777.
8. Corona-resistant polyimide film and process for preparing same. № CN 102732032 A. Zhou Tianxing, Zhou Bingjia. Priority to CN201210242123.7A. 2012-07-13. Publication of CN102732032B. 2014-07-23.