

**Исследование процессов модификации полиимидных систем,
предназначенных для создания композиционных многослойных материалов**
**Investigation of the processes of modification of polyimide systems
required to create composite multilayer materials**

A.S. ЕГОРОВ¹, Н.М. ЧАЛАЯ², Д.В. КРАМАРЕВ², В.С. ОСИПЧИК³, В.Н. ИВАШКИНА³

A.S. YEGOROV¹, N.M. CHALAYA², D.V. KRAMAREV², V.S. OSIPCHIK³, V.N. IVASHKINA³

¹ НИЦ «Курчатовский институт – ИРЕА», Москва

¹ IREA The state scientific-research institute of chemical reagents and high purity chemical substance, Moscow

² АО «МИПП-НПО «Пластик», Москва

² Interregional Institute of Plastics Processing Scientific-Production Association "Plastic" JSC, Moscow

³ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

³ Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

Tschalaya@yandex.ru

В работе исследовались процессы модификации полиамидокислоты для получения полиимидных плёнок. Определялись реологические и деформационно-прочностные свойства модифицированных полиимидных материалов. Разработаны модифицированные полиимидные системы с регулируемыми свойствами.

Ключевые слова: полиамидокислота, полиимидная плёнка, модификация, реологические свойства, деформационно-прочностные свойства.

We investigated the processes of modification of polyamide acid to obtain polyimide films. The rheological and deformation-strength properties of the modified polyimide materials were determined. Developed modified polyimide systems with adjustable have been developed.

Keywords: polyamide acid, polyimide film, modification, rheological properties, physico-mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-6-8

Полиимидные материалы используются при температурах (+250–500)°С (в зависимости от времени и среды), при криогенных температурах, при воздействии проникающей радиации дозы 10⁴ Мрад и более, при высоких механических нагрузках и при сочетании этих условий. Они эффективно применяются в электротехнике и радиоэлектронике, авиационной, ракетно-космической и других отраслях промышленности, так как могут существенно снизить вес и габариты изделия, повысить их надежность, удельную мощность и рабочую температуру.

Анализ научно-технических данных и практических работ по разработкам термостойких полимерных материалов, в частности, полиимидов, показал перспективность использования термопластичных полиамидокислот (ПАК) и лаков, на основе которых получают свободные полиимидные (ПИ) пленки с использованием мономеров различного химического строения.

Однако непрерывно растущие требования к материалам приводят к необходимости расширения типового ассортимента выпускаемых термостойких пленок и создания новых видов полиимидных систем со специальными свойствами.

Другим важным направлением практического использования полиимидов является разработка связующих (матричных смол) для композиционных материалов. В развитии полиимидов как связующих можно отметить две тенденции: стремление к снижению температуры переработки ПИ в изделия и максимально возможное повышение температуры эксплуатации изделий. Эти тенденции актуальны в настоящее время, так как требуется, чтобы композиционные конструкции изделий обладали наряду с высокой теплоустойчивостью повышенным уровнем диссипативных свойств.

В связи с этим целью настоящей работы явилось исследование процессов модификации полиимидных систем для получения плёночных материалов. Перспективность широкой модификации полиимидных систем была рассмотрена в работе [1].

Для проведения исследований были выбраны преполимеры – полиамидокислоты (ПАК), полученные с использованием моно-

меров различного химического строения, из которых получают свободные ПИ пленки. Использовали полиамидокислоту, которая является продуктом взаимодействия пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диамино-дифенилового эфира в среде диметилформамида производства АО «МИПП-НПО «Пластик».

Изготовление свободных пленок для исследования свойств осуществляли по разработанной методике. Раствором полиимидного термопластичного лака через фильтр поливали на стеклянные пластины, распределяя ракельным ножом тонким слоем на пластине. Стеклянные пластины помещали на решетку, установленную в термошкафу типа СНОЛ, и подвергали термической имидизации, повышая температуру по ступенчатому режиму:

- подъем температуры от 20 до 100°С со скоростью 5°/мин., выдержка при температуре 100°С в течение 1 часа;

- подъем температуры от 100 до 250°С со скоростью 5°.

Модификация ПАК проводилась специально подобранными веществами. Значительный интерес представляет использование в качестве модификаторов кремнийорганических соединений, а именно полисилоксан-полиоксикалиленовых блок-сополимеров (ПСПЭ), молекулы которых включают гидрофобные полиорганосилоксановые и гидрофильные полиоксикалиленовые блоки [2]. Такие соединения широко применяются в качестве поверхностно-активных добавок, высокоэффективных смачивателей и эмульгаторов. Предполагается, что ПСПЭ будет способствовать увеличению совместимости компонентов, снижать напряженное состояние высоковязкой системы, улучшать пропитку волокон и тканей полиимидными системами. В работе использовали ПСПЭ марки ISC, а также эффективное поверхностно-активное вещество полиметилсилоксан (ПМС).

Другим модификатором свойств полиимидов служил мономерный циклокарбонат (ПК). Этот модификатор был выбран на основании данных о положительном влиянии его на изменения свободной поверхностной энергии, в частности, поверхностного натяжения плёнок.

Использование следующего модификатора – поливинилформальдегида (винифлекса) – позволяет предположить увеличение значений деформационно-прочностных показателей такой системы за счёт образования поперечных связей из-за процессов сшивки.

Выбор в качестве модификатора альдегидного каучука, представляющего насыщенного поликетон (эпоксиуретан), обусловлено тем, что в такой системе из-за образования уретановой связи возможно увеличение адгезии полиимидной системы к волокну и наполнителям.

Таким образом, для проведения исследований были разработаны композиции на основе преполимера ПАК с модификаторами, из которых затем методом полива получали полиимидные плёнки.

Одной из первоочередных задач в данной работе было исследование реологических свойств разработанных композиций преполимера ПАК с различными модификаторами. Исследования реологических характеристик проводили на ротационном вискозиметре Brookfield DV2T путём измерения сопротивления вязкой системы к истечению при заданной скорости сдвига. Принцип действия вискозиметра основан на вращении шпинделя, который погружается в образец материала, закрепленного на упругом элементе. Изменение вращения шпинделя, вызванное изменением вязкости системы, замеряется по отклонению упругого элемента, которое, в свою очередь, преобразовывается в электрический сигнал ротационным преобразователем [3].

Результаты испытаний реологических свойств разработанных композиций представлены в таблице 1. Изменения вязкости при заданной скорости сдвига 0,25 с⁻¹, при различных температурах и от величины обратной температуры представлены на рисунках 1 и 2.

Из представленных рисунков видно значительное уменьшение вязкости композиций ПАК + 2% винифлекс + ISC. Заметное уменьшение вязкости, особенно при температуре 25°C, наблюдается для композиций ПАК + 2% ПК + 0,5% ISC и ПАК + 3% альдегидный каучук + 0,5% ISC. Полученные данные свидетельствуют об улучшении технологических свойств этих композиций и возможном снижении температуры их дальнейшей переработки.

Таблица 1. Значения реологических характеристик композиций на основе ПАК и модификаторов при скорости сдвига 0,25 с⁻¹.

№ п/п	Наименование композиции преполимера ПАК и модификатора	Вязкость, сПз			Крутящий момент, %		
		температура, °С			температура, °С		
		25	50	80	25	50	80
1	ПАК без модификатора	127	36	11	12,4	3,6	1,1
2.	ПАК +0,5% ISC	156	30	11	15,6	3	1,1
3.	ПАК + 2% ПК + 0,5% ISC	75	38	12	7,5	3,8	1,2
4.	ПАК + 2% винифлекс	113	59	21	11,3	5,9	2,1
5.	ПАК + 2% винифлекс + isc	40	23	17	4	2,3	1,7
6.	ПАК + 3% альдегидный каучук	124	109	20	12,4	10,9	2
7.	ПАК + 3% альдегидный каучук + 0,5% ISC	82	33	15	8,2	3,3	1,5

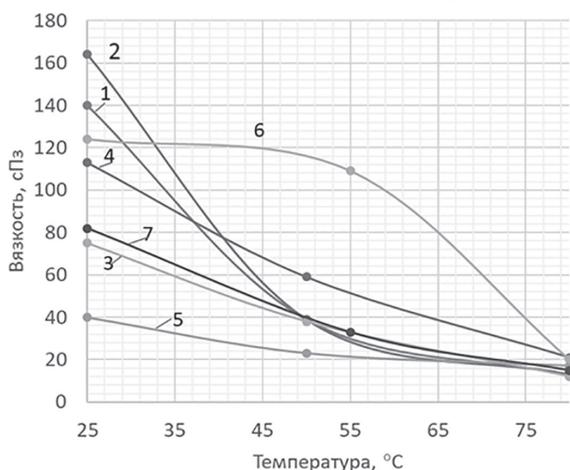


Рис. 1. Зависимость вязкости от температуры модифицированных ПАК. 1 – ПАК; 2 – ПАК + 0,5% ISC; 3 – ПАК + 2% ПК + 0,5% ISC; 4 – ПАК + 2% винифлекс; 5 – ПАК + 2% винифлекс + ISC; 6 – ПАК + 3% альдегидный каучук; 7 – ПАК + 3% альдегидный каучук + 0,5% ISC.

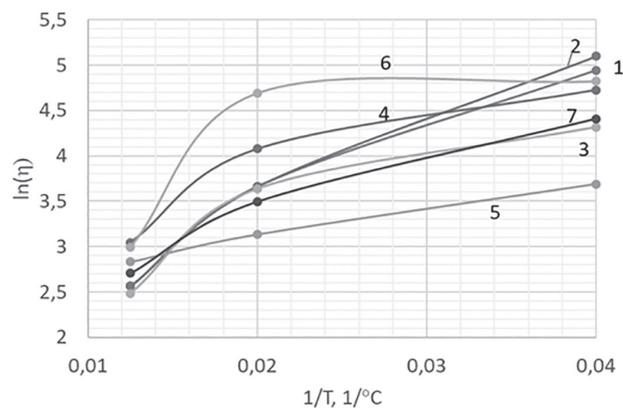


Рис. 2. Зависимость логарифма вязкости от обратной температуры модифицированных ПАК. 1 – ПАК; 2 – ПАК + 0,5% ISC; 3 – ПАК + 2% ПК + 0,5% ISC; 4 – ПАК + 2% винифлекс; 5 – ПАК + 2% винифлекс + ISC; 6 – ПАК + 3% альдегидный каучук; 7 – ПАК + 3% альдегидный каучук + 0,5% ISC.

Для определения удельной свободной поверхностной энергии, дисперсионной и полярной составляющих поверхностного натяжения плёнок ПИ был использован двухжидкостной метод Оуэнса-Вендта-Кабли. В рамках этого метода удельную свободную поверхностную энергию рассчитывают путем решения системы из двух уравнений:

$$(1 + \cos\theta_{L1}) \gamma_{LV(1)} = 2(\gamma_{LV(1)}^d \gamma_{SV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_{LV(1)}^p \gamma_{SV}^p)^{1/2}$$

$$(1 + \cos\theta_{L2}) \gamma_{LV(2)} = 2(\gamma_{LV(2)}^d \gamma_{SV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_{LV(2)}^p \gamma_{SV}^p)^{1/2}$$

где θ_{L1} и θ_{L2} – краевые углы капель тестовых жидкостей на поверхности, $\gamma_{LV(1)}$, $\gamma_{LV(2)}$, $\gamma_{LV(1)}^d$, $\gamma_{LV(2)}^d$ – полярная и дисперсионная составляющие поверхностного натяжения тестовых жидкостей, значения которых приведены в работе [4].

Таким образом, система уравнений принимает следующий вид:

$$(1 + \cos\theta_{L1}) \cdot 48,3 = 2 \cdot (29,3 \cdot \gamma_{SV}^d)^{1/2} + 2 \cdot (19,0 \cdot \gamma_{SV}^p)^{1/2}$$

$$(1 + \cos\theta_{L2}) \cdot 72,6 = 2 \cdot (21,8 \cdot \gamma_{SV}^d)^{1/2} + 2 \cdot (50,8 \cdot \gamma_{SV}^p)^{1/2}$$

Для нахождения полярной и дисперсионной составляющих поверхностного натяжения разработанных плёнок были определены углы смачивания этиленгликоля и воды на поверхностях этих плёнок. Полученные значения представлены в табл. 3.

Таблица 2. Поверхностное натяжение γ_{LV} , дисперсионная γ_{LV}^d и полярная γ_{LV}^p составляющие (мДж/м²) различных жидкостей при 20°C.

жидкость	γ_{LV}	γ_{LV}^d	γ_{LV}^p
этиленгликоль	48,3	29,3	19,0
вода	72,6	21,8	50,8

Таблица 3. Значения углов смачивания тестовых жидкостей (вода и этиленгликоль) на поверхности плёнок ПАК и ПИ.

№	Состав композиции	Угол смачивания по воде	Угол смачивания по этиленгликолю
1	ПИ (без модификаторов)	84	56
2	ПИ + ISC	75	59
3	ПИ + ПК + ISC	83	75
4	ПИ + WACKER 060L	88	70
5	ПИ + ПМС-500	86	64
6	ПИ + винифлекс 22	72	56
7	ПИ + винифлекс + isc	74	43
8	ПИ + альдегидный каучук (3%)	68	41

Решения системы уравнений представлены в табл. 4.

При известном значении удельной свободной поверхностной энергии волокна максимальная разница между работой когезии и работой адгезии соответствует связующему с максимальным значением поверхностного натяжения, которое может являться критерием выбора модификатора. В случае полярного волокна (угольного или полиарамидного) основной вклад вносит полярная компонента удельной свободной поверхностной энергии полиамидокомплота. При ее максимальном увеличении возможна полная реализация прочности волокна, соответствующая равенству работы когезии и работы адгезии. Соответственно, одним из критериев

Таблица 4. Поверхностное натяжение γ_{LV} , ее дисперсионная γ_{LV}^d и полярная γ_{LV}^p составляющие (мДж/м²) разработанных плёнок.

№	Состав композиции	Дисперсионная составляющая поверхностного натяжения, мДж/м ²	Полярная составляющая поверхностного натяжения, мДж/м ²	Полное поверхностное натяжение, мДж/м ²	Доля дисперсионной составляющей	Доля полярной составляющей
1	ПИ (без модификаторов)	2,24	1,56	3,80	59%	41%
2	ПИ + ISC	1,85	2,04	3,88	48%	52%
3	ПИ + ПК + ISC	1,53	2,09	3,62	42%	58%
4	ПИ + WACKER 060L	1,91	1,69	3,61	53%	47%
5	ПИ + ПМС-500	2,06	1,64	3,70	56%	44%
6	ПИ + винифлекс 22	1,82	2,12	3,94	46%	54%
7	ПИ + винифлекс + ISC	2,38	1,60	3,97	60%	40%
8	ПИ + альдегидный каучук (3%)	1,98	2,20	4,18	47%	53%

выбора модификатора может быть величина полярной составляющей поверхностной энергии. Из представленных в табл. 4 данных можно заметить, что введение модификаторов увеличивает значение полярной составляющей поверхностного натяжения. Особенно заметно это проявляется при введении ПИ + ПК + ISC (полярная составляющая увеличивается с 41% для немодифицированного полимера до 58%). Соответственно, с целью увеличения контакта между волокном и связующим целесообразно использовать композицию состава ПИ + ПК + ISC.

На следующем этапе были проведены физико-механические испытания разработанных модифицированных полиимидных плёнок.

Результаты испытаний представлены в таблице 5 и на диаграммах рис. 3 и рис. 4.

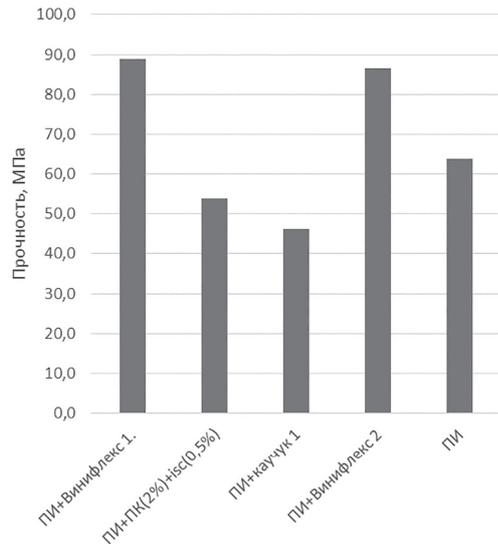


Рис. 3. Диаграмма изменения прочности ПИ плёнок при растяжении плёнок в зависимости от вида модификатора.

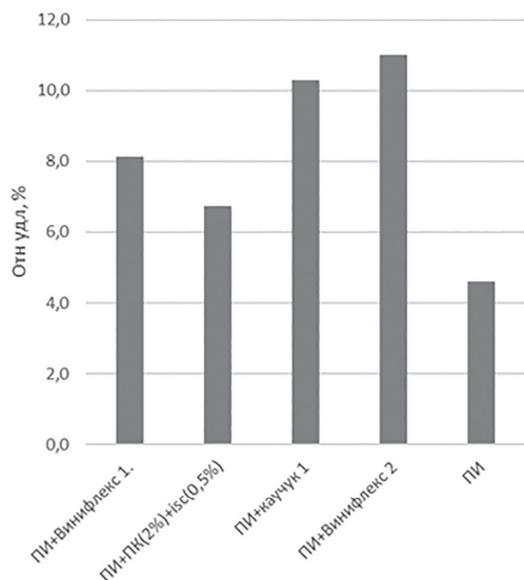


Рис. 4. Диаграмма изменения относительного удлинения при разрыве пленок в зависимости от вида модификатора.

Из диаграмм видно, что введение в композицию модификаторов винифлекс 1 и винифлекс 2 приводит к увеличению прочности при растяжении примерно в 1,3 раза. Положительный результат увеличения деформационных свойств удалось получить введением в систему не только модификатора винифлекс 2, но и каучука альдегидного.

Таблица 5. Значения прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве ПИ плёнок.

Наименование композиции ПИ	Прочность при растяжении; МПа	Относительное удлинение при растяжении, %
ПИ без модификатора	63,8	4,6
ПИ+ 2% винифлекс 1	88,9	8,1
ПИ + ПК(2%)+ ISC (0,5%)	54,0	6,8
ПИ + каучук альдегидный	46,2	10,3
ПИ +2% винифлекс + ISC (2)	86,5	11,0

Таким образом, в результате исследований установлено:
 - вязкость модифицированных композиций состава ПАК + 2% винифлекс + ISC заметно уменьшается. Наблюдается также уменьшение вязкости композиций ПАК + 2% ПК + 0,5% ISC и ПАК + 3% альдегидный каучук + 0,5% ISC, особенно при температуре 25°С. Полученные данные свидетельствуют об улучшении технологических свойств этих композиций и возможном снижении температуры их переработки;
 - введение модификатора ПК + ISC в полиимидную плёнку заметно увеличивает значение полярной составляющей поверхностного натяжения. С целью увеличения контакта между волокном и связующим целесообразно использовать композицию состава ПИ + ПК + ISC;
 - введение в композицию модификаторов винифлекс 1 и винифлекс 2 приводит к увеличению прочности при растяжении плёнок. Положительный результат увеличения деформационных свойств получен введением в систему модификатора винифлекс 2, а также каучука альдегидного. Эти композиции целесообразно использовать для производства плёнок с улучшенными деформационно-прочностными свойствами.

Следовательно, в зависимости от требований потребителя к технологическим и эксплуатационным свойствам полиимидных плёнок можно получать модифицированные полиимидные системы с регулируемыми свойствами, что открывает новые возможности создания полиимидных многослойных композиционных материалов и конструкций из них.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках договора № 18-29-18087/18 о предоставлении гранта победителю конкурса и реализации научного проекта.

Литература

1. Крамарев Д.В., Азаров В.Г., Осипчик В.С., Чалая Н.М., Березина А.Б. Изучение процессов имидизации и модификации полиимидных материалов для многослойных конструкций // Пластические массы. 2016, №9–10, с.7–10.
2. Петроградский А.В., Травкин А.Е., Копылов В.М., Харламова А.А., Женева М.В. Синтез и исследование поверхностно-активных свойств полиоксикалкенсилкоксанов.// Ж.Общ. Химия, 2009. – Т.79(141), №12, с.2003–2007.
3. Инструкция по работе на ротационном вискозиметре Brookfield DV2T.
4. Горбаткина Ю.А. Связь прочности пластиков, армированных волокнами, с адгезионной прочностью соединений волокно–матрица // Механика композиционных материалов. – 2000. – Т.36, №3. – С. 291–304.