УДК 544.77.051.13+691.175

Свойства пенополиимидов, получаемых при использовании водорастворимых солей полиамидокислот

Properties of polyimide foams obtained using water-soluble salts of polyamide acids

В.М. СВЕТЛИЧНЫЙ, К.С. ПОЛОТНЯНЩИКОВ, Е.М. ИВАНЬКОВА, А.Г. ИВАНОВ, Г.В. ВАГАНОВ, Л.А. МЯГКОВА, Е.Н. ПОПОВА, В.Е. ЮДИН

V.M. SVETLICHNYI, K.S. POLOTNYANSHCHIKOV, E.M. IVAN'KOVA, A.G. IVANOV, G.V. VAGANOV, L.A. MYAGKOVA, E.N. POPOVA, V.E. YUDIN

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

Institute of Macromolecular Compounds RAS, Saint Petersburg, Russia

konstantin.polotn@gmail.com

Осуществлен синтез пенополиимидов, получаемых в результате термообработки лиофилизованных водорастворимых триэтиламмонийных солей полиамидокислот на основе диангидридов 3,3′,4,4′-дифенилоксид-, 3,3′,4,4′-бензофенонтетракарбоновой кислот и 4,4′-диаминодифенилового эфира. Проведено исследование структуры и морфологии полученных пеноообразцов. Представлены результаты по оценке механических свойств и термостойкости полученных пенополиимидов.

Ключевые слова: водорастворимые соли полиамидокислот, механические свойства, полиимиды, пенополиимиды, структура, термостойкость

The synthesis of polyimide foams obtained as a result of heat treatment of lyophilized water-soluble salts of polyamide acids based on dianhydrides of 3,3’,4,4’-diphenyloxide-, 3,3’,4,4’-benzophenonetetracarboxylic acids and 4,4’-diaminodiphenyl ether was carried out. A study of the structure and morphology of foam samples obtained was carried out. The results of evaluating the mechanical properties and thermal stability of the resulting polyimide foams are presented.

Keywords: water-soluble salts of polyamic acids, mechanical properties, polyimides, polyimide foams, structure, heat resistance

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-9-10-29-32

Введение

Полиимидные пены (ПИП) имеют перспективное применение в области микроэлектроники, космонавтики, воздухоплавания, морского применения и транспортировки благодаря отличной теплоизоляции, гашении вибрации, термической стабильности и огнестойкости [1–5].

Для получения полиимидных пен в основном используется процесс, который основан на применении химической реакции алкильного эфира тетракарбоновой кислоты с диамином и образованием соответствующего форполимера. При нагревании полученного форполимера в процессе вспенивания образующийся метанол и вода могут выступать в качестве вспенивающих агентов, а дальнейшее нагревание приводит к образованию имидной структуры [6–9]. Однако данный метод получения пористых материалов путем вспенивания форполимера требует учитывать такие факторы, как доступность и стоимость сырья, анизотропию свойств в объеме пеноматериала, его гибкость, а также технологичность процесса вспенивания [10].

Перспективной альтернативой вышеупомянутому методу вспенивания может быть метод получения пористой полиимидной структуры при использовании водорастворимой аммонийной соли полиамидокислоты [11], ее лиофилизации и дальнейшей термообработки.

Метод получения пенополиимидов на основе лиофилизованных солей ПАК имеет следующие преимущества: возможность получения однородных образцов заданной формы, экологичность (т.к. требует использования органического растворителя только на стадии получения полиамидокислоты), возможность регулирования структуры и свойств получаемых пенополиимидов без введения поверхностно активных веществ (ПАВ) или других добавок, т.к. образование пористой структуры происходит при заморозке водного раствора соли ПАК и возгонке растворителя (воды). Данная методика используется для приготовления полиимидных композитных аэрогелей с различными наполнителями, а получаемые пеноматериалы обладают хорошими механическими свойствами и термостойкостью [11].

В данной работе проведено исследование структуры и морфологии образцов пен, получаемых из лиофилизованных водорастворимых солей полиамидокислот различного химического строения и продуктов их имидизации – пенополиимидов. Представлены результаты по оценке механических свойств и термостойкости полученных пенополиимидов.

Материалы и методы

В работе исследовали продукты взаимодействия 4,4′ -оксидифталевого ангидрида (ДФО, CAS 1823-59-2, $T_{пл}$ = 225–229°C, фирма Molekula), диангидрид 3,3′,4,4′ - бензофенонтетракарбоновой кислоты (диангидрид БЗФ, CAS 2421-28-5, $T_{пл}$ = 218–222°C, фирма Sigma-Aldrich) и 4,4′ -диаминодифенилового эфира (ДАДФЭ, CAS 101-80-4, $T_{пл}$ = 188–192°C, фирма Sigma-Aldrich). Также в качестве исходных веществ использовали триэтиламин (CAS 121-44-8, хч, фирма «Компонент-реактив») и N, N-диметилацетамид (CAS 127-19-5, хч, фирма «Экос-1», свежеперегнанный).

ИК-спектры образцов полимеров регистрировали на Фурье-спектрометре IRAffinity-1S (Shimadzu) в средней ИК-области (4000–400 $см^{-1}$) с использованием микроприставки MIRacle (PIKE Technologies) однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

ТГА проводили на приборе марки TG 209 F1 (фирма NETZSCH, Германия), ДСК – на приборе DSC 204 F1 Phoenix того же производителя. Испытания проводили в диапазоне температур от 20 до 800°C при скорости нагрева 10 град/мин (ДСК) и 20 град/мин (ТГА) в инертной среде (аргон).

Микрофотографии срезов полученных пеноматериалов получали с помощью сканирующего электронного микроскопа SUPRA 55 VP фирмы Carl Zeiss (Германия).

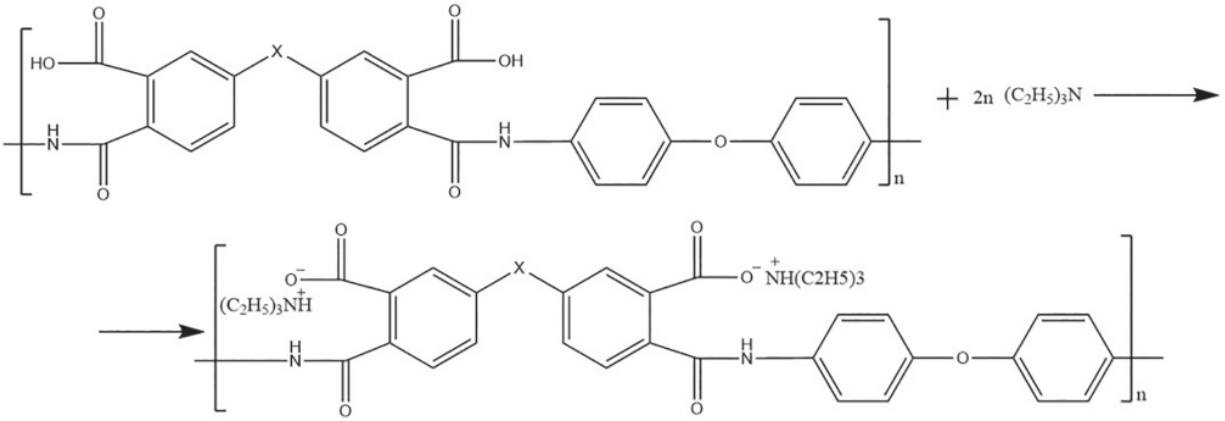

Рис. 1. Схема образования триэтиламмониевой соли ПАК, где X – карбонильная или эфирная группа.

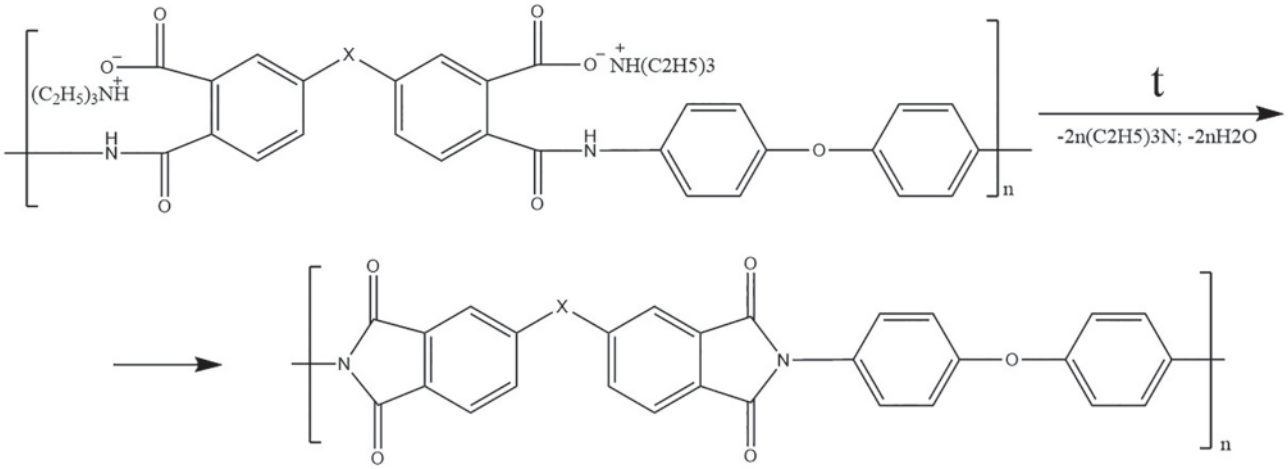

Рис. 2. Схема образования полиимида, где X – карбонильная или эфирная группа.

Для механических испытаний образцов полученных полиимидных пеноматериалов использовали испытательную машину Instron 5940.

Методика синтеза

20% растворы полиамидокислот (ПАК): ДФО–ДАДФЭ и БЗФ–ДАДФЭ в N,N-диметилацетамиде получали аналогично работе [12]. Полученный раствор ПАК разбавляли N,N-диметилацетамидом до концентрации 5% и высаживали ПАК в дистиллированную воду, многократно отмывали водой от растворителя, сушили. Затем сухой ПАК растворяли в воде с добавлением триэтиламина (ТЭА) для получения 5% раствора соли; перемешивание раствора вели до полного растворения ПАК, схема реакции представлена на рис. 1.

Исходный раствор соли ПАК разбавляли водой до концентрации: 1, 2 и 3%, после чего новые полученные растворы помещали в лиофильную камеру в тефлоновых формах, где они сначала подвергались заморозке (скорость охлаждения 0,01 град/мин до минус 25°С), затем вода удалялась сублимацией под вакуумом в течение двух суток.

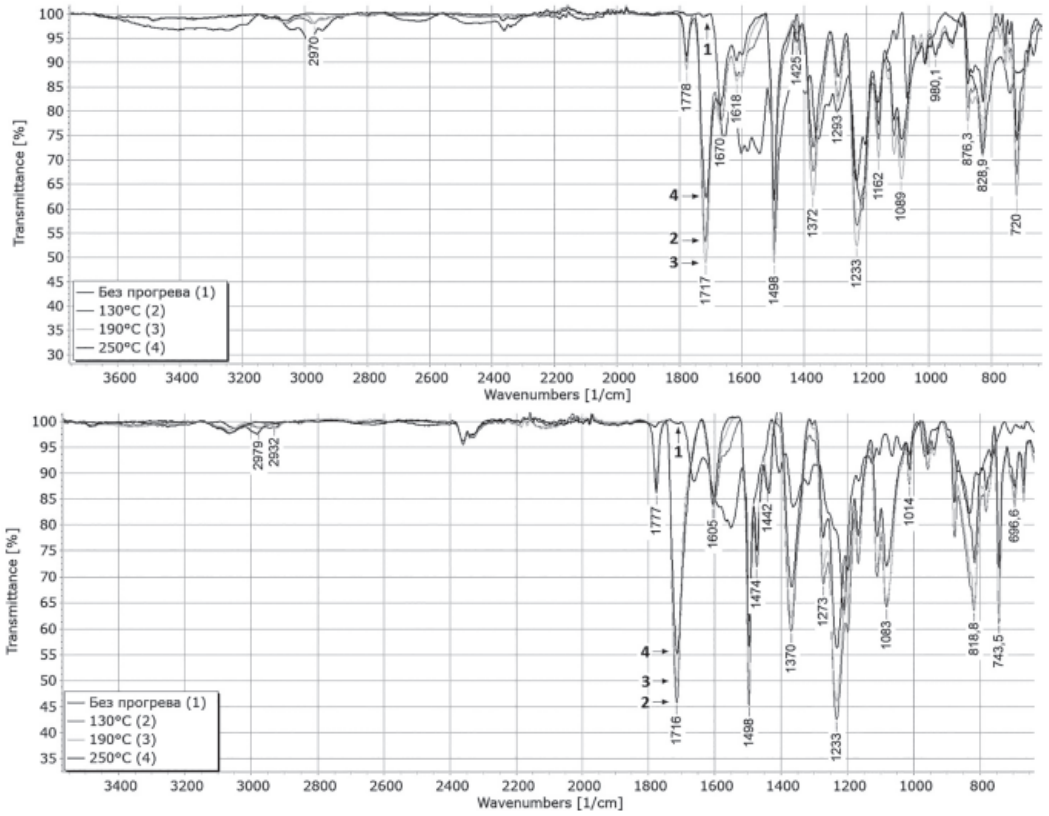

Рис. 3. ИК-спектры триэтиламмонийной соли: а - ПАК (БЗФ-ДАДФЭ) и б - ПАК (ДФО-ДАДФЭ) до прогрева (*1*) и после прогрева при температуре 130°С (*2*), 190°С (*3*) и 250°С (*4*).

Полученные образцы сухой соли ПАК имидизовали в термостате в следующем режиме: нагрев до 250°С за 50 минут, затем выдержка при этой температуре в течение 60 минут (рис. 2) и получали образцы пенополиимида.

Обсуждение результатов

В результате заморозки водного раствора соли ПАК и мягкой возгонки воды формируется пористая структура. Следует отметить, что одним из основных факторов, влияющих на строение и свойства получаемого пористого образца в ходе лиофилизации, является концентрация использованного раствора соли ПАК.

Проведенная термообработка полученных лиофилизованных солей ПАК при 130, 190 и 250°С показала образование имидной структуры (рис. 2), которая подтверждена методом ИК-спектроскопии (рис. 3 а и 3 б).

В спектрах обеих серий полимеров в области 3130–3050 $см^{-1}$ присутствуют полосы валентных ароматических С-Н колебаний. Полосы алифатических С-Н колебаний при 2970–2980 и 2930–2940 $см^{-1}$ обнаруживаются в спектрах образцов триэтиламмониевых солей ПАК и после их прогрева при 130°С. Данные полосы отсутствуют в образцах, прогретых при 190 и 250°С.

Образование полиимида подтверждается наличием полос валентных С=О колебаний имидного цикла при 1778 и 1717 $см^{-1}$ для структуры (БЗФ-ДАДФЭ) и 1777 и 1716 $см^{-1}$ для (ДФО–ДАДФЭ), отвечающих симметричным и асимметричным колебаниям соответственно, а также полосы деформационных колебаний при 720 $см^{-1}$ в случае (БЗФ–ДАДФЭ) и 744 $см^{-1}$ для (ДФО–ДАДФЭ). Интенсивность поглощения данных полос растет с увеличением температуры прогрева полимера, что в совокупности с отсутствием полос в области 1650–1660 $см^{-1}$, отвечающих полосам С=О колебаний амидокислотных звеньев, указывает на отсутствие данных звеньев в прогретых образцах пенополиимидов, а следовательно, на их полную имидизацию.

Микрофотографии срезов образцов полученных пенополиимидов представлены на рис. 4 а и б.

С повышением концентрации исходного раствора солей ПАК уменьшается размер пор в пенополиимиде, что приводит к увеличению жесткости материала. При этом видно, что полученные пенополиимиды имеют различную структуру. В ДФО–ДАДФЭ наблюдаются пустоты вытянутой формы при более сферических порах в БЗФ–ДАДФЭ. Механические свойства и термостойкость образцов полученных пенополиимидов представлены в таблице 1.

С повышением концентрации исходного раствора соли ПАК увеличивается плотность, прочность и жесткость образцов ППИ. Обращает внимание, что система ДФО–ДАДФЭ демонстрирует более высокие значения прочности и жесткости. Так, при близких значениях плотности образцы пенополиимида, полученные из 2% раствора соли ПАК (ДФО-ДАДФЭ), имеют практически в 2,5 раза более высокие значения напряжения при сжатии и модуля упругости, чем в случае БФЗ–ДАДФЭ.

Полученные образцы пенополиимидов характеризуются высокой тепло- и термостойкостью. При этом образцы, полученные из растворов солей ПАК (ДФО–ДАДФЭ) и ПАК (БФЗ–ДАДФЭ) различных концентраций, практически не отличаются по термостойкости, а пенополиимиды структуры ДФО–ДАДФЭ характеризуются более низкой температурой стеклования.

Заключение

Таким образом, при использовании лиофилизатов солей полиамидокислот получены пенополиимиды, характеризующиеся высокой тепло- и термостойкостью. Показана зависимость плотности, прочности и жесткости полученных образцов от концентрации

Таблица 1. Свойства пенополиимидов, полученных из лиофилизованных растворов солей ПАК после их имидизации.

Концентрация исходного раствора соли ПАК, %	Плотность, $кг/м^3$	Напряжение при сжатии при 10% деформации, КПа	Модуль упругости при 10% деформации, МПа	Индекс термостойкости τ_5, °С	Температура стеклования, °С
БЗФ-ДАДФЭ					
1	10,13	0,717	0,011	552	281
2	20,39	2,643	0,035	545	281
3	34,31	15,561	0,178	553	278
ДФО-ДАДФЭ					
1	15,29	1,220	0,024	552	274
2	25,73	6,532	0,086	550	272
3	39,44	21,878	0,275	553	271

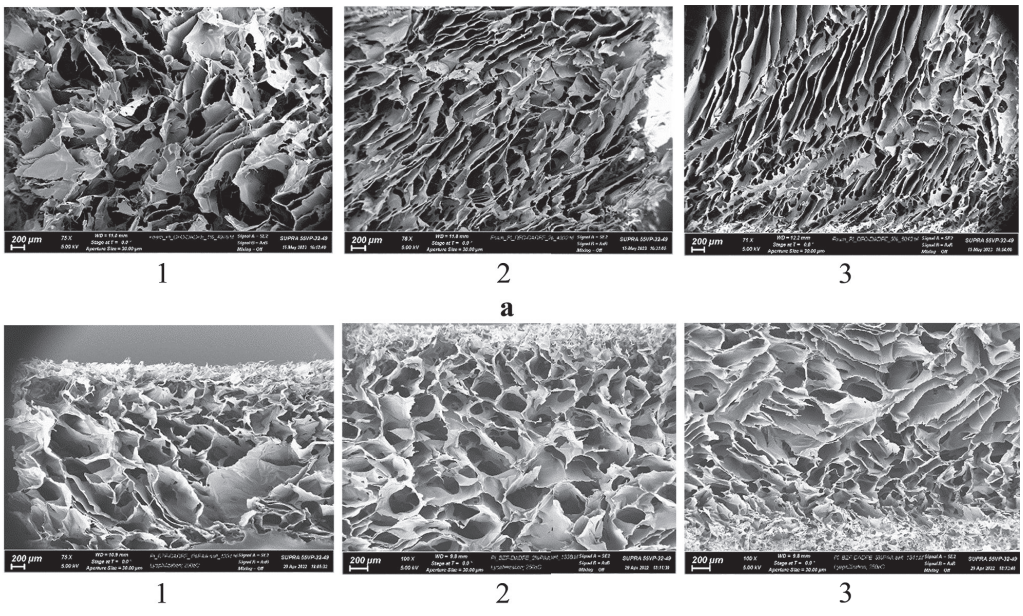

Рис. 4. СЭМ-микрофотографии образцов пенополиимидов: а – ДФО–ДАДФЭ и б – БЗФ–ДАДФЭ, полученных из растворов солей ПАК разной концентрации: 1 – из 1%, 2 – из 2%, 3 – из 3%.

исходного раствора соли ПАК, а также от химической структуры пенополимида.

Работа выполнена при финансовой поддержке за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-20001, https://rscf.ru/project/23-13-20001/ и регионального гранта Санкт-Петербургского научного фонда.

Литература

1. Fabrication and Multifunctional Applications // ACS Applied Materials & Interfaces. 2020. V.12, №43. P. 48246–48258.
2. Wang Y., He T., Cheng Z., Liu M., Ji J., Chang X., Xu Q., Liu Y., Liu X., Qin J. Mechanically Strong and Tough Polyimide Aerogels Cross-Linked with Amine Functionalized Carbon Nanotubes Synthesized by Fluorine Displacement Reaction // Composites Science and Technology. 2020, V. 195, №2. P. 108204.
3. Xu L., Jiang S., Li B., Hou W., Li G., Memon M. A., Huang Y., Geng J. Graphene Oxide: A Versatile Agent for Polyimide Foams with Improved Foaming Capability and Enhanced Flexibility // Chemistry of Materials. 2015. V. 27, №12, P. 4358–4367.
4. Hou T.-H., Weiser E.S., Siochi E.J., St Clair T.L. Processing Characteristics of TEEK Polyimide Foam // High Performance Polymers 2004. V. 16, №4. P. 487–504.
5. Williams M.K., Holland D.B., Melendez O., Weiser E.S., Brenner J.R., Nelson G.L. Aromatic Polyimide Foams: Factors that Lead to High Fire Performance // Polymer Degradation and Stability. 2005. V. 88, №1. P. 20–27.
6. Luo Y., Ni L., Yan L., Zou H., Zhou S., Liang M. Structure to Properties Relations of Polyimide Foams Derived from Various Dianhydride Components // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2021. V. 60, №26. P. 9489–9499.
7. Ni L., Luo Y., Qiu C., Shen L., Zou H., Liang M., Liu P., Zhou S. Mechanically flexible polyimide foams with different chain structures for high temperature thermal insulation purposes // Materials Today Physics. 2022. V. 26. P. 100720.
8. Pan L.Y., Zhan M.S., Wang K. Preparation and characterization of high temperature resistant polyimide foam //Polymer Engineering & Science. 2010. V. 50, No. 6. P. 1261–1267.
9. Qi K., Zhang G., Li S., Liu L., He Zh. Preparation and Properties of High Performance Polyimide Foam // Advanced Materials Research. 2011. V. 221. P. 66–71.
10. Chen D.-S., Chen C.-H., Whang W.-T., Su C.-W. Novel Synthesis of Polyimide Foams with Aromatic and 1,6-Diaminohexane Imide Bonding // Advances in Polymer Technology. 2022. V. 2022. Article ID 3859792. doi.org/10.1155/2022/3859792
11. Wang Y.-Y., Zhou Z.-H., Zhou C.-G., Sun W.-J., Gao J.-F., Dai K., Yan D.-X., Li Z.-M. Lightweight and Robust Carbon Nanotube/Polyimide Foam for Efficient and Heat-Resistant Electromagnetic Interference Shielding and Microwave Absorption // ACS Applied Materials & Interfaces. 2020. V. 12, №7. P. 8704–8712.
12. Силинская И.Г., Светличный В.М., Калинина Н.А., Диденко А.Л., Кудрявцев В.В. Структура растворов форполимеров аморфных и плавких частично кристаллических полиимидов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2002. Т. 44, №6. С. 1–6.