

## Изучение процессов имидизации и модификации полиимидных материалов для многослойных конструкций

Д.В. КРАМАРЕВ\*, В.Г. АЗАРОВ\*, В.С. ОСИПЧИК\*, Н.М. ЧАЛАЯ\*\*, А.Б. БЕРЕЗИНА\*\*

\*Российский химико-технологический университет им. Д.М.Менделеева

\*\*ОАО "Межотраслевой институт переработки пластмасс - НПО "Пластик"

Tschalaya@yandex.ru

В работе исследовались процессы имидизации, кинетики имидизации и модификации полиимидных материалов. Определены оптимальные режимы имидизации, изучена кинетика имидизации полиамидокислоты. Изучено влияние модификаторов на свойства полиимидных плёнок.

**Ключевые слова:** полиамидокислота, кинетика имидизации, полиимидная плёнка, модификация, полиимидное связующее.

We have investigated the processes of imidization, kinetics of imidization and modified polyimide materials. It was studied optimum regime of imidization, kinetics of polyamide acid imidization. It was founded the effect of the modifier on the properties of polyimide films.

**Keywords:** polyamide acid, kinetics imidization, polyimide film, modification, polyimide resin.

Полиимиды широко применяются в авиационно-космической технике благодаря сочетанию высоких физико-механических показателей, термоустойчивости, термостабильности, огнестойкости, химической стойкости и способности противостоять радиации и УФ-излучению. Полиимиды особенно интенсивно используются в многослойных конструкциях в качестве связующего материала [1].

Однако, несмотря на ряд достоинств полиимидов, они не лишены и ряда недостатков, среди которых недостаточно высокие значения физико-механических свойств [2]. Актуальной задачей остаётся создание связующего на основе полиимидной матрицы с повышенной эластичностью без потери основных эксплуатационных характеристик, что и явилось основной целью работы.

Для решения вопросов модификации полиимидной матрицы необходимо было в лабораторных условиях оптимизировать процесс имидизации и изучить кинетику этого процесса.

В качестве преполимера использована полиамидокислота (ПАК), синтезируемая в ОАО "МИПП-НПО "Пластик" из диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (ДФО) и диаминидифенилового эфира резорцина (Диамин Р) [3]. Схема реакции представлена на рис. 1:

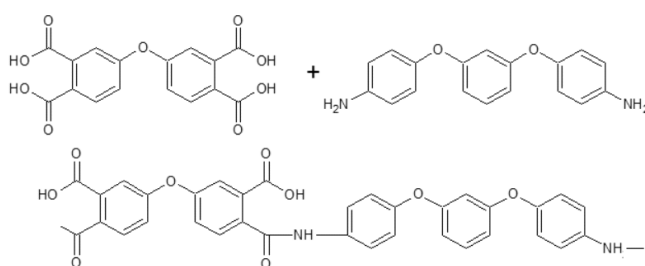


Рис. 1. Реакция получения полиамидокислоты.

В качестве растворителя полученной полиамидокислоты использовался N,N-диметилформамид (ДМФА), в среде которого и проводился синтез. Конечный продукт синтеза - лак ПАК с массовой долей полиамидокислоты ~15% масс.

Оценка изменения физико-механических характеристик полученных ПИ пленок проводилась комплексно: по изменению прочности при растяжении и по изменению относительного удлинения при растяжении.

ИК-спектры были получены на приборе Shimadzu IRAffinity-1.

Кинетику процесса имидизации изучали методом дифференциально-сканирующей калориметрии на приборе Netzsch DSC 214 Polyma.

Первой задачей, поставленной нами в ходе данной работы, был поиск оптимальной температуры для проведения реакции имидизации полученной полиамидокислоты с целью получения полиимидов с высокими физико-механическими свойствами, а также изучение кинетики реакции. Были изготовлены плёнки ПАК методом полива (подложка - фторопласт). Раствор на подложке помещался в термощкаф при температуре 100°C с целью испарения избыточного количества растворителя. Полученные плёнки далее отслаивались от подложки, зажимались в рамки из фторопласта и опять помещались в термощкаф при определенной температуре на 30 минут. При этом протекала реакция имидизации - получение полиимидов из полиамидокислоты. Схема реакции имидизации представлена на рис. 2.

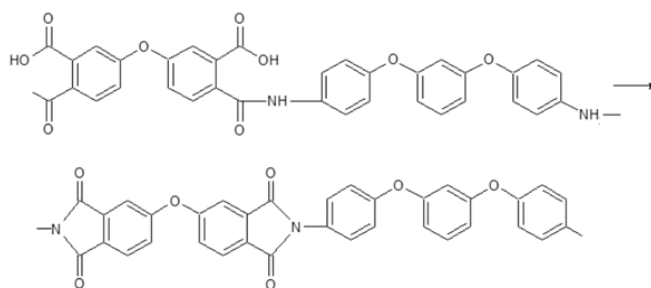


Рис. 2. Схема реакции имидизации.

Результаты испытаний прочности при растяжении и относительного удлинения при растяжении полученных плёнок от температуры имидизации представлены в таблице 1 и на диаграммах рис.3. и рис.4.

Таблица 1. Свойства ПИ пленок при различных температурах имидизации.

| Температура имидизации плёнок, С° | Прочность при растяжении, МПа | Относительное удлинение при растяжении, % |
|-----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------|
| 150                               | 64,9                          | 7,1                                       |
| 180                               | 64,3                          | 6,8                                       |
| 200                               | 70,0                          | 7,2                                       |
| 220                               | 61,8                          | 8,3                                       |
| 250                               | 66,2                          | 11,9                                      |
| 270                               | 71,2                          | 12,0                                      |
| 300                               | 66,8                          | 10,3                                      |
| 320                               | 65,6                          | 9,6                                       |

Как видно из полученных данных, механическая прочность всех пленок незначительно зависит от температуры имидизации. Относительное удлинение при растяжении более чувств-

вительно к температуре имидзации. В области температур имидзации 240–270°C наблюдается повышение значений показателя относительного удлинения при растяжении. Имидзация ПИ при температурах, превышающих 270°C приводит снова к снижению относительного удлинения пленок при разрыве. Такой ход кривых связан, очевидно, с изменением молекулярной массы полимера в процессе имидзации и с протеканием на заключительных стадиях реакций структурирования, идущих в зависимости от строения полимера на различную глубину.

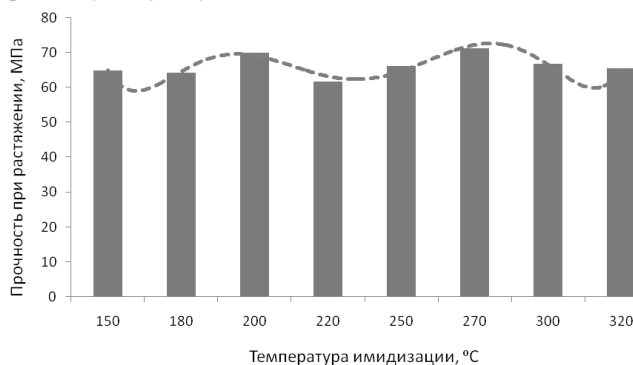


Рис. 3. Диаграмма зависимости прочности при растяжении от температуры имидзации.

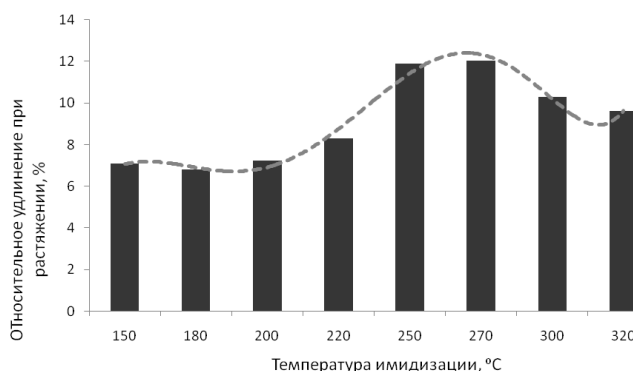


Рис. 4. Диаграмма зависимости относительного удлинения при растяжении от температуры имидзации.

С целью изучения продолжительности реакции имидзации, мы провели следующие испытания: образцы ПАК-пленок зажимались во фторопластовые рамки и помещались в термошкаф и нагревались от комнатной температуры до 240°C за 1 час. После этого пленки выдерживались при различных временных значениях: 15 минут, 30 минут, 60 минут, 90 минут и 120 минут. Полученные образцы исследовались методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры исследуемых образцов представлены на рис. 5–10.

О степени превращения полиамидокислоты в ПИ судят по уменьшению в ИК-спектрах полимеров интенсивности полос поглощения, характерных для имидных связей (1550, 1680, 3260  $\text{см}^{-1}$ ), карбоксильных групп (1710  $\text{см}^{-1}$ ), и по интенсивности полос поглощения, характерных для имидного цикла (720, 1380, 1735, 1780  $\text{см}^{-1}$ ) [4]. По данным ИК-спектров максимальная степень циклизации достигается после прогрева полиамидокислоты при 220–240°C уже в течение 15–30 минут.

С помощью метода дифференциально-сканирующей калориметрии была изучена кинетика процесса имидзации пленки полиамидокислоты. В тигель помещалась пленка, затем тигель помещался в прибор, нагревался от комнатной температуры до 240°C со скоростью 4 °C/мин и выдерживался при этой температуре 60 минут. ДСК-термограмма исследуе-

мого образца представлена на рис.11. На этом же рисунке изображена термограмма повторного прогона пленки по тому же температурному режиму.

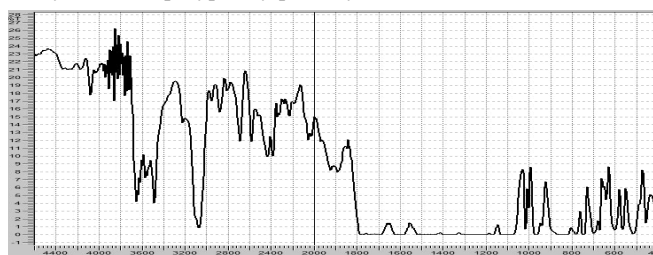


Рис. 5. ИК-спектр пленки. Выдержка при 240°C 120 минут.

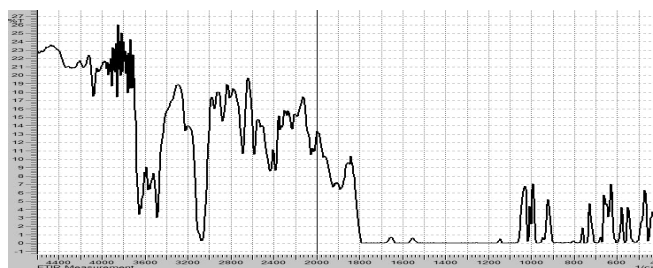


Рис. 6. ИК-спектр пленки. Выдержка при 240°C 90 минут.

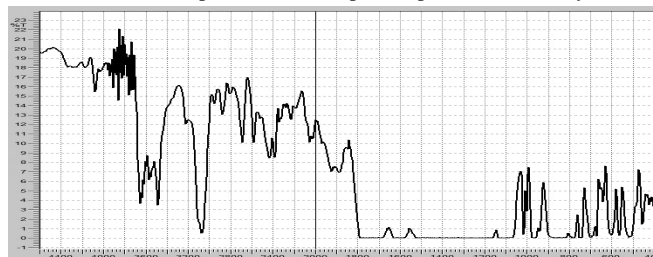


Рис. 7. ИК-спектр пленки. Выдержка при 240°C 60 минут.



Рис. 8. ИК-спектр пленки. Выдержка при 240°C 30 минут.

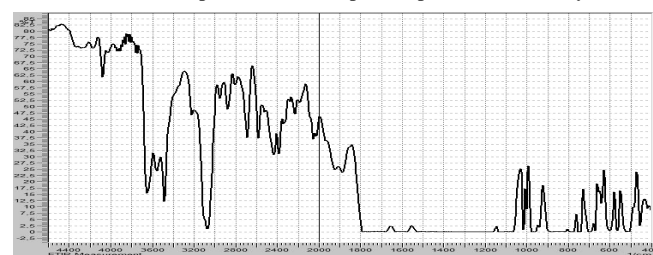


Рис. 9. ИК-спектр пленки. Выдержка при 240°C 15 минут.

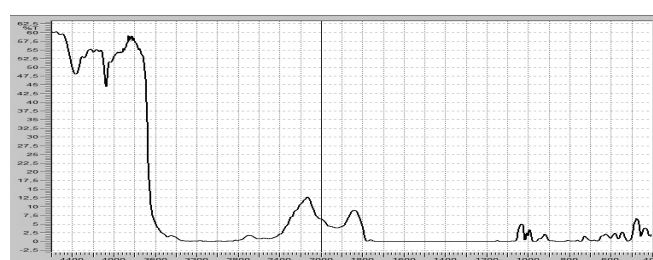


Рис. 10. ИК-спектр свободной пленки ПАК.

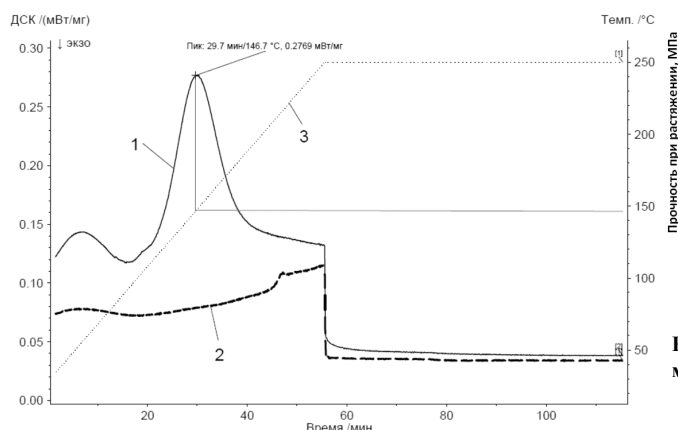


Рис. 11. ДСК-термограмма. 1 – кривая ДСК плёнки ПАК; 2 – кривая ДСК предварительно заимидизированной плёнки; 3 – температурный режим нагрева.

На ДСК-термограмме плёнки ПАК заметен четкий пик (146,7°C, 0,2769 мВт/мг), который отвечает началу реакции имидизации. При повторном прогоне плёнки по той же температурной программе этот пик пропадает, что подтверждает полное протекание реакции имидизации плёнки ПАК.

С целью исследования возможности увеличения прочностных характеристик полученных полимерных полиимидных материалов были проведены работы по их модификации. На основании литературных данных [5] апробированы различные модификаторы, в числе которых были термоустойчивые эпоксидные смолы ЭТФ и Элад ТТ-27, моноглицидиловый эфир 2-этилгексанола (Лапроксид 301г), триглицидиловый эфир полиоксипропилентриола (Лапроксид 703), олигоциклокарбонат марки Лапролат 301г, полиуретановое связующее АДВ-65. Все модификаторы были предоставлены компанией "Макроммер" (г. Владимир). В лак ПАК вводились модификаторы, массовая доля которых рассчитывалась исходя из массы полиамидокислоты. Плёнки ПАК с различными модификаторами получали в термошкафу при температуре 100°C при выдержке 60 минут.

В таблицах 2 и 3 отображены данные прочности при растяжении и относительного удлинения для модифицированных ПИ пленок.

Таблица 2. Прочность при растяжении плёнок ПИ.

| Модификатор    | Концентрация модификатора |       |       |       |       |      |
|----------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|------|
|                | 0                         | 2     | 5     | 10    | 15    | 20   |
| Лапроксид 703  | 9,2%                      | -     | 9,2%  | 9,8%  | 9,8%  | -    |
| Лапроксид 301г | 9,2%                      | -     | 8,5%  | -     | -     | -    |
| Лапролат 301г  | 9,2%                      | 14,4% | 5,9%  | 10,2% | 17,6% | -    |
| Элад ТТ-27     | 9,2%                      | -     | 8,2%  | -     | -     | -    |
| ЭТФ            | 9,2%                      | 10,9% | 11,7% | 10,6% | 6,3%  | -    |
| АДВ-65         | 9,2%                      | 10,5% | 10,5% | 12,4% | 11,1% | 8,5% |

Таблица 3. Относительное удлинение при растяжении плёнок ПИ.

| Модификатор    | Концентрация модификатора |      |      |      |      |      |
|----------------|---------------------------|------|------|------|------|------|
|                | 0                         | 2    | 5    | 10   | 15   | 20   |
| Лапроксид 703  | 55,8                      | -    | 53,2 | 55,9 | 44,6 | -    |
| Лапроксид 301г | 55,8                      | -    | 44,1 | -    | -    | -    |
| Лапролат 301г  | 55,8                      | 23,2 | 13,7 | 15,2 | 27,6 | -    |
| Элад ТТ-27     | 55,8                      | -    | 53,7 | -    | -    | -    |
| ЭТФ            | 55,8                      | 82,0 | 47,4 | 38,0 | 37,4 | -    |
| АДВ-65         | 55,8                      | 60,4 | 37,4 | 62,0 | 34,1 | 21,1 |

Видно, что введение 15% "Лапролата 301Г" приводит к увеличению относительного удлинения при растяжении на 8%, а введение 2% ЭТФ приводит к увеличению показателя прочности при растяжении примерно в 1,5 раза.

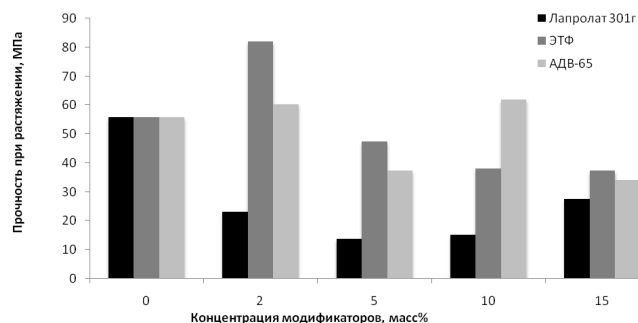


Рис. 12. Зависимость прочности на разрыв от концентрации модификатора.

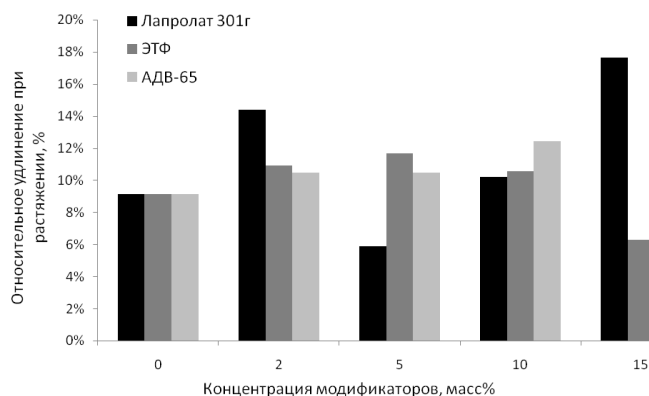


Рис. 13. Зависимость относительного удлинения от концентрации модификатора.

Положительный эффект удалось достигнуть, вводя в полиамидокислоту термоустойчивую эпоксидную смолу марки ЭТФ. В остальных случаях наблюдалось резкое снижение прочностных характеристик, которое, по-видимому, связано с низкой совместимостью компонентов смеси. При добавлении модификаторов в концентрациях, превышающих 15% масс. относительно массы чистой ПАК наблюдается заметное охрупкивание материала.

Прочность при растяжении и относительное удлинение при растяжении модифицированных ЭТФ ПИ-плёнок, представлены на рисунке 14.

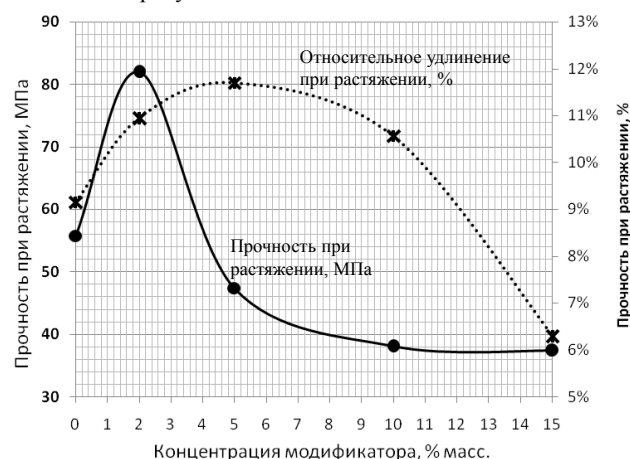


Рис. 14. Свойства плёнок ПИ при различном содержании ЭТФ.

Из рис. 14 видно, что оптимальное содержание смолы ЭТФ в композициях составляет 2% масс. Дальнейшее добавление смолы ЭТФ нецелесообразно, происходит резкое снижение прочности при растяжении. Полученные плёнки прозрачны, имеют золотистый окрас.

Такой характер влияния модификаторов на свойства плёнок полиимида можно объяснить возможными структурными

изменениями в полимере в присутствии модификатора: увеличение подвижности надмолекулярных образований (об этом свидетельствует снижение вязкости полиамидокислоты при модификации "Лапролатами") приводит к ускорению релаксационных процессов и позволяет формировать в полимере при переработке более энергетически уравновешенную надмолекулярную структуру с меньшим уровнем внутренних напряжений и улучшенными физико-механическими свойствами.

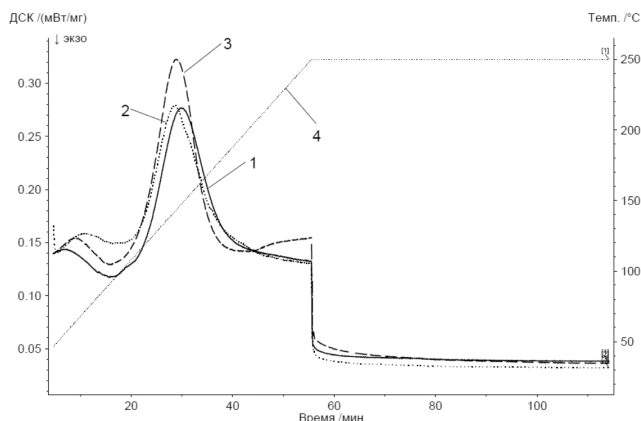


Рис. 15. ДСК-термограмма. 1 – кривая ДСК плёнки ПАК; 2 – кривая ДСК плёнки ПАК с 2% ЭТФ; 3 – кривая ДСК плёнки ПАК с 15% Лапролат 301Г; 4 – температурный режим нагрева

Нами была также исследована кинетика имидизации модифицированных плёнок ПАК методом дифференциально-сканирующей калориметрии (рис. 15). Необходимо отметить, что при введении в плёнку модификаторов наблюдается смещение пика, соответствующего началу реакции имидизации, в область более низких температур (143,2°C – при введении 2% ЭТФ, 143,4°C – при введении 15% Лапролат 301Г, у не-

модифицированной плёнки пик наблюдается при температуре 146,7°C). При введении модификаторов уменьшается вязкость системы, увеличивается подвижность полимерной цепи и реакция имидизации протекает при более низких температурах.

Таким образом, в результате исследований:

- установлена зависимость прочности при растяжении и относительного удлинения при растяжении полиимидных плёнок от температуры и времени циклизации. По данным ИК-спектров максимальная степень циклизации достигается после прогрева полиамидокислоты при 240°C в течение 15 минут;
- изучено влияние модификаторов на свойства полиимидных плёнок. Установлено, что введение 15% "Лапролата 301Г" приводит к увеличению относительного удлинения при растяжении на 8%, а введение 2% ЭТФ приводит к увеличению показателя прочности при растяжении примерно в 1,5 раза.

### Литература

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. - СПб.: Профессия, 2006. - 624 с.
2. Светличный В.М. Термопластичные полиимиды для композиционных материалов: Автореф. дис. доктора техн. наук. - Санкт-Петербург, 2007. - 43 с.
3. Е.В. Кузнецова, В.В. Герашенко, А.Б. Березина и др. Термопластичные полиимиды. Тенденции развития и методы получения. Обзорн. инф. Сер. Производство и переработка пластмасс. Материалы НПО "Пластик", - М.: НИИТЭХИМ, 1991, - 16 с.
4. Энциклопедия полимеров [Текст] / под ред. В.А. Кабанова // изд. "Советская Энциклопедия" / В.А. Кабанов, М.С. Акутин, Н.Ф. Бакеев и др. - Москва, 1974. - Том II. - С. 833-834.
5. Лизунов Д.А. Разработка высокопрочных углепластиков на основе эпоксисодержащих олигомеров: Реф. дис. кандидата техн. наук. - Москва, 2014. - 237 с.

УДК 546.06:535.37

## Гетерофазная полимеризация стирола в присутствии наночастиц оксида цинка

Н.С. СЕРХАЧЕВА, Н.И. ПРОКОПОВ, А.Ю. ГЕРВАЛЬД, Н.А. ЛОБАНОВ, И.А. ГРИЦКОВА

Московский технологический университет, институт тонких химических технологий (МИТХТ), Москва, РФ  
natalia-serkhacheva@yandex.ru

Проведена гетерофазная полимеризация стирола и синтезированы нанокмпозиционные полистирольные микросферы с регулируемым содержанием наночастиц ZnO. Изучены коллоидно-химические свойства полученных полимерных суспензий и показано, что частицы имеют структуру "ядро-оболочка" при содержании ZnO до 30 %.

**Ключевые слова:** модификация, эмульсия, полимеризация, нанокмпозиционные микросферы, оксид цинка, иммобилизация

Heterophase polymerization of styrene was carried out and polystyrene nanocomposite microspheres with controlled content of ZnO nanoparticles were synthesized. The colloid-chemical properties of the resulting polymer suspensions were studied. It was shown that the particles have a "core-shell" structure with a ZnO content of 30%.

**Keywords:** modification, emulsion, polymerization, nanocomposite microspheres, zinc oxide, immobilization.

### Введение

Одной из актуальных проблем в области биотехнологии является создание высокоэффективных композиционных полимер-

ных материалов, обладающих адсорбционными и антимикробными свойствами. В этом плане перспективно получение высокоактивных композиционных полимерных материалов,