

2. Берлин А.А., Шутов Ф.А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров. – М.: Наука, 1980.
3. Беспалова О.Н., Бумбуле А.В., Маркина А.Я. и др. Влияние активаторов разложения порофора на процесс вспенивания полиэтилена // Доклады АН БССР. – 1973. – Т. XVII. – №2. – С. 157-159.
4. Усачева Е.Ю., Ревяко М.М., Полуянович В.Я. Влияние полимерной матрицы на структуру и свойства композиций вспененных полиолефинов // Материалы, технологии, инструменты. – 2000. – №4. – С. 49-51.
5. Усачева Е.Ю., Ревяко М.М., Полуянович В.Я. Вспененные полиолефины, модифицированные термоэластопластом // Труды БГТУ. Серия химии и химической технологии. – 2000. – Вып. VIII. – С. 79-84.
6. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Под ред. Г.С. Каца и Д.В. Милевски. – М.: Химия, 1981.
7. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М.: Химия, 1991.
8. Ревяко М.М., Полуянович В.Я. Плотность упаковки пластифицированно-наполненного полиэтилена // Известия АН БССР. Химическая серия. – 1974. – №4. – С. 56-60.
9. Ревяко М.М. Теплофизические характеристики полиэтилена, наполненного асбестом, стекловолокном // Известия АН БССР. Физико-энергетическая серия. – 1976. – №4. – С. 112-115.
10. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. – Л.: Энергия, 1974.

УДК 678.049.541.64:536.4

О.В. Моисеева, аспирант; Н.Р. Прокопчук, профессор; Э.Т. Крутько, доцент

ПОЛИИМИДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОРИЕНТИРУЮЩИХ СЛОЕВ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ИНДИКАТОРОВ

The possibility of regulation properties of polyimide materials by means of regulating molecular weight of polyamic acid is shown. Oligohydroxymaleimydophenylene has been study as a modifying agent to polyimide for making liquid-crystal display.

В настоящее время широкое применение в технологии изготовления различных индикаторных систем в приборостроении и электронной технике нашли жидкокристаллические (ЖК) органические соединения, устройства на основе которых широко используются для отображения информации.

Вместе с тем имеется ряд нерешенных вопросов, которые включают создание прозрачных экранирующих систем, являющихся одновременно и ориентирующими слоями ЖК-индикаторов. Поэтому поиск и разработка новых материалов для изготовления ориентирующих слоев, в том числе и полиимидных, представляются актуальными.

Для создания ЖК-слоев используются полиэтилентерефталатные пленки, пленки фторполимеров, полиимидные пленки [1]. Но для достижения однородности на полиимидных пленках требуется их натирание. Натирание, наклонное напыление, малоуг-

ловое ионно-лучевое травление образуют волнистую поверхность, что существенно улучшает ориентацию.

В работе [2] приведены результаты исследований по использованию в качестве ориентанта ЖК-пленок поли-(4,4'-дифенилоксид)пиромел-литимида (ППМИ). Полагают, что ориентация жидких кристаллов происходит по микроканалам, которые образуются в ходе натирания ориентационных пленок в одном направлении. А так как при нагревании состояние поверхности изменяется, изменяется и состояние ориентации жидких кристаллов. Следовательно, для получения стабильной ориентации при термообработке выше 400°C необходимо, чтобы при этих температурах пленки не изменяли размеров, т.е. это должен быть полимер с малой степенью усадки.

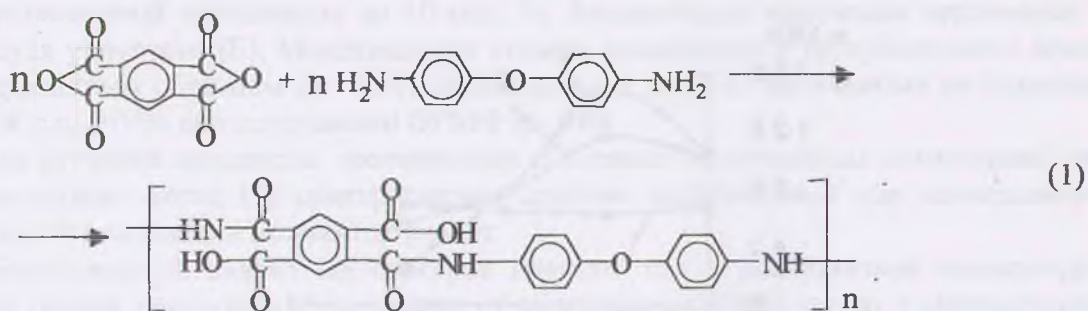
Полиимид ППМИ в ходе циклодегидратации при высоких температурах дает усадку по толщине до 20%, что не обеспечивает равномерной ориентации.

В этой связи актуальна разработка таких полиимидных материалов, которые бы наряду с высокой термостойкостью обладали малой степенью усадки, либо процесса циклодегидратации полиамидокислот, осуществляемого при невысоких температурах.

Целью нашей работы явилась разработка полиимидного материала, обеспечивающего условия создания ориентирующего полимерного слоя в жидкокристаллическом индикаторе.

Объектом настоящего исследования явилось влияние величины молекулярной массы полипиромеллитамидокислоты (ПАК) на пленкообразующую способность полиимидных композиций.

ПАК синтезировали путем взаимодействия диангида пиромеллитовой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида по следующей схеме:



В качестве модификатора полиимидной композиции для изготовления ЖК-экранов исследовали олигогидроксималеимидофенилен (ОГМФ) формулы



где $n=2\div 3$.

Особенности химического строения олигогидроксималеимидофенилена (ОГМФ), обусловленные наличием малеинимидного цикла и полисопряженной структуры олигомера, определяют возможность образования сетчатой структуры полиимида в процессе термообработки и повышенную адгезионную прочность полиимидной пленки к различным субстратам.

Регулирование величины молекулярной массы ПАК, оцениваемой по значениям удельной вязкости 0.5%-ного раствора форполимера в диметилформамиде (ДМФА) при 20°C ($\eta_{уд}$) от 0.2 до 2.0, возможно путем изменения условий синтеза форполимера (температура, продолжительность, концентрация и соотношение реагентов, состав растворителя).

Установлено, что композиции, полученные из полиамидокислоты (ПАК) с удельной вязкостью ($\eta_{уд}$) не менее 0.2, обладают удовлетворительной пленкообразующей способностью, сохраняющейся при введении ОГМФ в количестве до 10 мас. %.

Для получения пленок полиимидных композиций раствор полимера, содержащий модификатор, наносили на стеклянные или кремниевые подложки. После удаления растворителя в вакууме при 20°C пленки снимали с подложек и подвергали термообработке ступенчатым прогревом в вакууме от 20 до 350°C.

Испытания механических свойств образцов изотропных пленок из полиимидных композиций проводили при 20°C на стандартном приборе УМИВ-3. Погрешность измерений составляла 2-5%.

На рис. 1 приведены результаты изучения деформационно-прочностных свойств изотропных пленок, полученных из композиций ПАК, различающихся величиной молекулярной массы и содержанием модификатора.



Рис. 1. Зависимость прочности при разрыве (σ_p) у образцов пленок, полученных из ПАК-композиций с различной удельной вязкостью ($\eta_{уд}$), от содержания модификатора (ОГМФ: 1 - $\eta_{уд}=2.01$; 2 - $\eta_{уд}=1.42$; 3 - $\eta_{уд}=0.94$)

Видно, что содержание от 0.5 до 1 мас. % ОГМФ в ПАК во всех случаях приводит к изменению механических свойств немодифицированных полиимидов. Так, максимальное значение прочности 148 МПа (σ_p) получено для пленок, формируемых из композиций ПАК с $\eta_{уд}=2.01$ при содержании ОГМФ 1 мас. %.

Относительное удлинение при разрыве (ϵ) уменьшается при снижении молекулярной массы ПАК и увеличении содержания ОГМФ в композиции (см. рис. 2).

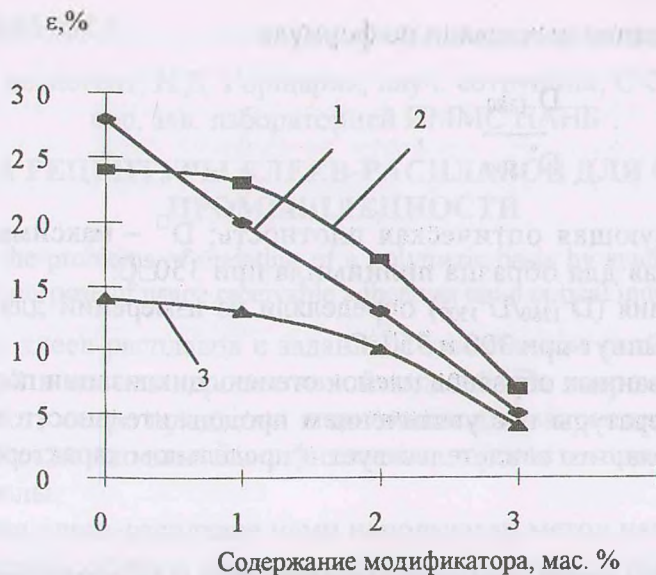


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения при разрыве (ϵ) у образцов пленок, полученных из ПАК-композиций с различной удельной вязкостью ($\eta_{уд}$), от содержания модификатора (ОГМФ): 1- $\eta_{уд}=2.01$; 2 - $\eta_{уд}=1.42$; 3 - $\eta_{уд}=0.94$

В меньшей степени наблюдается упрочнение образцов изотропных пленок полипиромеллитимида (на 15-20%) при модифицировании ПАК с $\eta_{уд}=1.42$. Снижение величины молекулярной массы ПАК до $\eta_{уд}=0.9$ требует для упрочнения образцов изотропных пленок по сравнению с контрольным образцом увеличения содержания модификатора в полимерной композиции до 10 мас. %. Аналогичные изменения характерны и для модуля упругости (E). Максимальная степень увеличения E по сравнению с немодифицированным образцом (до 40%) наблюдается у пленок, полученных из композиций ПАК с $\eta_{уд}=0.94$ при содержании ОГМФ до 10%.

Для изучения процессов, протекающих в пленках полиимидных композиций, нами использован метод ИК-спектроскопии, широко применяемый для исследований термической циклизации полиамидокислот.

Сравнительный анализ ИК-спектров показал, что с повышением температуры прогрева пленок композиций независимо от содержания ОГМФ наряду с уменьшением интенсивности полос поглощения, характерных для амидокислотных групп (3280, 1660, 1550 см^{-1}), наблюдаются появление и рост интенсивности полос поглощения в области 1780 (в дублете с 1720) см^{-1} , 1380, 725 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям групп $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{N}$ в пятичленных имидных циклах, причем их интенсивность с повышением температуры прогревания возрастает до определенного предела. Такие изменения в ИК-спектрах свидетельствуют о протекании в твердой фазе полиамидокислотных композиций реакций циклизации, сопровождающихся превращением амидокислотных групп ПАК в имидные.

С целью выяснения влияния количественного содержания модификатора в полиимидных композициях на процесс циклодегидратации ПАК в отличие от немодифицированного форполимера проведено исследование кинетики реакции в твердой фазе. Изучение кинетики циклизации (образование имидных циклов) проводили по полосе поглощения 1380 см^{-1} .

Степень имидизации вычисляли по формуле

$$i_{1380} = \frac{D_{1380}^t}{D_{1500}^t} : \frac{D_{1380}^{\square}}{D_{1500}^{\square}}, \quad (3)$$

где D^t – соответствующая оптическая плотность; D^{\square} – максимальная оптическая плотность, найденная для образца полиимида при 350°C.

Средние значения ($D_{1380}^{\square}/D_{1500}^{\square}$) определяли из измерений для 10 образцов, прогретых в течение 20 минут при 300 и 350°C.

У всех исследованных образцов пленок степень циклизации полимеров возрастает с повышением температуры и с увеличением продолжительности термообработки до определенного предела, что свидетельствует о предельном характере реакции циклизации.

Таблица

Энергия активации циклодегидратации ПАК-композиций,
содержащих различное количество ОГМФ

№ п/п	Композиция ПАК		E, кДж/моль
	$\eta_{уд}$ ПАК	Содержание ОГМФ, мас. %	
1	1.09	-	20.0±1
2	1.09	0.5	17.8±0.9
3	1.09	1.0	19.2±0.9
4	1.09	2.0	18.4±0.9
5	0.57	5.0	16.3±0.8

Энергию активации (E_a) термической твердофазной циклизации ПАК и ПАК-композиций с ОГМФ определяли графически из зависимости константы скорости от температуры в Аррениусовых координатах.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что в процессе термообработки полиамидокислотных композиций наряду с циклодегидратацией имеют место химические взаимодействия активных групп форполимера с модификатором, приводящие к образованию взаимопроникающих сетчатых структур, а регулирование свойств образующихся сетчатых полимеров возможно не только путем изменения количественного состава композиций, но и варьированием молекулярной массы форполимера. Установлено также, что олигогидроксималеимидофенилен является эффективным модификатором полиимидных композиций, улучшает его деформационно-прочностные и адгезионные характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Brostow, N.A. D'soza, B. Gopalanarayanan. Semicrystalline Thermoplastic Polyimide + Polymer Liquid Crystal Blends: Nonisothermal Calorimetry and Thermogravimetry // Polymer Engineering and Science. – 1998. – Vol. 38. – № 1. – P. 204-211.
2. I.C. Dobojs, M. Gasard. Plasmopolymerized Films as orientating Layers for LCS // Appl. Phys. Lett. – 1974. – № 24. – P. 297.