

А.И. Глоба, ст. преп., канд. хим. наук;
Э.Т. Крутько, проф., д-р техн. наук;
Н.Р. Прокопчук, проф. д-р хим. наук, чл.-корр. НАН Беларуси
(БГТУ, г. Минск)

ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИД, ФРАГМЕНТИРОВАННЫЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ ОЛИГОМЕРОМ

Направленное регулирование свойств ПИ, в том числе и придание им растворимости, возможно осуществлением синтеза полимеров на основе смеси нескольких диаминов или диангидридов и, особенно, синтезом блок-сополимеров. Одним из методов получения блок-сополимеров является использованием заранее синтезированных олигомеров определенной молекулярной массы с различными функциональными группами.

Цель данной работы – получение растворимых пленкообразующих ПИ путем синтеза блоксополиамидокислот (БСПАК) на основе промышленно производимой полиамидокислоты (ПАК) и олигоамидокислоты (ОАК) на основе 4,4'-диаминодифенилоксида (ДАДФО) и диангидрида 4,8-дифенил-1,5-диазабицикло-/3,3,0/-октан-2,3,6,7-тетракарбоновой кислоты (ДАФАЦО) с последующей их химической имидизацией.

Синтез БСПАК осуществляли введением ОАК в виде сухого вещества в количестве 3–25 мас. % в 13 %-ный раствор ароматической ПАК в ДМФА. Синтезированная ОАК хорошо совмещается с раствором ароматической ПАК и может быть введена в количестве до 20 мас. % от содержания ароматической ПАК с образованием однородного прозрачного раствора в ДМФА. При этом наблюдается существенное увеличение вязкости композиции, свидетельствующее об увеличении молекулярной массы полимера и, следовательно, об образовании фрагментированного полимера. Однако пленкообразующую способность такие композиции сохраняют только, если содержание ОАК в ПАК не превышает 9 мас. %. Нижняя граница содержания ОАК, обеспечивающая растворимость композиции, имидизированной химическим способом, составляет 4 мас. %.

Превращение синтезированного блок-сополимера в блоксополиимиды (БСПИ) осуществляли двумя способами – химическим и термическим. Изучение кинетических параметров процесса превращения макромолекул БСПАК в БСПИ проводили методом ИК спектроскопии. Константы скорости начальной стадии химической имидизации БСПАК, измеренные при температурах 22, 35 и 45 °С, примерно

в два раза выше, чем константы скорости этой стадии термической имидизации, измеренные при 170, 185 и 205 °С. При этом энергия активации процесса химической имидизации равна 72 ± 10 кДж/моль, а процесса термической имидизации 87 ± 10 кДж/моль. Такие особенности данного процесса обусловлены тем, что при химической имидизации подвижность о-карбоксамидных звеньев в жидкой фазе существенно выше, чем в конденсированной фазе при твердофазной термической имидизации. Расчет степени имидизации по полосе с максимумом при 1380 см^{-1} (валентные колебания связи С–N в имидном цикле) показал, что ее предельное значение составляет 92–93 % и достигается за 60 мин при 20 °С. Аналогичным методом установлено, что максимальная степень имидизации БСПИ, полученного термической имидизацией составляет 86 – 87 %.

Следует подчеркнуть, что синтезированный БСПИ, имидизированный химическим способом, в отличие от аналогичного полимера, полученного термической имидизацией, сохраняет свою растворимость в полярных апротонных растворителях. Это связано, по-видимому, с тем, что в мягких условиях химической имидизации, протекающей в растворе под воздействием водоотнимающей смеси реагентов, в полимере затруднены межмолекулярные взаимодействия, приводящие к потере полимером растворимости. Затруднение для межмолекулярных взаимодействий создают и фрагменты ОАК, содержащие объемные дифенилдиазбициклооктановые звенья.

Для выяснения причин приобретения БСПИ растворимости был проведен анализ структурных и конформационных характеристик полученного полимера. Определение геометрических параметров фрагментов ПИ макромолекул проводили полуэмпирическими квантово-химическими расчетами с использованием модельного гамильтониана RM6 [20] с помощью программного пакета MORAC 2009. Установлено, что конформационный параметр минимален для элементарных звеньев ПАК на основе пиромеллитового диангидрида (ПМДА) и ДАДФО, так как изгиб полимерной цепи происходит только в «шарнирном» атоме кислорода диаминофрагмента повторяющегося звена макромолекулы. Элементарное звено ОАК имеет гораздо более высокое значение конформационного параметра $K_{\text{П}}$, что обусловлено большой свернутостью фрагмента цепи, поскольку изгиб макромолекулы происходит не только в «шарнирном» кислороде, но и в диазобициклооктановых фрагментах ДАФАЦО. В элементарном звене сополиимида, имеющем фрагменты ПАК и ОАК, за счет сочетания жесткого фрагмента ПИ и сильно изогнутого фрагмента ОИ конформационный параметр приобретает промежуточное значение, которое,

однако, в 3,5 раза превышает значение K_{II} для ароматического фрагмента (ПИ). Высокие значения конформационного параметра свидетельствуют о низком уровне межмолекулярных взаимодействий, способствующем созданию более «рыхлой» структуры СПИ и проникновению молекул растворителя между полимерными цепями, их сольватации, набуханию и растворению.

Экспериментально измеренные значения диэлектрической проницаемости и тангенс угла диэлектрических потерь синтезированных БСПИ, которые составляют соответственно $\epsilon = 3,8$ и $\operatorname{tg}\delta = 3,65 \cdot 10^{-3}$, свидетельствуют о том, что полученные фрагментированные диазбициклооктансодержащие БСПИ имеют диэлектрические свойства, близкие к свойствам ПИ на основе ПМДА и ДАДФО, что обеспечивает возможность их использования в качестве диэлектрических слоев в арсенид-галлиевой технологии изготовления микроэлектронных устройств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stewart, J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods V. Modification of MDDO approximations and application to 70 elements / J.J.P. Stewart // J. Mol. Model. – 2007. – Vol. 13, № 12. – P. 1173–1213.

УДК 678.744.32

Р. М. Долинская, доц., канд. хим. наук; Я. Д. Голяк, студ.
(БГТУ, г. Минск)

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДАХ СТАРЕНИЯ

Анализ литературы показал, что для производства уплотнительных резинотехнических изделий, которые могут длительно эксплуатироваться в жестких условиях, актуальным является разработка эластомерных композиционных материалов на основе этиленпропиленовых каучуков с добавкой третьего мономера (ЭПДК). Выбор типа третьего мономера зависит от его влияния на скорость вулканизации и комплекс физико-механических свойств. В связи с этим исследования, направленные на подбор марки ЭПДК, тройного сополимера для разработки эластомерной композиции, для изготовления на их основе уплотнительных РТИ с улучшенным комплексом технологических и эксплуатационных свойств является важной актуальной задачей.

В качестве объектов исследования выбрана эластомерная композиция на основе ЭПД каучука, предназначенная для изготовления