

УДК 541.6.678

А. В. НИКОЛАЙЧИК, А. А. МАРТИНКЕВИЧ, Н. Р. ПРОКОПЧУК, Э. Т. КРУТЬКО

### ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДА ПРИ ЕГО ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ

Разработка новых и интенсификация существующих технологических процессов, развитие авиакосмической техники и микроэлектроники, атомной энергетики и ряда других отраслей промышленности требует от исследователей разработки новых полимерных материалов с повышенной стойкостью к высоким температурам, различного рода излучениям и химически агрессивным средам, высокими механическими и диэлектрическими характеристиками.

Особый интерес в этом отношении представляют ароматические полиимиды. Благодаря уникальному комплексу ценных свойств, сохраняющихся в исключительно широком интервале температур, ароматические полиимиды незаменимы в ряде областей новой техники.

Полиимиды дают широкие возможности для регулирования своих свойств путем введения модифицирующих добавок, что позволяет добиваться максимального соответствия свойств получаемого материала предъявляемым требованиям. Несмотря на большое число работ, посвященных модификации полиимидов, далеко не все вопросы, касающиеся закономерностей изменения свойств модифицированных полиимидов и механизмов влияния модификаторов на свойства материалов, в достаточной мере выяснены [1–3].

Поэтому цель данного исследования — изучение влияния ряда модифицирующих добавок на свойства полипиромеллитимида методами дифференциальной сканирующей калориметрии, дериватографии и термомеханического анализа.

Полипиромеллитимид синтезировали методом двустадийной поликонденсации. Первая стадия реакции состояла в ацилировании 4,4' — диаминодифенилоксида пиромеллитовым диангидридом в диметилформамиде (ДМФА) с образованием полиамидокислоты (ПАК). Синтез вели прибавлением эквимольного количества сухого диангидрида к раствору диамина при 5 °С в течение 2 ч при интенсивном перемешивании. Вторая стадия — дегидроциклизация (имидизация) полиамидокислоты с образованием полиимида проводили термически, путем ступенчатого подъема температуры до 300 °С в вакууме в течение 3 ч.

Образцы пленок соответствующих полиимидных композиций заданного состава получали путем введения в раствор ПАК в ДМФА (13 мас.%) расчетного количества соответствующего модификатора до получения однородной композиции. Отливали пленки на стеклянные подложки. После удаления растворителя в вакууме при 25 °С пленки снимали с подложек и подвергали термической твердофазной циклизации в вакууме.

ДСК-анализ проводили на приборе DuPont 2100 на воздухе в интервале температур от 20 до 450 °С, скорость подъема температуры 5 °С/мин, масса образца 4–6 мг.

Термомеханические свойства образцов определяли на приборе УМИВ—3 (зажимная длина образца 25 мм, ширина образца 5 мм, толщина пленки 40–60 мкм, растягивающее напряжение 1 МПа).

Исследование термостойкости полученных образцов пленок осуществляли в воздушной среде на дериватографе фирмы МОМ типа ОД—103 (навески по 100 мг, шкала весов — 100 мг, конечная температура 1000 °С, скорость подъема температуры составляла 5 °С/мин).

Энергию активации термоокислительной деструкции образцов определяли по данным термогравиметрического анализа методом Бройдо [4].

На ДСК-кривых исследованных образцов наблюдается ряд характерных пиков (рис. 1). С нашей точки зрения, эти тепловые эффекты соответствуют (в порядке возрастания температуры) процессам и характеризуются температурами: удаления остаточного растворителя ( $T_{уд.р.}$ ), начала и максимальной интенсивности процесса образования пространственной сетки ( $T_{сш}^н$  и  $T_{сш}^{max}$  соответственно), начала и максимальной интенсивности процесса

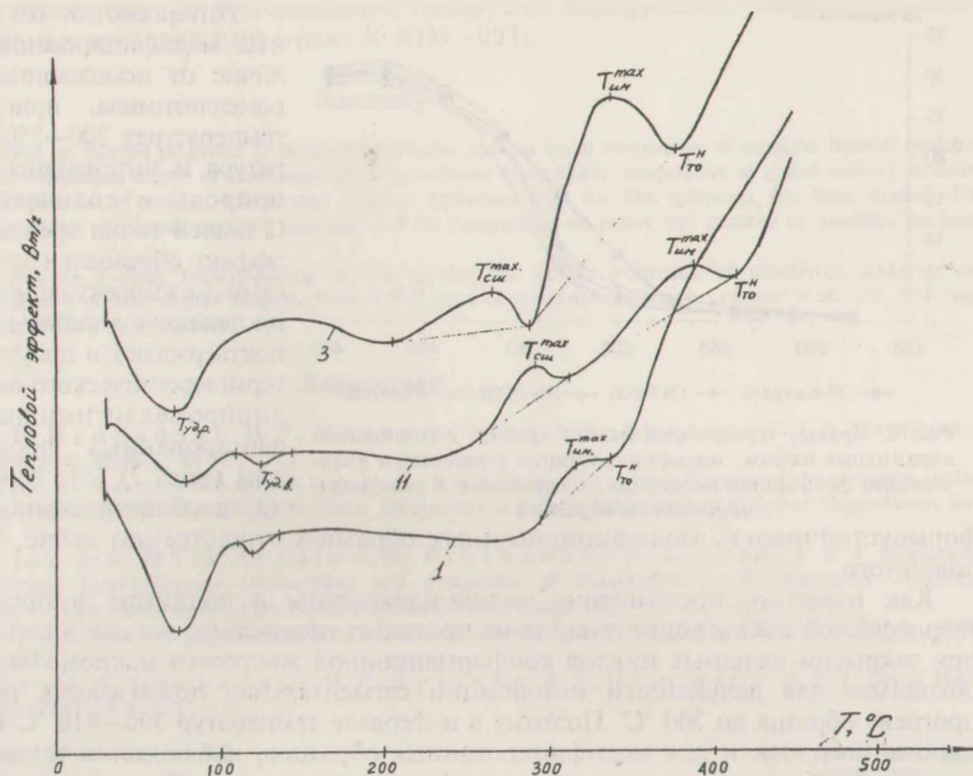


Рис. 1. Кривые ДСК-анализа полипиромеллитимидных пленок (номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице)

доимидизации ( $T_{им}^H$  и  $T_{им}^{max}$  соответственно), начала термоокислительной деструкции образца ( $T_{д}^H$ ).

В таблице представлены упомянутые выше термические и энергетические характеристики модифицированных полипиромеллитимидных пленок. Как следует из анализа приведенных в таблице данных, большинство зависимостей температуры того или иного процесса от количества введенного модификатора имеет экстремальный характер. Так, все использованные в работе модификаторы увеличивают температуру удаления остаточного растворителя. Это связано с формированием в полимере сетчатых структур, что затрудняет выход растворителя из образца.

#### Термические и энергетические характеристики модифицированного полипиромеллитимида

Номер образца	Содержание модификатора, мас. %	$T_{уд.р.}$ , °C	$T_{см}$ , °C	$T_{см}^{max}$ , °C	$T_{им}^H$ , °C	$T_{им}^{max}$ , °C	$T_{д.о.}$ , °C	$E_d$ , кДж/моль
1	0	75	—	—	297	311	360	143
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>								
2	1	77	274	292	316	340	385	151
3	3	57	213	267	295	344	380	153
4	5	100	200	235	304	347	430	145
5	7	125	261	268	285	342		142
6	9	103	270	295	310	351	400	141
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>								
7	1	106	263	295	353	371	425	156
8	3	65	245	246	290	307	349	170
9	5	122	274	301	383	410	440	180
10	7	106	276	310				189
<b>Фурфурольный олигомер</b>								
11	1	75	264	288	348	380	425	153
12	5	95	272	294	327	364	430	143
13	10	75	272	298	314	353	435	138

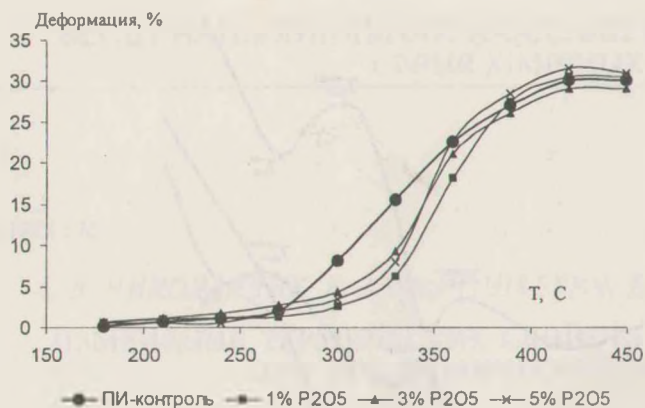


Рис. 2. Кривые термомеханического анализа полипиромеллитимидных пленок, модифицированных различными количествами фосфорного ангидрида по сравнению с немодифицированным образцом

формоустойчивость модифицированных образцов существенно выше, чем немодифицированного.

Как известно, превращение полиамидокислоты в полиимид в процессе термической твердофазной имидизации никогда не протекает полностью, так как в силу увеличивающейся при закрытии имидных циклов конформационной жесткости макромолекулярных цепей необходимая для дальнейшей имидизации сегментальная подвижность не достигается при прогреве образца до 300 °С. Поэтому в интервале температур 300—410 °С как для немодифицированного, так и для модифицированных образцов, наблюдается тепловой эффект, соответствующий процессу доимидизации. Используемые в работе модифицирующие добавки, как уже говорилось выше, способствуют формированию пространственных структур, что еще больше увеличивает жесткость системы. Как следствие, процесс доимидизации модифицированных систем наблюдается при более высоких температурах (таблица).

Введение модификаторов также влияет на температуру начала процесса термоокисления полипиромеллитимида и на энергию активации термоокислительной деструкции. Зависимости  $T_{Т.о.}^H$  и  $E_d$  от концентрации фосфорного ангидрида имеют ярко выраженный экстремальный характер, при этом оптимальной, для достижения наилучшей термостойкости, концентрацией этого модификатора является 3—5%. Введение борного ангидрида в исследованном диапазоне концентраций ведет к монотонному увеличению  $T_{Т.о.}^H$  и  $E_d$ . Фурфурольный олигомер резко увеличивает температуру начала термоокисления, введение лишь 1% этого модификатора повышает данный параметр на 65 °С. В то же время  $E_d$  увеличивается сравнительно мало с 143 до 153 кДж/моль.

Обращает на себя внимание небольшой эндоэффект, имеющий место в области температур 120—130 °С для немодифицированного полипиромеллитимида и полипиромеллитимида, модифицированного фурфурольным олигомером. В то же время для систем, модифицированных ангидридами неорганических кислот, такого пика не наблюдается. Вероятно, данный эндоэффект обусловлен удалением остаточной влаги, образовавшейся в процессе термической твердофазной имидизации, и если в первых двух случаях часть этой влаги остается в объеме образца и испаряется при проведении ДСК-анализа, то в третьем случае используемые модификаторы эту влагу активно поглощают, что и приводит к исчезновению соответствующего пика с кривых ДСК.

Таким образом, в работе изучены закономерности влияния химической природы и количества модификаторов на такие термические свойства материала, как температура начала интенсивной термоокислительной деструкции, температура и степень завершенности процесса имидизации полиамидокислотной композиции, температура формирования пространственных сетчатых структур в образцах, температура удаления остаточного растворителя и влаги из пленочного образца. Изучена зависимость энергии активации термоокислительной деструкции полиимидных композиций от природы и количества модификатора.

Полученные данные позволяют лучше понять механизм влияния модифицирующих добавок на свойства композиций и в известной степени прогнозировать основные характеристики новых полимерных материалов, снижая материальные и временные затраты на их разработку.

Интересно то, что во всех исследованных модифицированных системах, в отличие от немодифицированного полипиромеллитимида, присутствует пик при температурах 200—350 °С, причем температура и интенсивность пика зависят от природы и количества модификатора. С нашей точки зрения, данный тепловой эффект обусловлен химическими процессами межмолекулярной сшивки, которые протекают с участием модификатора. Это подтверждают и полученные нами данные термомеханического анализа образцов полипиромеллитимидных пленок, модифицированных фосфорным ангидридом (рис. 2) [5]. Как видно из рисунка, в области температур 270—370 °С

Данная работа выполнена при материальной поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант ХООМ—093).

### Summary

The influence of modifiers on thermal properties of polypyromellitimide, such as initial temperature of intensive thermal oxidative destruction, temperature and completion degree of imidization of polyamidoacid composition, temperature of spatial network structure formation in specimens, temperature of residual solvent and moisture extraction from the film specimen, has been studied. The dependence of the activation energy of thermal oxidative destruction of the composition on nature and quantity of modifier has been investigated.

The obtained data give us a clear understanding of the mechanism of the influence of modifying additives on composition properties and to a certain degree help to predict the main characteristics of new polymer materials, reducing material and time expenses of their development.

### Литература

1. Крутько Э. Т., Прокопчук Н. Р., Мартинкевич А. А., Дроздова Д. А. Полиимиды. Синтез, свойства, применение. Минск: БГТУ, 2002.
2. Martsinkevich A. A., Prokopchuk N. R., Krut'ko E. T. The influence of the structure of the dianhydride fragment on intermolecular interactions in linear polyimides and their properties // Polymer Degradation and Stability. 1999. Vol. 66. P. 1—4.
3. Martsinkevich A. A., Marc Abadie J. M., Prokopchuk N. R., Krut'ko E. T. Regulation of Conformational Structure, Intermolecular Interactions and Properties of Polyimides // 5<sup>th</sup> European Technical Symposium on Polyimides & High Performance Functional Polymers. Proceedings. Montpellier, France, 1999.
4. Вроидо А. А. Simple sensitive graphical method of treating thermo-gravimetric analysis data // J. Polym. 1969. Vol. 7A, N 10. P. 1761—1773.
5. Мартинкевич А. А., Прокопчук Н. Р., Крутько Э. Т., Паплевко И. Г. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2000. № 4. С.23—26.

*Белорусский государственный  
технологический университет*

*Поступила в редакцию  
18.03.2002*