

Стажер, мл. науч. сотр. К.С. Кокаш; студ. Д.Н. Черепко

Науч. рук. проф. Э.Т. Крутъко

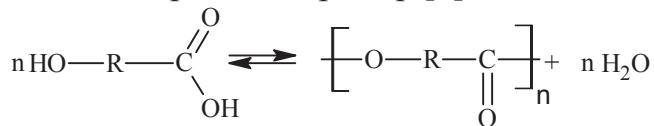
(кафедра полимерных композиционных материалов, БГТУ)

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ – ОСНОВОПОЛАГАЮЩИЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

Поликонденсация – это процесс образования макромолекул путем взаимодействия друг с другом реакционных центров всех реагентов системы [1].

При цепном росте макромолекул на любой стадии процесса в реакционной системе всегда присутствуют исходный мономер, растущие активные цепи и завершившие рост макромолекулы («мертвые» цепи). В процессе поликонденсации мономер (мономеры) в основном исчерпывается на начальных этапах реакции и далее в системе присутствуют только полимеры (олигомеры), реагирующие друг с другом.

Применяемые для синтеза полимеров методом поликонденсации мономеры разделяют на две группы: мономеры для гомополиконденсации и мономеры для гетерополиконденсации. Строение и реакционная способность мономеров для поликонденсационного метода синтеза полимеров играют решающую роль. Для образования цепи из молекул мономеров необходимо, чтобы каждая молекула мономера прореагировала двумя реакционными центрами, например [2]:



На практике чаще используют мономеры с функциональными группами – OH, – COOH, – NH₂. Важной характеристикой мономеров является их функциональность – число реакционных центров (или функциональных групп) в одной молекуле. От значения функциональности зависит возможность образования линейных, разветвленных или трехмерных макромолекул. При поликонденсации бифункциональных мономеров образуются линейные цепи, например, при взаимодействии дихлорангидридов дикарбоновых кислот и диаминов (рисунок 1) [2].

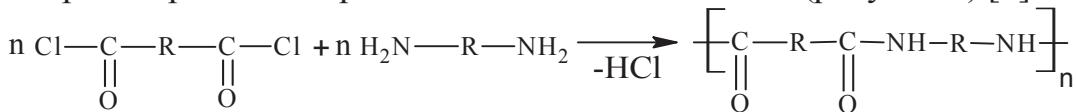


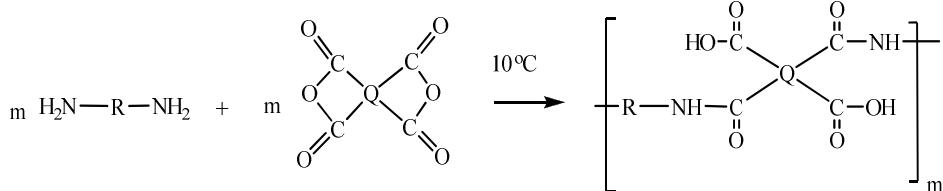
Рисунок 1 – Взаимодействие дихлорангидрида дикарбоновых кислот с диаминами

Если же один или оба исходных мономера имеют три или более функциональных группы, то возможно образование трехмерного про-

строевенного полимера, как в случае поликонденсации триметилолметана и терефталевой кислоты.

Методом поликонденсации в промышленности получают: феноло-карбамидо-, меламино-, анилиноформальдегидные, эпоксидные олигомеры, сложные насыщенные и ненасыщенные, модифицированные и немодифицированные олигомеры и полимеры, полиамиды, фурановые и элементоорганические высокомолекулярные соединения, которые широко используются для создания огромного ассортимента полимерных материалов различного назначения. Среди разработанных полимерных материалов в последние годы особый интерес представляют полиимиды, обладающие уникальным комплексом технически важных эксплуатационных свойств – высокими физико-механическими и диэлектрическими характеристиками, сохраняющимися в широком интервале температур от -200 до +500° С. Благодаря этому они незаменимы в новейших отраслях новой техники и технологии, в том числе авиакосмической. На их основе получают пленки, волокна, композиционные материалы, покрытия. Однако полиимиды обладают не достаточной адгезионной прочностью к различным субстратам, что ограничивает их практическое использование в качестве защитных покрытий в микроэлектронике. В этой связи представляет значительный интерес проведение исследований в направлении улучшения адгезии полиимидных покрытий [3].

Анализ научной и патентной литературы показал, что использование ряда соединений металлов, например, ацетилацетонатов железа, алюминия, меди, кобальта, гексафторфосфата ферроцения, гексафторфосфата кобальтоцения, золота, серебра позволяет решать проблемы адгезии этого уникального полимера, не ухудшая термических и деформационно-прочностных свойств. В данной работе нами в качестве металлоорганического соединения-модификатора промышленно-применяемого полипиромеллитимида (ПМ) использован ацетилацетонат марганца. Синтез полиимida ПМ осуществляли методом поликонденсации 2-х стадийным способом. В качестве исходных мономеров использовали тщательно очищенный перекристаллизацией в уксусном ацетиле с последующим прогревом в вакууме при 250°С диангидрид пиromеллитовой кислоты и свежесублимированный в вакууме 4,4'-диаминодифениловый эфир. Первую стадию синтеза осуществляли в осущенном гидридом кальция и пергнанном в вакууме диметилформамиде. Процесс осуществляли по следующей схеме взаимодействия ароматического диамина с диангидридом тетракарбоновой кислоты (рисунок 2) [2]:



**Рисунок 2 – Взаимодействие ароматического диамина
с дianгидридом тетракарбоновой кислоты**

Реакцию поликонденсации проводили при комнатной температуре в токе тщательно очищенного и осушенного азота. В результате получали вязкий слегка желтоватый раствор форполимера - полиамидокислоты, растворимой в полярных аprotонных растворителях (диметилформамиде, диметилацетамиде, диметилсульфоксида, N-метилпирролидоне или их смесях) с характеристической вязкостью 1,83. Характеристическую вязкость определяли в растворе диметилформамида. В раствор полиамидокислоты вводили расчетное количество модифицирующей добавки ацетилацетоната марганца. При этом раствор полимера приобретал ярко-малиновую окраску, которая не исчезала после термообработки пленок. Из полученного раствора отливали пленки на стеклянные подложки. После удаления растворителя в вакууме при повышенной температуре окрашенные пленки снимали со стеклянных пластин и подвергали термической обработке в инертной среде (в токе азота) в сушильном вакуумном шкафу или в вакууме в специально сконструированной ячейке при постепенном подъеме температуры от комнатной до 350°C. В процессе нагрева происходил процесс циклодегидратации полиамидокислоты с выделением воды в качестве побочного низкомолекулярного продукта и одновременное образование имидного цикла в макромолекулярных цепях полиамидокислоты.

Полученные пленки модифицированного ацетилацетонатом полипиromеллитимида ПМ подвергали тем же исследованиям, что и немодифицированные образцы полиимидных пленок: определяли термическую устойчивость, прочность при разрыве, модуль упругости, относительное удлинение при разрыве.

Адгезию полиимидных покрытий к металлическому, стеклянному, ситалловому или полупроводниковому субстрату определяли с помощью динамометра, методом отрыва.

Исследование спектральных характеристик пленок из модифицированного полиамида осуществляли на ИК фурье-спектрометре Nicolet 7101 в диапазоне частот 4000-300 см⁻¹. Изучение термостойкости полученных образцов пленок проводили с использованием термоаналитиче-

Секция технологии органических веществ
ской системы TGA/ DSCI Mettler Toledo (Швейцария), с температурой в интервале 20-800°C при скорости подъема температуры 5°C/мин.

Деформационно-прочностные свойства модифицированных полимида пленок определяли на разрывной машине УМИВ. Зажимная длина образца 250 мм, ширина 3 мм, толщина пленки 20-25 мкм, погрешность определения не превышала 5-6 % с надежностью 0,95.

Как показали проведенные исследования, механические и термические свойства синтезированных пленок ПМ, модифицированных ацетилацетонатом марганца, обладают повышенными характеристиками в сравнении с немодифицированными образцами. На основании этого можно предположить формирование в системе полимида трехмерной структуры, обеспечивающей упрочнение и снижение подвижности полимерных цепей в системе полимера, что в совокупности приводит к улучшению эксплуатационных показателей полученного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак, В.В. Неравновесная поликонденсация / В.В. Коршак, С.В. Виноградова. – М.: Наука, 1972. – 692 с.
2. Прокопчук, Н.Р. Химическая технология полимеров и композитов / Н.Р. Прокопчук, Э.Т. Крутько. – Минск.: БГТУ, 2013. – 507 с.
3. Коршак, В.В. Термостойкие полимеры / В.В. Коршак. – М.: Наука, 1969. – 381 с.

УДК 667.633.26.019

Студ. Д.В. Эсауленко
Науч. рук. ст. преп. А.И. Глоба

(кафедра полимерных композиционных материалов, БГТУ)

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ НАСЫЩЕННЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОЛИГОЭФИРОВ НА СТАДИИ СИНТЕЗА

В производстве лакокрасочных материалов наиболее широко используются алкидные полимеры. Алкиды представляют собой сложные эфиры многоатомных спиртов с многоосновными кислотами или их ангидридами, модифицированные растительными маслами. К числу преимуществ этого вида лакокрасочных материалов относится частичное использование для их производства возобновляемого природного сырья и возможность изготовления большого разнообразия композиций, которые могут быть использованы в различных целях.