

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ИМИДИЗАЦИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ

Крутько Э.Т., Глоба А.И., Жарская Т.А.

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь

Как известно, процесс термической имидизации форполимеров ароматических полиимидов – полиамидокислот (ПАК) – полностью завершается в вакууме или инертной атмосфере при ступенчатом подъеме температуры до 300–320°C за 2–3 ч и выдержке при этой температуре в течение 15 мин [1]. Однако такой режим циклизации ПАК может быть использован не всегда, потому что воздействие столь высокой температуры часто приводит к деградации свойств изделия, в котором используется полиимид. Проведенные ранее разносторонние исследования привели к компромиссному решению, которое состоит в том, что имидизация ПАК проводится на изделии путем его прогрева при 200°C в атмосфере осушенного инертного газа в течение 4 ч. При такой термообработке полиимидный слой приобретает хорошие диэлектрические свойства, выдерживает воздействие всех технологических сред в процессе изготовления изделия, сохраняет стабильность параметров в течение 7–8 лет, т.е. полного срока службы изделия.

Нами ИК-спектроскопией изучена термическая имидизация ПАК на основе 4,4'-диаминодифенилоксида и пиромеллитового диангидрида, модифицированной коричной, ацетилендикарбоновой кислотами и 4,4'-бис-(диметиламино)бензофеноном. Выбор модифицирующих агентов обусловлен предположением, что их использование приведет к образованию межмолекулярных сшивок в полимере и предотвратит снижение его свойств с течением времени. Спектры поглощения пленок снимали на Фурье-ИК-спектрометре Nicolet 7101.

Экспериментально показано, что, если принять степень имидизации полиимида, подвергнутого прогреву до 320°C, за 100% то степень имидизации полиимида, полученного прогревом немодифицированной пленки при 200°C в течение 4 ч достигает 82%. Процесс имидизации ПАК, модифицированной коричной и ацетилендикарбоновой кислотами, практически не отличается от имидизации немодифицированной ПАК. График зависимости степени имидизации ПАК, модифицированной 4,4'-бис-(диметиламино)бензофеноном, отличается довольно существенно и показывает, что имидизация протекает несколько быстрее, достигая хоть и не намного, но более высокой степени завершенности.

Введение коричной и ацетилендикарбоновой кислот в полиамидокислоту приводит к повышению молекулярной массы полимера и образованию сшитых пространственных структур за счет взаимодействия этих модификаторов по ненасыщенным связям с концевыми ангидридными группами ПАК по реакции полиприсоединения с образованием амидных связей и образованием сшитой структуры, содержащей наряду с имидными циклами некоторое количество полиамидных звеньев.

Модифицирование ПАК 4,4'-бис-(диметиламино)бензофеноном связано, по-видимому, с каталитическим действием этого соединения, содержащего третичный азот, на процесс термической имидизации ПАК, аналогичным установленному ранее каталитическому действию третичных аминов на процесс химической имидизации полиамидокислот при воздействии смеси уксусного ангидрида с бензолом². Каталитическое действие этого модификатора приводит к ускорению процесса имидизации и достижению такой же степени имидизации, что для немодифицированной ПАК, при прогреве при 200°C в атмосфере осушенного азота в течение 2,5 ч.

Литература

1. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984. – 1056 с.
2. Адрова Н.А., Бессонов М.А., Рудаков А.И. и др. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. – Л.: Наука, 1963. – 212 с.