

Э. Т. Крутько, профессор; Т. А. Жарская, доцент; И. Н. Прокопчук, студент

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИИМИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ И ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРЕДЕЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ СИСТЕМ НА ИХ ОСНОВЕ

The paper is devoted to the chemical modification of poly-4,4'-diphenyloxidepyromellitimide with widely available modifiers – alkylphenolformaldehyde and epoxy-resins. We have found that the using of polyamidoacid compositions contained either alkylphenolformaldehyde or epoxy-resin allows to obtain films and fibre materials. We have studied stress-strained properties, thermal stability, energetic parameters and structural characteristics of mechanical destruction of modified polypyromellitimide fibres. The research demonstrates sufficient improvement of stress-strained properties and thermal stability of polypyromellitimide fibres contained such modifiers as alkylphenolformaldehyde or epoxy-resins. On the basis of comparison of stress-strained properties and thermal stability of polypyromellitimide fibres containing different modifiers it can be concluded that the variety and quantity of functional groups is considered to be the main factor causing the increase of this essential operational properties.

Введение. В связи со стремительным развитием новейших технологий и техники актуальной является задача создания полимеров, устойчивых к силовым воздействиям, а также к термическому и термоокислительному разложению. Этим требованиям в полной мере удовлетворяют ароматические полиимиды. На основе этих полимеров можно получать материалы, способные работать в широком температурном интервале: они сохраняют прочность и эластичность от -196 до $400-500^{\circ}\text{C}$. Полиимиды стойки к радиационному облучению, обладают высокой химической стойкостью, имеют низкий коэффициент линейного термического расширения.

На основе полиимидов изготавливаются практически все виды полимерных материалов: пленки, пластмассы, лаковые покрытия, пеноматериалы, заливочные компаунды. Полиимидные пленки применяют для пазовой и обмоточной изоляции электродвигателей, в конденсаторах, гибких печатных схемах и др. Пластики на основе полиимидов используются для изготовления поршневых колец, подшипников, уплотнений, электрических соединений, а также в турбинах, арматуре атомных реакторов. Пенопласты на основе полиимидов применяются в качестве высокотемперостойкой звукоизоляции, например в реактивных двигателях. Ряд полимеров этого класса обладает достаточной ориентационной податливостью и способностью образовывать волокна с хорошими технологическими и эксплуатационными характеристиками [1].

Значительное количество работ и обзоров отечественных и зарубежных исследователей посвящено ароматическим полиимидам. Исследован процесс образования структуры термостойкого шитого полимера, полученного из смеси терморепаративных олигомеров: термически устойчивого полиаминоимида и менее термостойкого мочевиноформальдегидного олиго-

мера. Изучена модификация полипиромеллитимида неводными растворами на основе молекулярного йода и йодида меди, позволяющая обеспечить полупроводниковые и каталитически активные слои. Использовалась смесь металл- и фосфорсодержащих добавок для повышения термостабильности полиалканимида. Были получены сетчатые полиимиды из полиаминоимида и пиромеллитамидокислот, проведен анализ влияния амидокислот на формирование структуры сополимеров, в частности на частоту шивки.

Приобретая целевые свойства, вышеупомянутые сополиимиды, модифицированные и сетчатые полиимиды уступают по термостойкости и механическим свойствам ароматическим полиимидам, синтезированным на основе диангидридов тетракарбоновых кислот и диаминов, в частности промышленно производимому полиимиду на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты и 4,4'-диаминодифенилового эфира.

В свою очередь, устойчивость полипиромеллитимида в температурном и силовом полях можно повысить посредством его химической модификации.

Цель настоящей работы – улучшение термических и деформационно-прочностных свойств полипиромеллитимидных волокон путем введения в качестве модифицирующей добавки в поли-4,4'-дифенилоксидпиромеллитимид на стадии полиамидокислоты доступных алкилфенолформальдегидной либо эпоксидной смол.

Экспериментальная часть. Исходными реактивами для синтеза полиамидокислоты марки ПМ являлись: пиромеллитовый диангидрид (белое кристаллическое вещество с температурой плавления 286°C , очищаемое вакуумной возгонкой); 4,4'-диаминодифениловый эфир (кристаллическое вещество с температурой плавления 191°C , очищаемое перекристаллизацией из раствора в изопропиловом спирте); диметилформа-

мид – полярный апротонный растворитель, осушаемый вакуумной перегонкой.

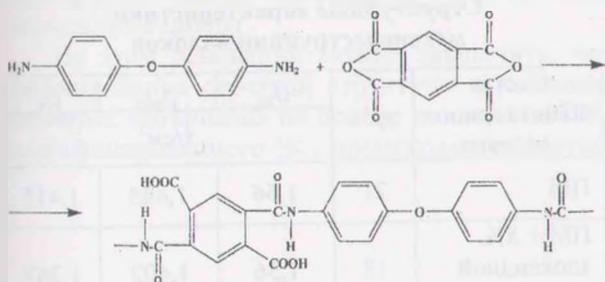
Модификаторами служили алкилфенолформальдегидная смола марки 101 АМ ТУ 2221-017-05788572 (АФС) и эпоксидная смола марки ЭД-16 ГОСТ 10587-93 (ЭС).

Экспериментально нами было установлено, что растворы полиамидокислот 4,4'-диаминодифенилоксида и пиромеллитового диангида в диметилформамиде хорошо совмещаются с растворами эпоксидной смолы и алкилфенолформальдегидной смолы. Данное совмещение не приводит к деструктивным процессам в полиамидокислоте.

На основании ранее полученных экспериментальных данных для модифицированных полиимидных пленок для изучения модифицированных ПАК-волокон нами были выбраны композиции с содержанием эпоксидного модификатора 5% и алкилфенолформальдегидного модификатора 3%.

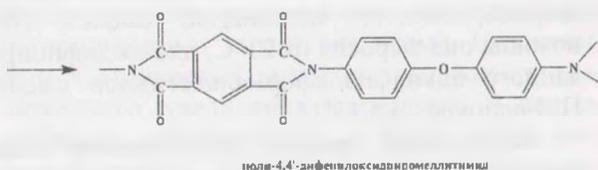
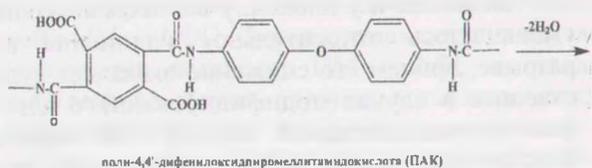
Синтез полиимида проводили по двухстадийному способу. На первой стадии осуществляли синтез полиамидокислот (ПАК) по гетерогенному способу на микроустановке с объемом реактора 40 см³ и скоростью вращения лопастной мешалки 60 об/мин при температуре реакционной смеси 10°C.

Продолжительность синтеза составляла 3 ч. Мономеры брались в эквимольном соотношении. Концентрация прядильного раствора составляла 19% мас. Характеристическая вязкость $[\eta] = 1,38$ дл/г.



Формование монофиламентных нитей соответствующих ПАК-композиций заданного состава проводилось на специальном стенде по мокрому способу. В качестве осадительной ванны (20°C) использовался этиленгликоль. Пластификационная ванна – вода при 50°C. Фильтрная вытяжка составляла 500%, пластификационная выбиралась максимально экспериментально достижимой для данной композиции – 200% [2].

Внутримолекулярная дегидроциклизация предварительно высушенных ПАК-волокон осуществлялась в токе азота при плавном подъеме температуры от 20 до 370°C со скоростью 6°C/мин с последующей выдержкой образцов в течение 10 мин при конечной температуре синтеза.



Методики оценки свойств. Прочность, относительное удлинение при разрыве и модуль упругости полиимидных волокон определялись на приборе УМИВ-3 (зажимная длина образца 25 мм, диаметр моноволокна 30–40 мкм, скорость растяжения 5 мм/мин). Погрешность определения механических свойств не превышала 5–10% с надежностью 0,95.

Исследование термостойкости полученных образцов волокон осуществлялось на дериватографе венгерской фирмы «МОМ» системы Паулик-Пауклик-Эрдеи типа ОД-103 (навески по 100 мг, шкала весов 100 мг, конечная температура 1000°C, скорость подъема температуры 5°C/мин).

Энергии активации термоокислительной деструкции (E_d) полиимидных волокон рассчитывались методом Бройдо по данным динамической термогравиметрии [3].

Из табл. 1 видно, что для модифицированного эпоксидной смолой ПМ-волокна его прочность выросла на 43%, для модифицированного алкилфенолформальдегидной смолой ПМ-волокна – на 13%. Эти данные согласуются с ранее полученными для увеличения прочности модифицированных полиимидных пленок.

Таблица 1
Механические и термические свойства волокон из полиимида ПМ, модифицированного эпоксидной смолой и алкилфенолформальдегидной смолой

| Состав полиимидного волокна | Прочность на разрыв σ_r , МПа | Относительное удлинение при разрыве ε , % | Модуль упругости E , МПа | Температура начала деструкции, °C |
|---|--------------------------------------|---|----------------------------|-----------------------------------|
| ПМ | 650 | 10 | 1290 | 499 |
| ПМ + 5% эпоксидной смолы | 926 | 7 | 3070 | 520 |
| ПМ + 3% алкилфенолформальдегидной смолы | 736 | 5 | 2980 | 514 |

Энергетические параметры
механодеструкции волокон

| Состав полиимидного волокна | U_0 | E_a | $\Delta E_{м.в}$ | γ , кДж/моль \times \times МПа |
|---|----------|-------|------------------|---|
| | кДж/моль | | | |
| ПМ | 196 | 145 | 51 | 0,192 |
| ПМ + 5% эпокси- дной смолы | 259 | 161 | 98 | 0,203 |
| ПМ + 3% алкил- фенолформаль- дегидной смолы | 238 | 166 | 72 | 0,206 |

Из табл. 2 видно, что энергия активации механического разрушения макромолекул в неупорядоченных областях структуры возрастает со 196 кДж/моль у ПМ-волокон до 259 кДж/моль у модифицированных ЭС ПМ-волокон и до 238 кДж/моль у модифицированных АФС ПМ-волокон. Структурно-чувствительный коэффициент γ незначительно возрастает, так как модификатор хотя и сшивает макромолекулы в аморфных областях, но препятствует увеличению плотности их упаковки. Энергия межцепных взаимодействий за счет сшивки полиимидных цепей в аморфных областях фрагментами молекул эпоксидной смолы возрастает на 47 кДж/моль, алкилфенолформальдегидной смолы – на 21 кДж/моль.

Таблица 3

Структурные характеристики
механодеструкции волокон

| Состав полиимидного волокна | χ , % | $\rho_{кр}$ | $\rho_{обн}$ | ρ_a |
|---|------------|-------------------|--------------|----------|
| | | г/см ³ | | |
| ПМ | 21 | 1,56 | 1,445 | 1,415 |
| ПМ + 5% эпоксидной смолы | 18 | 1,56 | 1,402 | 1,367 |
| ПМ + 3% алкилфенол- формальде- гидной смо- лы | 19 | 1,56 | 1,423 | 1,391 |

Из табл. 3 видно, что степень кристалличности полиимида падает незначительно (всего на 3% в случае ЭС и на 2% в случае АФС).

Таким образом, повышенная прочность и термостойкость модифицированного волокна ПМ объясняется химической сшивкой макромолекул полиимида олигомерными молекулами модификаторов. Подобная сшивка приводит к возрастанию энергии межмолекулярных взаимодействий $\Delta E_{м.в}$ и, как следствие, к росту потенциальных барьеров разрушения

Так же как и у пленок, у волокон несколько уменьшилось относительное удлинение при разрыве, причем это снижение оказалось существеннее в случае модифицированного алкилфенолформальдегидной смолой ПМ-волокна. Температура начала термоокислительной деструкции увеличилась в обоих случаях: для модифицированного эпоксидной смолой ПМ-волокна она выросла на 21°C, для модифицированного алкилфенолформальдегидной смолой ПМ-волокна – на 15°C.

Полученный прирост устойчивости полиимидных волокон в силовом и температурном полях имеет важное практическое значение, так как изделия из полиимидных волокон обычно эксплуатируются в жестких условиях.

Для объяснения полученного положительного эффекта модификации полиимидных волокон были изучены структурные характеристики и энергетические параметры механической и термической деструкции волокон из полиимида ПМ, которые приведены в табл. 2 и 3.

Значения энергии активации термоокислительной деструкции волокон (U_0) в области комнатных температур и структурно-чувствительного коэффициента γ , входящих в уравнение Журкова, определялись по температурной зависимости разрушающего напряжения пленок $\sigma(T)$ [4]. Величина U_0 с точностью ± 1 кДж/моль рассчитывалась по формуле

$$U_0 = T_0 RT \ln(\tau_{\text{эф}} / \tau_0),$$

где температура нулевой прочности T_0 получена экстраполяцией линейного участка зависимости $\sigma(T)$ к значению $\sigma = 0$; τ_0 – константа.

Эффективная долговечность волокон в условиях их разрушения на разрывной машине определялась из соотношения

$$\tau_{\text{эф}} = 3,7t [T_n / (T_0 - T_n)] 10^{-2},$$

где T_n – температура начала интервала зависимости $\sigma(T)$, в котором определяется U_0 .

Время деформирования образца до его разрушения (t) определяется зажимной длиной образца, скоростью перемещения захватов, относительным удлинением при разрыве материала.

Энергия межмолекулярного взаимодействия рассчитывалась по величине разности энергий активации термоокислительной деструкции волокон (U_0) и их расплавов (E_a).

Степень кристалличности полимера определялась по формуле

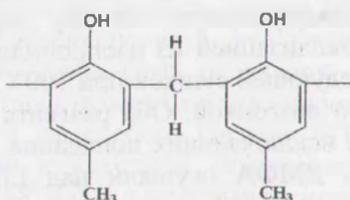
$$\chi = (\rho_{\text{обр}} - \rho_a) / (\rho_{кр} - \rho_a),$$

где $\rho_{\text{обр}}$ – плотность образцов, измеренная флотационным методом; ρ_a – плотность аморфных областей; $\rho_{кр}$ – плотность кристаллической решетки, определенная рентгеноструктурным методом [5].

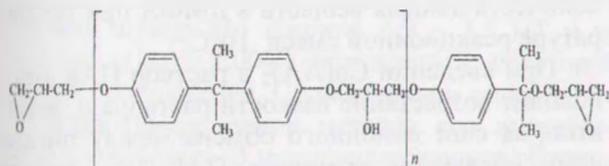
под действием механических напряжений (U_0) и повышенных температур (E_d).

Однако нельзя не отметить тот факт, что, исходя из анализа термических и механических характеристик волокон на основе модифицированного полиимида ПМ, более эффективным модификатором для улучшения деформационно-прочностных свойств полипиромеллитимидных волокон является эпоксидная смола. Такой положительный эффект может быть объяснен, вероятно, различиями в механизмах образования сетчатой структуры композиций полиимид ПМ + ЭС и полиимид ПМ + АФС.

Это объясняется тем, что в случае алкилформальдегидной смолы в процессе образования сетчатой структуры могут участвовать только ОН-группы.



В случае эпоксидной смолы



известно, что в реакцию могут вступать либо ОН-группы (число которых $n = 2-7$), либо эпоксидные циклы.

На этом основании можно заключить, что формирование сетчатой структуры в композиционных материалах на основе полиимида ПМ, модифицированного ЭС, происходит, вероятно,

более эффективно, чем в композициях полиимид ПМ + АФС. Формируемая сетка в случае композиции полиимид ПМ + АФС не такая равномерная, густая, прочная, а следовательно, менее эффективная.

Заключение. В результате настоящей работы был получен новый полиимидный волокнистый материал с улучшенными механическими и термическими характеристиками. Несомненным достоинством является возможность значительного увеличения прочности и термостойкости полиимидного волокна путем частичной замены дорогостоящей полиамидокислоты доступными модификаторами. На основании сопоставления термомеханических свойств полученных модифицированных ЭС и АФС ПМ-волокон следует отметить целесообразность использования модификаторов с различными по природе функциональными группами, а также большим их числом.

Литература

1. Полиимиды. Синтез, свойства, применение / Э. Т. Крутько [и др.]; под общ. ред. Н. Р. Прокопчука. – Минск: БГТУ, 2002. – 304 с.
2. Полиимидные волокна. Получение и свойства / С. М. Якопсон [и др.]. – Л.: НИИТЭХИМ, 1986. – 30 с.
3. Broido, A. Simple sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data / A. Broido // J. Polym. Sci. – 1969. – Vol. 10. – P. 1761–1773.
4. Температурная зависимость прочности полимеров / А. В. Савицкий [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1974. – Т(А) 16, № 9. – С. 2130–2135.
5. Регель, В. Р. Кинетическая природа прочности твердых тел / В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский – М.: Наука, 1974. – 560 с.