

6. Свирский Д.Н. Технологическое обеспечение компактной производственной системы для послойного синтеза деталей из фотополимеров. Дисс. ... к. т. н. – М.: МАИ, 1993. – 195 с.

7. Свирский Д.Н. Экспериментальное исследование технологического процесса послойного синтеза деталей из фотополимерных композиционных материалов // Совершенствование технологических процессов, оборудования и организации производства в легкой промышленности и машиностроении Ч. 2. – Минск: Университетское, 1994. – С. 24 – 26.

УДК 541.6.678

А.А. Мартинкевич, Н.Р. Прокопчук,
Э.Т. Крутько, Л.М. Шостак
(БГТУ, г.Минск)

СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ОГНЕСТОЙКОСТИ ПОЛИИМИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Среди разработанных и нашедших в настоящее время практическое применение термостойких полимеров особый интерес представляют ароматические полиимиды, полученные на основе диангидридов тетракарбонных кислот и ряда ароматических диаминов различного химического строения. Исследования по синтезу и изучению свойств этого класса полимеров интенсивно проводятся научными учреждениями и фирмами Японии, США, Франции, Германии, России [1]. Благодаря высокой термической и радиационной стойкости, прекрасным механическим и электрофизическим свойствам, сохраняющимся в широком температурном интервале, ароматические полиимиды используются в авиационной и космической технике, электротехнике, радио- и микроэлектронике. Несмотря на высокую термостойкость (до 500 °С), полиимиды горючи, что ограничивает их использование в специальных областях новой техники. Анализ научной и патентной литературы показывает, что такие исследования проводятся по закрытым тематикам, и результаты их в открытой печати не публикуются. Таким образом, проблема снижения горючести полиимидов весьма актуальна.

Цель нашего исследования – предложить новые полиимидные материалы с пониженной горючестью, перспективные для использования в радио- и микроэлектронике, приборостроении, авиакосмической технике. Нами изучено влияние различных модифицирующих добавок на горю-

честь, деформационно-прочностные и термические свойства полиимидных материалов.

Образцы пленок соответствующих полиимидных композиций заданного состава получали путем введения в раствор полиамидокислоты в ДМФА расчетного количества соответствующего модификатора. Из полученного раствора отливали пленки на стеклянные подложки. После удаления растворителя в вакууме при 293 К пленки снимали с подложек и подвергали термообработке путем ступенчатого подъема температуры до 623 К в вакууме. Исследование термических свойств полученных образцов пленок осуществляли на дериватографе фирмы MOM 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 (Ед, кДж/моль) рассчитывали по кривой ТГ методом Бройдо. Прочность (σ , МПа), относительное удлинение при разрыве (ϵ , %) и модуль упругости (Е, ГПа) ПИ-пленок определяли на приборе УМИВ-3, (Зажимная длина образца 25 мм., ширина образца около 1,5 мм., скорость растяжения 5 мм/мин, толщина пленки 50-75 мкм.) Горючесть пленок оценивали по значениям кислородного индекса (КИ, % об.) — минимальное количество кислорода в газовой смеси с азотом, необходимое для поддержания горения образца.

Таблица

Свойства модифицированных полиимидных пленок

Композиция	КИ, %	Тд., °С	Ед., кДж/моль	σ , МПа	Е, ГПа	ϵ , %
ПИ-контроль	29	495	143	100	1,52	34
ПИ+1% Р ₂ О ₅	33	517	151	95	1,51	34
ПИ+3% Р ₂ О ₅	54	522	153	80	1,44	32
ПИ+5% Р ₂ О ₅	56	511	145	80	1,36	27
ПИ+1% В ₂ О ₃	33	508	156	74	0,82	33
ПИ+3% В ₂ О ₃	35	528	170	60	0,98	30
ПИ+1% ферроцена	27	400	110	88	1,18	34
ПИ+3% ферроцена	25	381	101	90	1,10	38
ПИ+5% ферроцена	25	374	99	87	0,73	34
ПИ+3% меламина	39	530	154	88	1,31	28

Как видно из представленных в таблице данных, введение борного ангидрида позволяет существенно повысить Ед, но мало сказывается на огнестойкости материала — кислородный индекс расчет на 4-6 %. При этом борный ангидрид плохо совмещается с ПАК, получаемая пленка имеет

включения, из-за чего страдают деформационно-прочностные свойства: на 40 % снижается прочность и на 35 % модуль упругости.

Введение меламина не только заметно увеличивает кислородный индекс, но и ведет к существенному росту температуры начала термоокислительной деструкции: Тд увеличивается на 35 °С. При этом растет и Ед. Однако меламин нерастворим в ПАК, поэтому механические свойства пленок несколько ухудшаются.

Ферроцен оказывает обратное влияние, выступая, по сути дела, инициатором горения – содержащие это соединение полиимидные пленки не только характеризуются меньшими значениями температуры начала термоокислительной деструкции и энергии активации термоокислительной деструкции, но и сгорают при меньшей концентрации кислорода в газовой смеси.

Наилучшие результаты дало введение фосфорного ангидрида: добавка 5 % его позволяет повысить кислородный индекс полиимидного материала с 29 % у немодифицированного полиимида до 56 %, то есть почти вдвое. При этом увеличивается Ед, на 22-27 °С возрастает Тд. Несколько снижаются прочность, модуль упругости и эластичность, однако это, на наш взгляд, не слишком высокая цена за столь существенный рост огнестойкости.

Касаясь природы огнегасящего действия использованных добавок, следует указать, что сведения о ней ограничены [2,3,4], но, по-видимому, она различна для разных модификаторов. Механизм огнезащитного действия меламина многофункционален. При нагревании он, в основном, испаряется, не вступая в химические реакции, при этом его энтальпии испарения, а затем термического разложения в газовой фазе достаточно высоки, что дает основания предполагать, что основа его огнегасящего действия – отвод тепла из зоны реакции и разбавление пламени негорючими газами [5]. Фосфорсодержащие соединения также претерпевают при нагревании серию эндотермических превращений, способствующих рассеиванию тепла. Кроме того, они способны образовывать на поверхности полимера пленку, которая препятствует как диффузии кислорода к полимеру, так и испарению горючих продуктов в зону пламени [6]. Наконец, фосфорный ангидрид способствует образованию трехмерной пространственной сетки в полиимидном материале, что подтверждается данными ТМА – формоустойчивость образцов, модифицированных фосфорным ангидридом несколько выше, чем контрольных.

Таким образом, модификация полиимида в ряде случаев позволяет существенно повысить его огнестойкость, что открывает возможности получения новых высокоогнестойких полиимидных материалов для радио- и

микроэлектроники, авиакосмической техники и других высокотехнологичных отраслей промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Научно-технические направления исследований в производстве полиимидов в СССР и за рубежом. Обзорная информация. НИИТЭХИМ, М., 1976.
2. Pearce E.M., Shalaby S.W., Barker R.H. // Flame-Retardant Polymeric Materials. N.-Y., 1975, Vol. 1, P.239-243.
3. Копылов Б.Б., Новиков С.Н., Онсентьевич Е.Л. и др. // Полимерные материалы с пониженной горючестью. М., 1986.
4. Левчик С.В. Исследование закономерностей действия огнестардантов в алифатических полиамидах // Вестник БГУ, 1998, Сер. 2, № 1, С. 3-13.
5. Weil E.D. // Fire Sci., 1995, Vol. 13, P.104-107.
6. Bodrero S. // Ibid. Stanford. 1992, P.119-124.

УДК 678.762.3

Ю.П. Баженов, П.И. Кутузов,
И.Ш. Насыров, Л. Ф. Шелохнева
(АО «Каучук», г. Стерлитамак,
Башкортостан)

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЦИС-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНА, ПОЛУЧАЕМОГО В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛАНТАНОИДНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

В промышленных условиях освоен синтез лантаноидного цис-1,4-полиизопрена, являющегося близким аналогом натурального каучука. Технология получения и свойства полимера имеют отличительные особенности по сравнению с каучуком, выпускаемым на катализаторе Циглера-Натта. Товарный лантаноидный цис-1,4-полиизопрен под маркой СКИ-5ПМ нашел применение как специальный каучук для изготовления резиновых изделий пищевого и медицинского назначения, а с маркой СКИ-5 выпускается в качестве каучука общего потребления для шинной и резинотехнической промышленности

Ключевые слова: лантаноидные каталитические системы, цис-1,4-полиизопрен, синтетический каучук.