

УДК 541.6.678

А.В. Николайчик, аспирант; Э.Т. Крутько, доцент; Н.Р. Прокопчук, профессор;
А.А. Мартинкевич, ассистент

МОДИФИКАЦИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ИЗ ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДА БИС-АМИДОКИСЛОТОЙ

The research deals with the influence of the chemical nature and quantity of modifier on thermal, energy and mechanical properties of the polyimide material. The obtained information gives a better understanding of the influence of modifying agents on the properties of compositions and to a certain degree predict the main characteristics of new polymer materials, reducing material and time expenses of their development.

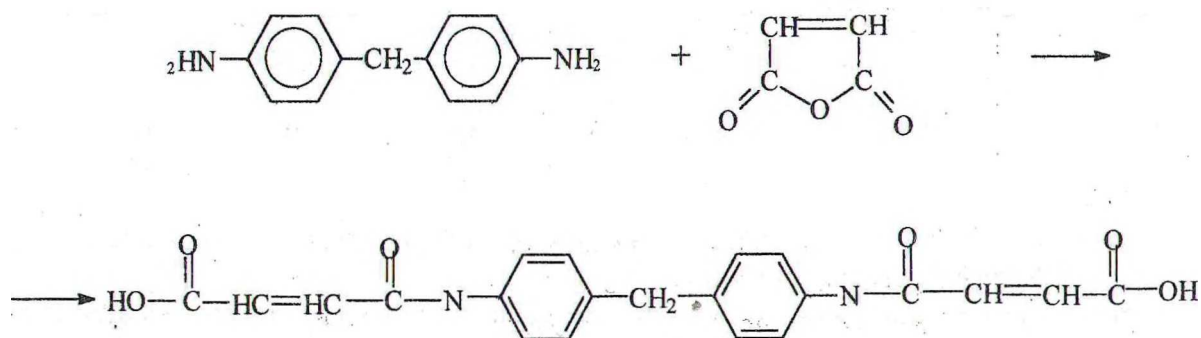
Полиимидные пленочные материалы находят широкое практическое применение в областях микроэлектроники и электронной техники. Благодаря все новым областям использования этих полимеров их применение из года в год расширяется [1 – 3].

Большое число работ посвящено проблемам разработки и исследования данных материалов. Вместе с тем имеется ряд нерешенных вопросов по улучшению механических, термических и адгезионных свойств пленочных полиимидных материалов. Актуальна разработка термостойких полиимидных материалов с меньшей степенью усадки, обладающих фоторезистивными свойствами.

В связи с этим целью данного исследования являлась разработка пленочных полиимидных материалов с улучшенными термическими и механическими свойствами путем модификации полипиромеллитимида.

Ранее было установлено, что бис-малеиноамидокислота является эффективным модификатором полиимидных композиций, структурирует полиимид, улучшая его термические, механические и адгезионные свойства, повышая фоторезистивность полиимидных композиций [4].

В данной работе представляло интерес исследовать возможность химической модификации полипиромеллитимидов бис-амидокислотой, синтезированной путем конденсации 4,4-диаминодифенилметана с малеиновым ангидридом по схеме



Наличие в молекуле бис-амидокислоты неопределенной связи и функциональных карбоксильных групп обуславливает принципиальную возможность использования бис-амидокислоты в качестве модификатора полипиромеллитимида, более эффективно структурирующего полимер по сравнению с бис-малеинимидом соответствующего химического строения.

Форполимер – полиамидокислоту (ПАК) синтезировали низкотемпературной поликонденсацией при 10 – 15° С в диметилформамиде при эквимолярном соотношении диамина и диангидрида.

Бис-амидокислоту на основе малеинового ангидрида и 4,4'-диаминодифенилметана получали путем введения в раствор 4,4'-диаминодифенилметана в диметилформамиде расчетного количества малеинового ангидрида с последующим выделением бис-амидокислоты удалением растворителя в вакууме.

Пленкообразующие композиции получали путем введения в 12%-ный раствор ПАК в диметилформамиде 1 – 30 мас. % амидокислоты с последующим перемешиванием смеси до однородной массы. Затем композицию разбавляли диметилформамидом. Из растворов 8 – 10%-ной концентрации отливали пленки на стеклянные подложки. После удаления растворителя в вакууме при 293К пленки снимали с подложки и подвергали термообработке (ступенчатый подъем температуры от 373 до 623К в вакууме).

Деформационно-прочностные 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 [5].

Результаты экспериментальных исследований свойств изотропных пленок приведены в табл. 1.

Таблица 1

Механические и энергетические свойства поли-(4,4'-дифенилоксид) пиромеллитимида, модифицированного N,N'-бис-амидокислотой

№ образца	Содержание модификатора, %	σ , МПа	ϵ , %	E, ГПа	E_d , кДж/моль	L_{400} , %
1	5	123	22	3,0	156	24
2	10	131	20	3,3	152	21
3	20	141	19	3,9	149	18
4	30	102	14	4,8	119	12
5	0	100	30	2,4	146	34

Установлено, что пленкообразующая способность композиций сохраняется при введении до 30 мас. % модификатора.

Анализ деформационно-прочностных и упругих свойств полипиромеллитимида, модифицированного 1 – 30 мас. % бис-амидокислоты, показывает, что при содержании 20 мас. % модификатора наблюдаются максимальные значения механических характеристик, максимальное повышение прочности и модуля упругости. Эластичность изотропных пленок из модифицированного полипиромеллитимида, оцениваемая по относительному удлинению при разрыве, значительно ниже, чем у немодифицированных образцов.

Изменение механических свойств пленочных материалов, вероятно, можно объяснить тем, что при термической циклизации полиамидокислоты в присутствии бис-

аминокислоты протекают реакции, приводящие как к возрастанию молекулярной массы полиимида, так и к образованию межмолекулярных связей. Образование сетчатой структуры полипиромеллитимида в процессе термообработки пленок подтверждается результатами термомеханических исследований: формоустойчивость модифицированных пленок превышает формоустойчивость немодифицированного полипиромеллитимида [6]. С увеличением содержания модификатора этот показатель для изотропных пленок возрастает (рисунок).

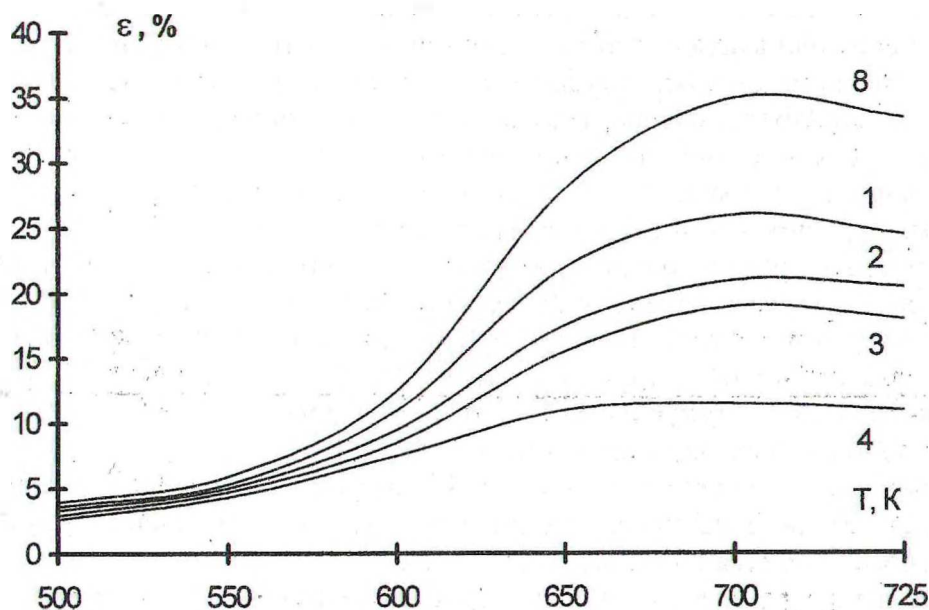
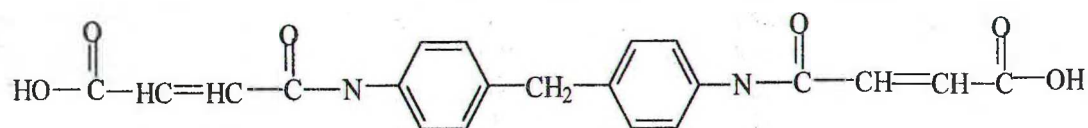


Рис. Кривые термомеханического анализа полипиромеллитимидных пленок, модифицированных различным количеством бис-аминокислоты на основе диаминодифенилметана: 1 — 5 мас. %; 2 — 10 мас. %; 3 — 20 мас. %; 4 — 30 мас. %; 5 — немодифицированный образец пленки ПИМ.

Поскольку двойная связь в N,N' -бис-дифенилметанамидокислоте



активируется соседними карбоксильными группами, например аминокислотными и кислотными в ПАК, она может «раскрываться» при взаимодействии с соединениями, содержащими подвижный атом водорода, полимеризоваться при нагревании выше температуры плавления, путем циклодегидратации превращаться в бис-малеинимид соответствующего химического строения.

При модификации полидифенилоксидпиромеллитимида в процессе термической твердофазной циклизации ПАК возможно увеличение молекулярной массы полиимида как за счет взаимодействия бифункционального модификатора с концевыми группами, так и за счет образования межцепных сшивок, не исключая при этом и гомополимеризации N,N' -бис-аминокислоты.

Эти процессы в совокупности приводят к изменению химической структуры полиимида, а соответственно, и к изменению механических и термических свойств полимера.

Использование в качестве модификатора N,N'-бис-амидокислоты во всех исследованных концентрациях приводит к снижению температуры 5- и 10%-ной потери массы образца (табл. 2). Это, по-видимому, можно объяснить пониженной устойчивостью к термоокислительной деструкции дифенилметанового фрагмента бис-амидокислоты с электронодонорными метиленовыми группами.

Однако однозначно интерпретировать полученные результаты по термической устойчивости сложно. При рассмотрении изменения термической устойчивости модифицированного полиимида с учетом образования сетчатой структуры за счет модификатора, снижающего подвижность звеньев полиимида, следовало бы ожидать увеличения его термостойкости. Однако при этом в узлах «межзвенных» связей образуются «дефектные» циклические и алифатические группы, термическая устойчивость которых значительно ниже, чем у ароматических имидных циклов. При нагревании образцов модифицированного полиимида из-за флуктуации тепловой энергии в этих местах системы энергия теплового движения становится соизмеримой с энергией химической связи в «дефектной» группе, и связь разрывается.

Поскольку температуры 5- и 10%-ной потери массы полимера не являются однозначной характеристикой термостойкости полимерного материала, была проведена отдельная оценка температур начала деструкции основной цепи (T_d) и температур разрушения межмолекулярных химических связей ($T_{м.св.}$).

Данные табл. 2 свидетельствуют, что T_d , характеризующая разрушение основной структуры полимера, изменяется от количества вводимого модификатора, но T_d модифицированного полимера ниже, чем у исходного.

Температура разрушения межмолекулярных сшивок, определяемая с помощью кривых ДТА и ДТГ, практически не зависит от количества модификатора.

Таблица 2

Термическая устойчивость поли-(4,4'-дифенилоксид) пиромеллитимида, модифицированного N,N'-бис-амидокислотой

Содержание модификатора, мас. %	Температура, °С			
	T_5	T_{10}	T_d	$T_{м.св.}$
0	497	520	499	—
5	407	474	487	359
10	398	457	489	360
20	339	472	492	362
30	335	428	489	366

Таким образом, модификация поли-(4,4'-дифенилоксид) пиромеллитимида N,N'-бис-амидокислотой приводит к изменению структуры полимера и влияет на его механические свойства и термическую устойчивость. Регулируя частоту пространственной сетки путем подбора модификатора, можно получать пленочные материалы, не уступающие по термостойкости серийно выпускаемым полиимидным материалам и превосходящие его по упруго-прочностным свойствам и формоустойчивости.

Кроме того, использование в качестве модификатора полипиромеллитимида бис-малеинамидокислоты вместо бис-малеинимида соответствующего химического строения более экономически целесообразно, поскольку позволяет исключать стадию имидизации при синтезе модификатора, тем самым снижая расход реагентов и энергозатраты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Котон М.М., Сазанов Ю.Н. // Наука и человечество. -1996. -С. 278-290.
2. Inone H // Kobunsi.—1997.—V. 46, №8.—Р. 556-559.
3. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров.—Л.: Наука, 1983. –328 с.
4. Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р., Мартинкевич А.А., Дроздова Д.А. Полиимиды. Синтез, свойства, применение.—Минск: БГТУ, 2002.— 303 с.
5. Broido A.A. Simple Sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data // J. Polym. Sci. Pt. A-2. –1969. –V. 7, –№10. –Р. 1761–1773.
6. Мартинкевич А.А., Прокопчук Н.Р., Крутько Э.Т., Паплевко И.Г. Полипиромеллитимид, модифицированный фосфорным ангидридом // Вести НАНБ. Сер. хим.наук –2000.—№4. –С. 23–26.

УДК 678.01:539.1/3+019.39Г1

О.Я. Толкач, ассистент; Н.Р. Прокопчук, профессор

МЕТОД ОЦЕНКИ СРОКОВ ЭКСПЛУАТАЦИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

The method of forecasting of durability of building products from the plastic is developed, allowing taking into account real conditions of their operation. The method is suitable for certification of raw material and finished goods on parameter «durability».

Строительная промышленность республики Беларусь в настоящее время широко использует различные варианты полимерных труб для систем горячего и холодного водоснабжения, отопления, канализации, систем газоснабжения. Все большее применение находят оконные и дверные профили из ПВХ, кровельные материалы из термопласт-композитов и многие другие изделия из пластмасс. В большинстве случаев это продукция зарубежного производства, для приобретения которой необходимы валютные средства. В связи с этим особую актуальность приобретает сертификация этой продукции.

В Белорусском государственном технологическом университете разработан экспресс-метод прогнозирования реальной долговечности полимерных композиционных материалов. Нами определена методология вывода кинетического уравнения для расчета сроков надежной эксплуатации термопластов, связывающего время до разрушения полимера с его энергией активации процесса термоокислительной деструкции. Методами математической обработки экспериментальных данных авторами получены эмпирические коэффициенты, входящие в уравнение для расчета сроков эксплуатации изделий из полиолефинов, ПВХ, ППУ, ПЭТФ.

В основу метода положено общее уравнение

$$\tau = 10^{\alpha(E_d - \Delta E_{м.в} - \Delta E_{уф} - \gamma \sigma_{ст}) + \beta} \times e^{(E_d - \Delta E_{м.в} - \Delta E_{уф} - \gamma \sigma_{ст}) / RT}$$

где τ – долговечность полимерного материала, выраженная в сутках (для перевода в годы полученный результат делится на 365); E_d – энергия активации термоокислительной деструкции, рассчитываемая методом Бройдо по данным динамической ТГ; $\Delta E_{м.в}$ – снижение энергии межмолекулярных взаимодействий на межфазной границе «стенка трубы – теплоноситель»; $\Delta E_{уф}$ – снижение энергии активации деструкции полимера под воздействием УФ света; γ – структурно-чувствительный коэффициент; $\sigma_{ст}$ – напряже-