

УДК 544.032.4

DOI: 10.35211/1990-5297-2021-12-259-115-118

*И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин,
Д. А. Кудрявцева, А. А. Соломатина, Е. М. Сухарева*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОПОЛИИМИДОВ
НА ОСНОВЕ ПИРОМЕЛЛИТОВОГО ДИАНГИДРИДА, 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛОКСИДА
И [2-(АМИНОМЕТИЛ)БИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТ-3-ИЛ]АНИЛИНОВ**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: brunilin@vstu.ru

Впервые изучены термические и термомеханические свойства сополиимидов на основе пиромеллитового диангидрида, 4,4'-диаминодифенилоксида и [2-(аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилинов в инертной среде. Показано, что введение в структуру ароматических полиимидов до 20 % мол. несимметричных вицинальнозамещенных бициклических диаминов позволяет получать материалы с повышенной гидролитической устойчивостью по сравнению с полностью ароматическими полиимидами при сохранении на высоком уровне термомеханических характеристик.

Ключевые слова: полиимиды, вицинальнозамещенные бициклические диамины, термический анализ, термомеханический анализ.

Полиимиды (ПИ) являются классом термостойких полимеров, широко применяемым в различных областях техники благодаря уникальному сочетанию термических, электрических и физико-механических свойств.

В промышленности в основном используются полиимиды ароматического строения. В то же время их применение зачастую ограничено в связи низкой растворимостью и недостаточно высокой гидролитической устойчивостью [1, 2]. В последнее время полиимиды находят применение в качестве перспективных материалов, используемых в микроэлектронике и оптике, в частности, при изготовлении дисплеев электронных устройств. Поэтому большое значение приобрело наличие у полимеров таких свойств, как прозрачность, светопропускание, а также низкое значение диэлектрической проницаемости при сохранении высокой термо- и теплостойкости. Большинство ароматических полиимидов не обладают такими свойствами. По этой причине актуальным представляется поиск новых мономерных структур, которые позволят улучшить свойства и расширить области применения полиимидов. В этой связи внимание исследователей привлекли полиимиды, содержащие различные алициклические фрагменты, которые проявляют вышеуказанные свойства, а также, как правило, имеют повышенную химическую стойкость и растворимость в органических растворителях по сравнению с промышленными ПИ [3–5].

С технологической и экономической точек зрения для улучшения эксплуатационных ха-

рактеристик полиимидов предпочтительно использовать целенаправленную модификацию промышленных полимеров. При этом используемый модификатор должен приводить к заметному улучшению комплекса эксплуатационных характеристик даже при сравнительно небольшом его содержании в составе композиции.

Вопросы сохранения первоначальных свойств полимеров в условиях переработки и эксплуатации имеют очень большое значение в связи с постоянным расширением областей применения высокомолекулярных соединений. По этой причине изучение изменения свойств полимеров под влиянием внешних воздействий, в частности под действием высоких температур и механических нагрузок, является важным этапом при создании новых термостойких полимеров.

Ранее было показано, что введение в структуру ароматических полиимидов 20÷30 % мол. 4-[2-(аминометил)бицикло[2.2.1]-гепт-3-ил]анилина существенно повышает гидролитическую устойчивость полимеров, получаемых распространенным в промышленности двустадийным методом [6]. Однако комплекс эксплуатационных характеристик включает в себя не только гидролитическую устойчивость, но и температурный интервал работоспособности полимерных материалов, который определяется в том числе их термо- и теплостойкостью.

В связи с этим авторами были изучены термические и термомеханические свойства сополиимидов на основе пиромеллитового диангидрида, 4,4'-диаминодифенилоксида и [2-(амино-

метил)бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилинов, с содержанием последних 20 % мол. В качестве объекта сравнения использовали полностью ароматический полиимид на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилоксида (аналог промышленного полиимида ПМ).

Экспериментальная часть

Пиромеллитовый диангидрид (ПМДА). Очищали сублимацией в вакууме при 220–230 °С/266 Па.

4,4'-диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ) квалификации «ч» (содержание основного вещества 99,8 %) использовали без дополнительной очистки.

3-[2-(аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилин (м-АМБцГА) и 4-[2-(аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилин (п-АМБцГА) получали и очищали в соответствии с методикой [7].

N,N-диметилформамид (ДМФА) квалификации «хч» дополнительно сушили кипячением над СаН₂ в течение 8 часов и последующей перегонкой, хранили над молекулярными ситами 4Å.

Синтез (со)полиимидов проводили двухстадийной поликонденсацией, через стадию выделения полиамидокислоты, по стандартной методике с использованием в качестве растворителя ДМФА. Концентрация растворов ПАК на стадии синтеза 13÷20 % масс. Выход полимеров количественный. Приведенная вязкость 0,5 %-ных растворов ПАК в ДМФА $\eta_{пр} = 3,40\text{--}4,00$ дл/г.

Пленки (со)полиимидов формовали поливом на стеклянную подложку. Имидизацию проводили термическим методом. Сформованную пленку полиамидокислоты в течение 30 минут нагревали от 20 до 120 °С при давлении 0,2–0,3 кПа и выдерживали в этих условиях в течение 30 минут. Затем в течение 1 часа тем-

пературу повышали до 300 °С и выдерживали в этих условиях еще 30 минут.

Вязкость 0,5 %-ных растворов ПАК измеряли в вискозиметре ВПЖ-2 при 25±0,1 °С в ДМФА. Диаметр капилляра 0,56 мм.

Исследование термических и термомеханических свойств проводили с использованием оборудования ЦКП «Физико-химические методы анализа» ВолгГТУ.

Совмещенный термический анализ образцов полиимидов проводили на синхронном термоанализаторе STA 449 F3 Jupiter (фирма NETZSCH). Эксперимент осуществлялся в атмосфере инертного газа (аргона). Масса навески образца – 20–30 мг. Скорость нагрева – 5 К/мин, температурный диапазон измерений – 25–1000 °С.

Термомеханический анализ образцов полимеров проводили на анализаторе TMA 402 F1/F3 Hyperion (фирма NETZSCH) в режиме проникновения (пенетрации). Толкатель из кварцевого стекла с плоским концом Ø 1 мм. Нагрузка – 0,5 Н. Размеры образца: Ø 6 мм, толщина – 20–40 мкм. Измерительная система в течение эксперимента продувалась инертным защитным газом (гелий). Расход продувочного газа 80 мл/мин, защитного – 40 мл/мин. Скорость подъема температуры – 5 К/мин, температурный диапазон измерений – 25–500 °С. Для устранения термической предыстории все образцы предварительно прогревали при 375 °С в инертной атмосфере (гелий) в течение 30 минут.

Обсуждение результатов

Результаты исследования термических и термомеханических свойств полученных сополимеров представлены в таблице.

Результаты исследования термических и термомеханических свойств (со)полиимидов на основе ПМДА, ДАДФЭ, [2-(аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилинов

Диамин		Т _д , °С	Т _{5%} , °С	Т _{30%} , °С	Т _г , °С
структура	% мол.				
п-АМБцГА	20	444	476	536	365
м-АМБцГА	20	455	484	542	354
ДАДФЭ	100	552	551	602	356

где Т_д – температура начала деструкции, определена согласно ГОСТ 29127-91 по точке пересечения касательных, проведенных к кривой потери массы на участке отсутствия потери массы и в точке максимальной скорости потери массы образца;

Т_{5%} – температура 5 %-ной потери массы;

Т_{30%} – температура 30 %-ной потери массы;

Т_г – температура стеклования, определена при нагрузке 0,5 Н.

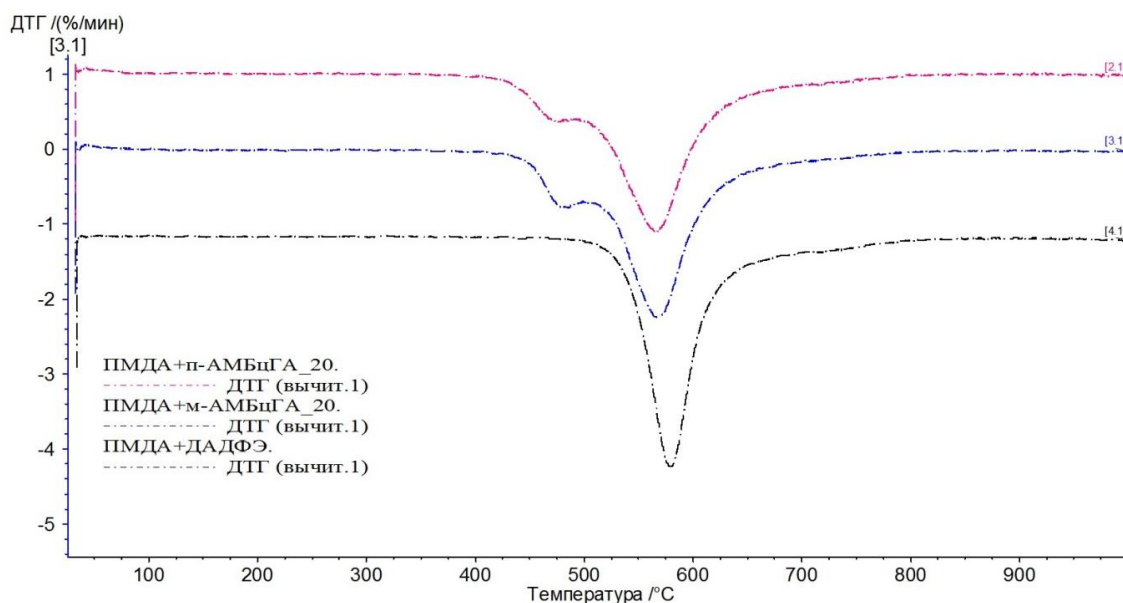
Согласно данным совмещенного термического анализа (СТА), наличие в структуре по-

лиимидов бициклических фрагментов приводит к закономерному снижению термической ус-

тойчивости синтезированных сополимеров по сравнению с аналогом ароматического строения. Так, для ароматического полиимида на основе ПМДА и ДАДФЭ температура начала деструкции (T_d) в инертной среде составляет 552 °С, в то время как для бициклосоодержащих полимеров T_d лежит в области 444–455 °С.

При этом характер деструкции сополиимидов, содержащих в полимерной цепи алициклический каркас, существенным образом отличается от деструкции полностью ароматического полимера. Если разложение полностью аро-

матического полиимида в инертной среде характеризуется одним максимумом на кривой ДТГ (см. рисунок) при 575–580 °С, то в случае сополиимидов на основе [2-(аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилинов на дифференциальных кривых потерь массы регистрируются два пика. Первый низкотемпературный пик в области 465–475 °С связан с пиролизом термолабильных алициклических фрагментов полимерной цепи, а второй – в области 565–575 °С, как и в случае полиимида ПМ, в основном, отвечает разложению ароматических структур.



Кривые ДТГ для сополиимидов на основе ПМДА, ДАДФЭ и [2-(аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилинов

Полученные данные также свидетельствуют о том, что термостойкость сравнительно мало зависит от изомерии исходных бициклических мономеров. Температуры 5 %-ной и 30 %-ной потери массы для полиимидов на основе бициклосоодержащих диаминов, у которых ароматическая аминогруппа находится в *para*- или *meta*-положении практически одинаковы ($T_{5\%} = 476\div 484$ °С, $T_{30\%} = 536\div 542$ °С), хотя и несколько выше для *meta*-производных, вероятно за счет большей плотности упаковки макромолекул.

Анализ данных термомеханических исследований показывает, что исследованные (со)полиимиды не способны к вязкому течению, но имеют четко выраженные температуры стеклования. Однако при нагревании выше 450 °С теряют способность к переходу в высокоэластическое состояние.

Температуры стеклования полученных бициклосоодержащих сополиимидов находятся на

уровне или даже несколько превосходят соответствующую температуру для полностью ароматического полиимида, взятого для сравнения. Причем в отличие от процессов термодеструкции сополиимиды на основе каркасных диаминов, у которых ароматическая аминогруппа находится в *para*-положении, имеют более высокие температуры стеклования по сравнению с аналогичными полимерами на основе *meta*-производных.

Известно, что температура стеклования (размягчения) зависит от многих факторов, в том числе и от химического строения полимера. Введение в структуру полимеров неполярных фрагментов, как правило, уменьшает межмолекулярные взаимодействия за счет экранирования полярных групп макромолекул. Это в свою очередь приводит к снижению температуры перехода в высокоэластическое состояние. С другой стороны, наличие объемных фрагментов в структуре макромолекул может

приводить к уменьшению кинетической гибкости цепи и, как следствие, к увеличению T_g . Вероятно, в случае полученных авторами бициклических сополиимидов снижение кинетической гибкости цепи оказывает большее влияние на температуру перехода в высокоэластическое состояние, чем уменьшение межмолекулярных взаимодействий за счет наличия неполярных алициклических фрагментов. Причем в большей степени этот эффект проявляется для сополиимидов на основе 4-[2-(аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилина.

Выводы

Таким образом, введение в структуру ароматических полиимидов до 20 % мол. Несимметричных вицинальнозамещенных бициклических диаминов позволяет получать материалы с высокими температурами перехода в высокоэластическое состояние, не уступающие по этому показателю полностью ароматическим полиимидам. Наличие алициклических фрагментов в цепи несколько снижает термическую стабильность изученных сополимеров по сравнению с аналогом ароматического строения. Тем не менее между температурами термодеструкции и стеклования сохраняется достаточно большой интервал ($80 \div 100$ °C), что обеспечивает длительную работоспособность полученных полимеров в качестве термостойких материалов в условиях, аналогичных для полностью ароматических полиимидов. В сочетании с более высокой гидролитической устойчивостью сополиимидов на основе [2-(аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилинов это позволяет рассматривать несимметричные вицинальнозамещенные бициклические диамины в качестве перспективных модификаторов ароматических полиимидов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Буллер, К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры; Пер. с нем. / Под ред. Я. С. Выгодского. – М.: Химия, 1984. – 1056 с., ил.
2. Полиимиды – класс термостойких полимеров / М. И. Бессонов [и др.]. – Л.: Наука, 1983. – 328с.

3. Matsumoto, T. Alicyclic polyimides – a colorless and thermally stable polymer for opto-electronic devices / T. Matsumoto // Journal of Physics. Conference Series. – 2009. – № 87 – P. 1-11.

4. Alvarado, M. Characterization of high-performance polyimides containing the bicyclo[2.2.2]oct-7-ene ring system / M. Alvarado, I. I. Harruna // International Journal of Polymer Analysis and Characterization. – 2005. – № 10. – P. 15-26.

5. Ghaemy, M. Synthesis, characterization, thermal and optical properties of soluble polyimides derived from an unsymmetric diamine / M. Ghaemy, R. Aliza-deh, F. Nasr // Journal of Applied Polymer Science. – 2010. – Vol. 118. – P. 3407-3415.

6. Модификация ароматических полиимидов [(2-аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилинами / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, Е. А. Потаенкова, Е. В. Сорокина // Научные химические технологии – 2012 : тез. докл. XIV междунар. науч.-техн. конф. с элементами науч. школы для молодежи, Тула – Ясная Поляна – Куликово Поле, 21–25 мая 2012 г. / РХО им. Д. И. Менделеева, ТГПУ им. Л. Н. Толстого, МИТХТ им. Д. И. Менделеева. – М., 2012. – С. 475.

7. Synthesis of 2-(Aminoalkyl)-3-(aminophenyl)bicyclo[2.2.1]heptanes / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, А. А. Бакшаева, Е. В. Сорокина // Russian Journal of General Chemistry. – 2015. – Vol. 85, No 3. – С. 761-763.

REFERENCES

1. Byuller K.-U. Teplo- i termostojkie polimery; Per. s nem./ Pod red. YA. S. Vygodskogo.- M.: Himiya, 1984- 1056 s., il.
2. Poliimidy – klass termostojkih polimerov / Bessonov M.I. [i dr.], – L.: Nauka, 1983. – 328s.
3. Matsumoto, T. Alicyclic polyimides – a colorless and thermally stable polymer for opto-electronic devices / T. Matsumoto // Journal of Physics. Conference Series. – 2009. – № 87 – P. 1-11.
4. Alvarado, M. Characterization of high-performance polyimides containing the bicyclo[2.2.2]oct-7-ene ring system / M. Alvarado, I. I. Harruna // International Journal of Polymer Analysis and Characterization. – 2005. – № 10. – P. 15-26.
5. Ghaemy, M. Synthesis, characterization, thermal and optical properties of soluble polyimides derived from an unsymmetric diamine / M. Ghaemy, R. Aliza-deh, F. Nasr // Journal of Applied Polymer Science. – 2010. – Vol. 118. – P. 3407-3415.
6. Modifikaciya aromatcheskih poliimidov [(2-aminometil)biciklo[2.2.1]sept-3-il]anilinami / I.A. Novakov, B.S. Orlinson, R.V. Brunilin, E.A. Potaenkova, E.V. Sorokina // Naukoyomkie himicheskie tekhnologii – 2012 : tez. dokl. XIV mezhdunar. nauch.-tekh. konf. s elementami nauch. shkoly dlya molodyozhi, Tula – Yasnaya Polyana – Kulikovo Pole, 21-25 maya 2012 g. / RHO im. D.I. Mendeleeva, TGPU im. L.N. Tolstogo, MITHT im. D.I. Mendeleeva. - M., 2012. - С. 475.
7. Synthesis of 2-(Aminoalkyl)-3-(aminophenyl)bicyclo[2.2.1]heptanes / Novakov I.A., Orlinson B.S., Brunilin R.V., Bakshaeva A.A., Sorokina E.V. // Russian Journal of General Chemistry. - 2015. - Vol. 85, No. 3. - С. 761-763.

I. A. Novakov, B. S. Orlinson, R. V. Brunilin, D. A. Kudryavtseva, A. A. Solomatina, E. M. Sukhareva

RESEARCH OF THERMAL AND THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF COPOLYMERS BASED ON PYROMELLITE DIANHYDRIDE, 4,4'-DIAMINODIPHENYLOXIDE AND [2-(AMINOMETHYL)BICYCLO[2.2.1]HEPT-3-YL]ANILINES

Volgograd State Technical University

Abstract. The thermal and thermomechanical properties of copolyimides based on pyromellitic dianhydride, 4,4'-diaminodiphenyloxide and [2-(aminomethyl)bicyclo [2.2.1]hept-3-yl]anilines in an inert medium have been studied for the first time. It is shown that the introduction into the structure of aromatic polyimides up to 20 mol %. asymmetric vicinally substituted bicyclic diamines allows to obtain materials with increased hydrolytic stability in comparison with fully aromatic polyimides while maintaining a high level of thermomechanical characteristics.

Keywords: polyimides, vicinally substituted bicyclic diamines, thermal analysis, thermomechanical analysis.