

М. Д. КИМ, Р. М. ИСКАКОВ, В. Д. КРАВЦОВА, Б. А. ЖУБАНОВ

ОСОБЕННОСТИ МОДИФИКАЦИИ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ ПОЛИУРЕТАНАМИ

Изучены особенности модификации алициклических полииimidов полиуретаном на основе *n*-толуиленди-зоцианата и диэтиленгликоля. Показано, что при введении в полииimid второго полимера в количестве до 2 мас. % его основные характеристики улучшаются.

В последние годы достаточно интенсивно развивается направление, связанное с модификацией полимеров различными низко- и высокомолекулярными соединениями. Перспективным подходом к созданию новых полимерных материалов с высокими физико-механическими характеристиками и хорошей перерабатываемостью, в том числе на основе полииimidов, является

получение смесей полимеров, принадлежащих к одному или разным классам [1, 2].

Публикуемые работы относятся преимущественно к полииimidам ароматического строения. Между тем алициклические полииimidы также представляют интерес для различных областей техники. В частности, они являются перспективными материалами для создания межслойных

диэлектриков в пакетах мультиинтегральных схем, производства эмаль-проводов, пленочной изоляции, металлизированных пленок с высокой отражающей способностью и т.д. [3, 4].

В настоящее время широко проводятся работы по алициклическим полиимида, синтезируемым из различных диаминов и диангидридов трициклодецентракарбоновых кислот. Получено много интересных данных по этому классу соединений, показаны возможности их использования в различных областях [5, 6]. Однако широкое практическое применение разработанных полимеров сдерживается недостаточно высокими по сравнению с ароматическими аналогами физико-механическими характеристиками, которые могут быть улучшены модификацией другими полимерами. Ранее нами были опубликованы результаты по модификации алициклических полиимида так называемыми «акрилатными» полимерами [7, 8].

Продолжение исследований в данном направлении показало, что для улучшения некоторых свойств разработанных полиимида можно использовать и другие полимеры, в частности полиуретаны. Известно, что полиуретаны, являющиеся достаточно изученными полимерами, вступают во взаимодействие со многими соединениями, что их можно использовать для модификации как самих полиуретанов, так и других высокомолекулярных соединений.

Экспериментальная часть

Очистку исходных веществ и растворителей проводили по стандартным методикам. ИК-спектры снимали на приборе IR-25. Образцы полимеров готовили в виде пленок толщиной 3–5 мкм.

Приведенные вязкости 0,5%-ных растворов полиимида измеряли в вискозиметре Уббелоде при 25°C в ДМФА. Термогравиметрический анализ полимеров проведен на TGA SDTA «Metler Toledo» со скоростью подъема температуры 8 град мин⁻¹. По кривым ТГА рассчитывали температуры начала разложения ($T_{\text{н.p.}}$) полимеров.

Физико-механические (прочность на разрыв, относительное удлинение) и диэлектрические характеристики (тангенс угла диэлектрических потерь, диэлектрическую проницаемость) изучали в стандартных условиях по известным методикам [9, 10].

Диангидриды синтезировали по реакции Дильса–Альдера при УФ-облучении насыщенных в соответствующих углеводородах растворов малеинового ангидрида в присутствии сенсибилизатора ацетофенона. Диангидрид трицикло-[4,2,2,0]^{2,5}-дек-7-ен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (фотоаддукт бензола и малеинового ангидрида, АБ) получали в термостатируемом реакторе из кварцевого стекла облучением раствора малеинового ангидрида в количестве 196,00 г (2,00 моля) в 1000 мл бензола, содержащего 24,12 г (0,20 моля) ацетофенона, ртутно-кварцевой лампой типа ПРК-2М в течение 15 ч. В процессе облучения выпадал кристаллический осадок белого цвета, который отфильтровывали, перекристаллизовывали из пропионового ангидрида, промывали сухим серным эфиром и сушили в вакууме при температуре 80–90 °C до постоянной массы. Выход соединения в пересчете на малеиновый ангидрид составил 80%.

Э.н. АБ – 137,03 (расчетное 137,07), т.пл. 350–352 °C.

Состав и структура диангидрида идентифицированы по данным элементного анализа и ИК-спектрам.

Найдено для C₁₄H₁₀O₆ (АБ), %: С 61,40; Н 3,70.

Вычислено, %: С 61,33; Н 3,65.

ИК-спектры, см⁻¹: 1500 (бензольное кольцо), 1775–1780, 1835–1840 – ангидридные группы [11].

Диангидриды на основе фтор- и хлорбензола, толуола с малеиновым ангидридом (АФБ, АХБ, АТ) получали по методикам, описанным в работах [7, 12].

Растворители – N-метил-2-пирролидон (МП), N,N¹-диметилацетамид (ДМАА), N,N¹-диметилформамид (ДМФА) сушили над молекулярными ситами 4А.

Немодифицированные полиимида получали в присутствии каталитических количеств триэтиламина. Синтез полиимида на основе АБ и 4,4¹-диаминодифенилового эфира (ДАДФЭ) проводили следующим образом: в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и трубкой для ввода инертного газа, помещали 13,70 г (0,05 моля) диангидрида, 10,00 г (0,05 моля) ДАДФЭ, 3,55 г (15 мас. % от суммы мономеров) триэтиламина, приливали 71,1 мл МП. Колбу с реакционным раствором вначале помещали в масляную баню с температурой 50 °C, перемешивали 15 мин, затем в течение 20 мин температуру повышали до

160 °C и реакционную смесь дополнительно перемешивали 4,5 ч. После охлаждения реакционного раствора до комнатной температуры из раствора отливали пленки или полимер осаждали в ацетон (марки «х.ч.»); полученный осадок дважды промывали ацетоном и высушивали в вакуум-сушильном шкафу при температуре 80–90 °C до постоянного веса. Полиимиды на основе диангидридов АФБ, АХБ и АТ синтезировали аналогичным образом.

Элементный состав осажденных полимеров соответствовал теоретически рассчитанному. Полиимидные пленки получали методом полива растворов осажденных полиимидов в МП концентрацией 25% на стеклянные поверхности; в целях удаления растворителя пленки предварительно высушивали нагреванием в вакуум-сушильном шкафу при температуре 80 °C в течение 0,3 ч, затем проводили дополнительную термообработку в интервале температур 80–300 °C в воздушной среде в течение 1,0 ч.

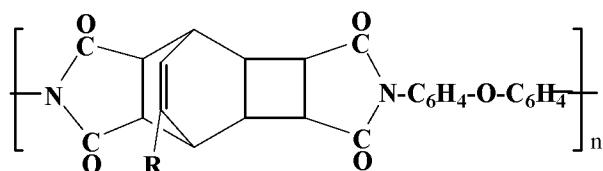
Полимерные смеси из полиимидов на основе диангидридов трициклодесцентратракарбоновых кислот и ДАДФЭ с полиуретаном получали следующим образом: в растворы полиимидов при комнатной температуре вводили от 0,1 до 2 мас. % полиуретана, смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1,5 ч и затем отливали пленки, которые высушивали в интервале температур 80–300 °C в воздушной среде в течение 1,5 ч. Полноту имидизации оценивали по ИК-спектрам.

Результаты и их обсуждение

К настоящему времени разработан достаточно широкий ассортимент полиуретанов, из которых получают волокна, клеи, лаки и эмали. Высокие защитные и электроизоляционные свойства полиуретановых покрытий послужили основанием для применения их во многих отраслях промышленности в качестве надежных электротехнических материалов, для защиты химической аппаратуры, хранилищ нефтепродуктов, оборудования пищевой промышленности, в медицине и т.д. Полиуретаны, содержащие в основной цепи макромолекулы уретановые группы $-NH-CO-O-$, способны сшиваться при нагревании и образовывать взаимопроникающие сетчатые полимеры. Наличие сеток различной природы и устойчивости придает как полиуретанам, так

и другим полимерам, с которыми они образуют новые полимерные системы, новые механические и реологические свойства, обусловленные межцепной ассоциацией как иногенных групп, так и гидрофобных областей. Поэтому они обладают повышенной структурной гетерогенностью и рядом свойств, типичных для двухфазных систем типа блоксополимеров, и т.д. [9, 10].

В целях улучшения механических свойств алициклических полиимидов впервые осуществлена их модификация полиуретаном на основе *n*-толуилендиизоцианата и диэтиленгликоля с ММ 400, который вводили в концентрированный (30%) раствор полиимидов общей формулы



где R = H (АБ), F (АФБ), Cl (АХБ), CH₃ (АТ),

в ДМАА (а также МП, ДМФА) в количестве до 2 мас. %. После тщательного перемешивания из полимерной смеси отливали пленки, которые обрабатывали в интервале температур 80–250 °C в воздушной среде. Исследование основных характеристик пленок из новой полимерной смеси показало, что присутствие полиуретана приводит к увеличению вязкостных характеристик; например, в случае ПИ_{AB} значения η_{sp} возрастают до 1,6–1,8 дL/g (в отсутствие каких-либо модификаторов вязкость составляет около 0,7 дL/g), одновременно повышаются прочность на разрыв и эластичность – до 155–170 МПа и 40–45% соответственно. Аналогичные результаты получены и для других полиимидов. Причем с более высокими вязкостными характеристиками полимерные смеси образуются в МП, затем в ДМАА и ДМФА.

При анализе термических характеристик можно отметить следующее: температуры потери массы новых полимерных систем отличаются от аналогичных характеристик индивидуальных полимеров – смеси разлагаются при более высоких температурах по сравнению с исходным ПУ. В табл. 1 приведены температуры потери массы индивидуальных полимеров и их смесей в присутствии ПУ для ПИ_{AB}. Как видно, в случае 0,5% ПУ 50% потери массы на 80° выше по

Таблица 1. Температурные потери на воздухе полиимида на основе АБ и ДАДФЭ, содержащего полиуретан

Потери массы, %	Temperatura, °C						
	ПИ	ПУ 0,1%	ПУ 0,25%	ПУ 0,5%	ПУ 1%	ПУ 2 %	
5	380	240	340	338	270	280	255
10	395	260	375	375	360	352	345
25	425	275	420	418	435	420	410
50	450	300	535	535	530	530	520
100	760	500	750	760	740	730	715

сравнению с ПИ и на 230° выше по сравнению с ПУ.

Такая же закономерность сохраняется и для других соотношений ПИ-ПУ, что свидетельствует об образовании новых полимерных композиций, температурные характеристики которых выше по сравнению с гомополимером ПУ. По-видимому, в данном случае образуются сшитые структуры за счет полиуретана. Полиимид в выбранных условиях термообработки не образует сшитые структуры, для их образования необходимы температуры 350–400 °C. Оптимальным количеством полиуретана, при котором термические характеристики имеют довольно высокие значения, является 0,10–0,25 мас. %. Аналогичным образом меняются характеристики полиимидов на основе АФБ, АХБ и АТ (табл. 2).

Таблица 2. Температурные характеристики полиимидов в присутствии полиуретана (0,1 мас. %)

Полиимид	Temperatury poteri massy, °C		
	5%	25%	50%
АФБ	345	435	545
АБ	340	420	535
АХБ	335	410	530
АТ	330	405	530

Электрические параметры в присутствии ПУ изменяются незначительно: во всем интервале концентраций полиуретана тангенс угла диэлектрических потерь составляет 0,004–0,006, диэлектрическая проницаемость – 1,8–2,6, пробивное напряжение – 150–185 кВ/М, значения удельного объемного сопротивления – $(2\text{--}4) \cdot 10^{13\text{--}14}$ Ом·М, для немодифицированных полиимидов эти значения находятся в пределах $(2\text{--}4) \cdot 10^{15\text{--}16}$ Ом·М. Однако и для новых полимерных систем эти значения остаются достаточно высокими, что опре-

деляет возможности использования их в электротехнике в качестве пленочной изоляции, для получения компаундов. Следует отметить, что термодинамическая совместимость алициклических полиимидов с данным полиуретаном наблюдается до определенной концентрации его в полимерной смеси – не более 2 мас.%; дальнейшее увеличение количества ПУ вызывает помутнение исследуемых систем, пленки теряют прозрачность, однако их диэлектрические характеристики практически не меняются. При получении компаундов количество ПУ можно увеличить до 30–40 % или использовать смесь ПУ с полиимидом в виде пленок или мелкодисперсных порошков.

Таким образом, изучены особенности модификации алициклических полиимидов полиуретаном на основе *n*-толуилендиизоцианата и диэтиленгликоля с ММ 400. Показано, что совместимость полиимидов с полиуретаном наблюдается до концентрации второго полимера в смеси около 2 мас.%; исходя из термических характеристик оптимальным является 0,10–0,25 мас. % ПУ.

ЛИТЕРАТУРА

- Неверов В.М., Чвалун С.Н., Blackwell J. et al. Особенности строения молекулярных композитов на основе полиимида и найлона-6 // Высокомолекуляр. соед. 2000. Т. 42 А, № 3. С. 450-461.
- Выгодский Я.С., Сахарова А.А., Матиева А.М. Полимеры на основе фтор(мет)акрилатов // Там же. С. 538-541.
- Русанов А.Л., Стадник Т.А., Мюллен К. Новые конденсационные полимеры с низкой диэлектрической проницаемостью // Усп. хим. 1999. Т. 68, вып. 8. С. 760-772.
- Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Bekmagambetova K.N. Nev Fluoro-Containing Polyimides // J. Polymer Sci. 2003. V. 45/3-B, N 4. P. 78-81.
- Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Алмабеков О.А., Бекмагамбетова К.Х. Галогенсодержащие полиимиды. Алматы: Эверо, 2004. 220 с.
- Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Бекмагамбетова К.Х. и др. Новые полиимиды: лаки, волокна, пленки, прессматериалы на их основе // Новости науки Казахстана. 2000. №4. С. 79.
- Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Исказов Р.М., Сареева Р.Б. Новые полимерные системы// Хим. журн. Казахстана. 2005. №. 1 С. 68-79.
- Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Iskakov R., Sarieva R. Nev "Acrilate" Polyimides // 7th Eur. Techn. Symp. on Polyimides. High Performance Functional Polymers. Montpellier. May 9-11. 2005. P. 108-109.
- Саундерс Дж. Х., Фриши К. Химия полиуретанов. М.: Мир, 1968. 328 с.
- Metz S., Jiguet S., Bertsch A., Renaud Ph. New Polyimides // Lab Chip. 2004. V. 4. P. 114-120.

11. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: МГУ, 1979. 240 с.

12. Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Мухамедова Р.Ф. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77, вып. 11. С. 1853-1857.

Резюме

Үшциклокарбон қышқылының кейбір диангидридтері және диаминодифенилоксид негізіндегі поли-имидтерді *n*-толуилендизоцианат пен диэтиленгликоль негізіндегі по-

лиуретанмен түрлендірудің ерекшеліктері зерттелген. Полиимидтердің берілген полиуретанмен сәйкестілгі екінші полимердің концентрациясы 2 мас.%-ға жуық болғанға дейін байқалатыны; термиялық мінездемелері бойынша ПУ 0,10-0,25 мас.% оптимальды болатыны көрсетілген.

*Институт химических наук
им. А. Б. Бектурова МОН РК,
г. Алматы*

Поступила 12.04.06г.