

КОНДЕНСАЦИЯ ЛАНҒАН КҮЙДЕГІ ЗАТТАРДЫҢ ФИЗИКАСЫ ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 539.22+539.31

Н.А.Воронова¹, А.И.Купчишин², Р.М.Искаков³, А.Д.Мурадов¹, Б.Г.Таипова¹

¹Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Алматы;

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы;

Институт химических наук им. Бектурова, Алматы;

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ПОЛИИМИДЕ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ

Осы полимерлік композиттердің құрылымына және физика-механикалық қасиеттеріне полиимид полиэтилентерефталат жүйесінде ПЭТФ құрамының ықпал етуіне зерттеулер жүргізілген. ИК-спектрлер өлшеніп, рентгенографиялық зерттеулер өткізілген. ПИ мен лавсан компоненттерінің арасында қосымша байланыстардың пайда болмайтыны көрсетілген. ПИ-ға ПЭТФ қосылуы композиттер морфологиясының өзгертісіне әкеледі. Лавсанның кірісуі композиттің термотұрақтылығын жоғарлатады.

Effect of content of PET in the system polyimide-PET upon physical-mechanical properties and structure of the polymer composites has been researched. IR spectra have been measured. X-rays research has been done. It has been shown that additional bonds formation does not happen between polyimide components and lavsan. PET doping into polyimide leads to composite morphology change. Lavsan doping increases composite thermal stability.

Одним из приоритетных направлений современной физики конденсированного состояния является изучение закономерностей формирования структуры композиционных материалов и получение различных функциональных композиционных микро- и наноструктурированных высокомолекулярных материалов с регулируемыми электрофизическими (диэлектрические-проводящие), магнитными, оптическими (отражающие-поглощающие) свойствами.

Несомненный интерес при этом представляют полиимиды (ПИ), в том числе алициклического строения, с использованием химической модификации, которая позволяет целенаправленно регулировать процессы формирования структуры материала [1–3]. В создании новых полимерных систем перспективным подходом является получение смесей полимеров, принадлежащих к одному или разным классам, но отличающихся друг от друга структурой макромолекул. В таких смесях жесткоцепные полимеры могут стимулировать ориентацию макромолекул с более гибкой цепью и, наоборот, аморфные гибкоцепные полимеры — приводить к разупорядочению кристаллических полимеров и создавать новые возможности для регулирования их свойств [4, 5]. В ранее проведенных работах были исследованы синтез полимерных композиций [6, 7] и влияние облучения на свойства полимерных композитов на основе полиимидов с добавлением лавсана — полиэтилентерефталата (ПЭТФ) [8].

Данная работа посвящена изучению влияния содержания ПЭТФ в полиимидной пленке на физико-механические свойства и структуру этих полимерных композиций. Измерение вязкости растворов полимеров осуществляли в *m*-крезоле на вискозиметре Убеллоде при 20 °С, концентрация раствора 0,5 дл/г. Были определены как приведенные, так и характеристические вязкости для индивидуальных полимеров и их смесей.

ИК-спектры были сняты по стандартной методике на тонких пленках при комнатной температуре на спектрофотометре «Jasco IR-810» (Япония) в интервале 400–4000 см⁻¹. Микрофотографии поверхности образцов получены с тонких пленок, отлитых из 7 %-х крезольных растворов.

Термоустойчивость полимеров была определена на дериватографе Metler Toledo STAR6e (Швейцария). Пленки каптона размещались на подложке в держателе, который устанавливался на спиннере дифрактометра D8 ADVANCE (Bruker AXS). Измерения проводились на излучении $\text{CuK}\alpha$ с $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. В случае неэластичного состояния и коробления пленки приклеивались к подложке с помощью пасты Рамзая, невидимой для рентгеновского излучения. На рисунке 1 приведены данные по изучению влияния соотношения полимеров на приведенную вязкость ($\eta_{\text{пр}}$) композита. Как видно из рисунка, исследуемая зависимость во всех соотношениях массового процента ПЭТФ в ПИ имеет аналогичный характер.

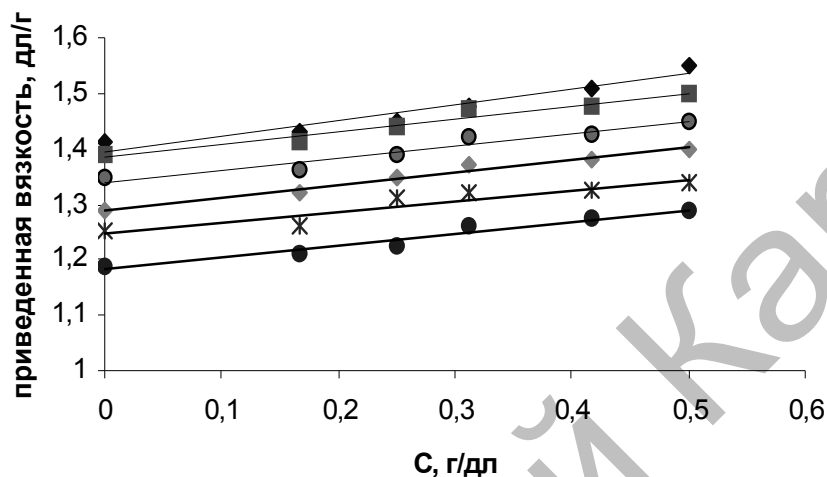


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов ПИ/ПЭТФ смесей с различным соотношением компонентов: 95/5 (◇), 90/10 (□), 85/15 (○), 80/20 (◆), 75/25 (*), и 70/30 (●)

Из проведенных исследований видно, что аддитивная зависимость вязкости от состава компонентов обусловлена тем, что между ПИ и ПЭТФ не происходит образования каких-либо связей, а также не наблюдаются конформационные изменения.

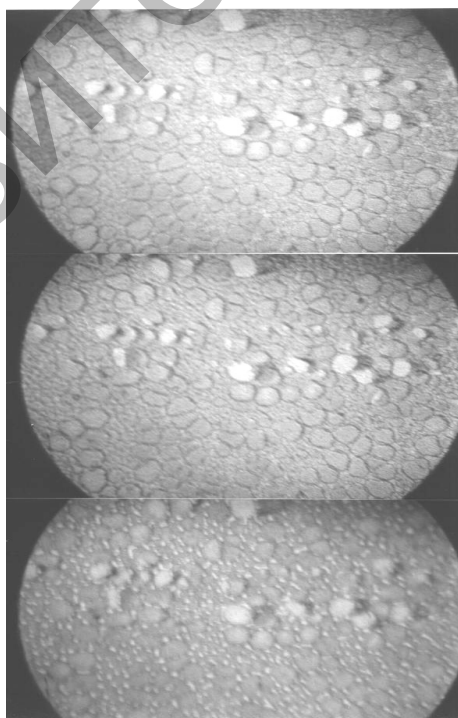


Рис. 2. Микротография пленки смесей ПИ/ПЭТФ 90 %:10 %

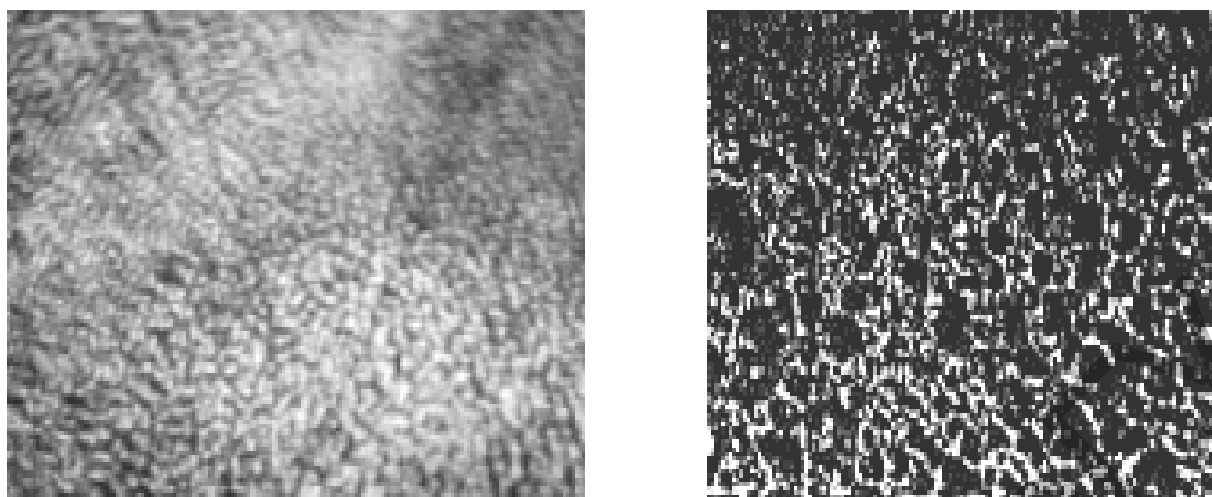


Рис. 3. Микроскопическая структура полиимидных композиционных пленок с содержанием ПЭТФ 1 (слева) и 10 масс. % (справа)

С целью получения информации о размерах и тонкой структуре доменов оптической микроскопией были исследованы поверхности пленок. Общая картина морфологии смесей представляет собой прозрачную однородную полиимидную матрицу с равномерно распределенными в ней частицами дисперсной фазой П2 с размерами в интервале 1–50 мкм. На рисунке 2 приведена микрофотография пленки растворов смесей состава 90 % ПИ — 10 % ПЭТФ. На микрофотографии видны домены — структуры гексональной формы.

Кроме того, добавление второго полимера приводит к изменению морфологии полимерных пленок. При этом морфология материалов является мезопористой.

С увеличением содержания ПЭТФ структура конечной пленки становилась более пористой с размером пор до 40 нм при 10 масс. % ПЭТФ (рис. 3). Увеличение содержания ПЭТФ выше 10–12,5 масс. % вызвало проявление термодинамической несовместимости полимеров в виде формирования непрозрачных участков пленки.

Данные ТГА анализа указывают на состав образуемых пленок, соответствующих составу полимеров в исходном растворе (табл.). Из таблицы видно, что с увеличением концентрации ПЭТФ уменьшается содержание имидов, содержание амидокислоты растет и достигает 12 масс. %.

Т а б л и ц а

Состав полиимидных смесей

Тип смеси	Содержание имидов, масс. %	Содержание амидокислоты, масс. %	Содержание ПЭТФ, масс. %	
			гравиметрически	по данным ТГА
Гомополиимид	89,8	10,2	–	–
ПИ-ПЭТФ 1 %	86,1	12,4	1,05	1,15
ПИ-ПЭТФ 2 %	83,8	12,0	2,1	2,25
ПИ-ПЭТФ 5 %	80,5	11,8	5,1	7,7
ПИ-ПЭТФ 10 %	77,9	11,4	10,2	10,3
ПИ-ПЭТФ 15 %	74,2	10,9	15,3	14,9
ПИ-ПЭТФ 20 %	65,7	10,6	20,4	24,3
ПЭТФ	–	–	–	94,9

Для подтверждения результатов, полученных методами вискозиметрии, проведено ИК-спектроскопическое исследование полимеров. Наблюдается прямо пропорциональная зависимость роста интенсивности полосы 1100, относящейся к деформационным колебаниям С–О связи сложного эфира с увеличением содержания ПЭТФ в смеси. Из анализа ИК-спектров индивидуальных полимеров и их смесей следует, что не наблюдается появления новых или смещения полос поглощения, характерных для исходных полимеров, т.е. не происходит образования новых связей между смешиваемыми компонентами ПИ и ПЭТФ (рис. 4). Проведен рентгенофазовый анализ индивидуальных полимеров и

композита. Рентгенограммы, как исходных полимеров, так и их смесей, представляют собой аморфное гало при $\theta=11^\circ$. Результаты анализа показали, что для всех полимерных систем не наблюдается рефлексов, ответственных за кристалличность. Исследования показали, что вплоть до 70 % содержания полиимида образуются совместимые гомогенные композиты (рис. 5).

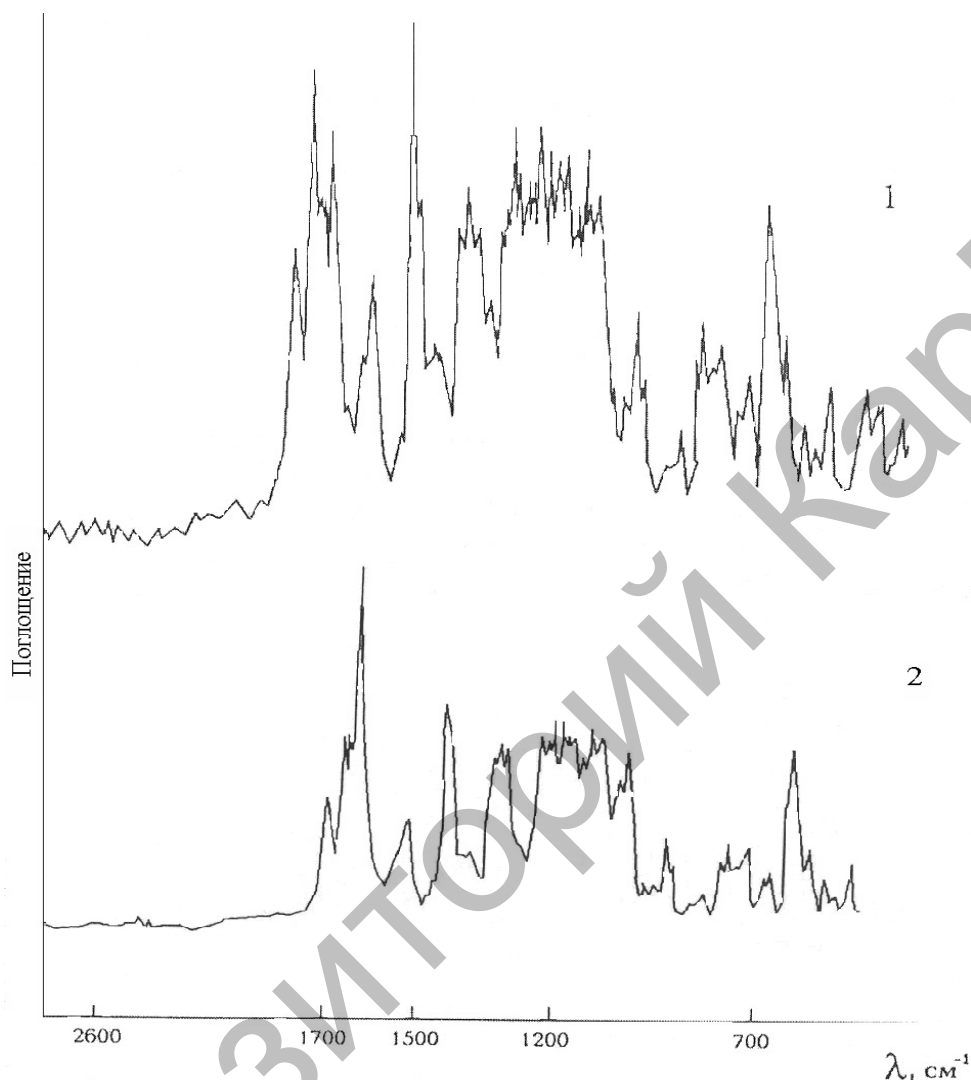


Рис. 4. ИК-спектры полимерной композиции ПИ/ПЭТФ: 1 — ПИ/ПЭТФ (90 %:10 %); 2 — ПИ/ПЭТФ (80 %:20 %)

Измерение проводили в интервале температур 20–800 °С при скорости нагрева 8 град/мин (рис. 6). О термостойкости судили по температуре начала разложения образцов, которую определяли по точке, соответствующей 5 %-й потере массы полимера. Из графика видно (по оси абсцисс — температура, а по оси ординат — скорость потери веса), что введение лавсана повышает термостабильность для композита 5 % ПЭТФ на 15 °С, для 20 % — на 50 °С. Таким образом, лавсан образует гомогенный композит с полиимидом, повышая его термические показатели.

В заключение можно сделать выводы о том, что аддитивная зависимость вязкости от состава компонентов обусловлена тем, что между ПИ и ПЭТФ не происходит образования дополнительных связей, а также не наблюдаются конформационные изменения.

Добавление второго полимера приводит к изменению морфологии полимерных пленок. При этом морфология пленочных материалов является в большей или меньшей степени мезопористой. С увеличением содержания ПЭТФ структура конечной пленки становится более пористой, с размером пор до 40 нм при 10 масс.% ПЭТФ. Увеличение содержания ПЭТФ выше 12 масс. % вызывает проявление термодинамической несовместимости.

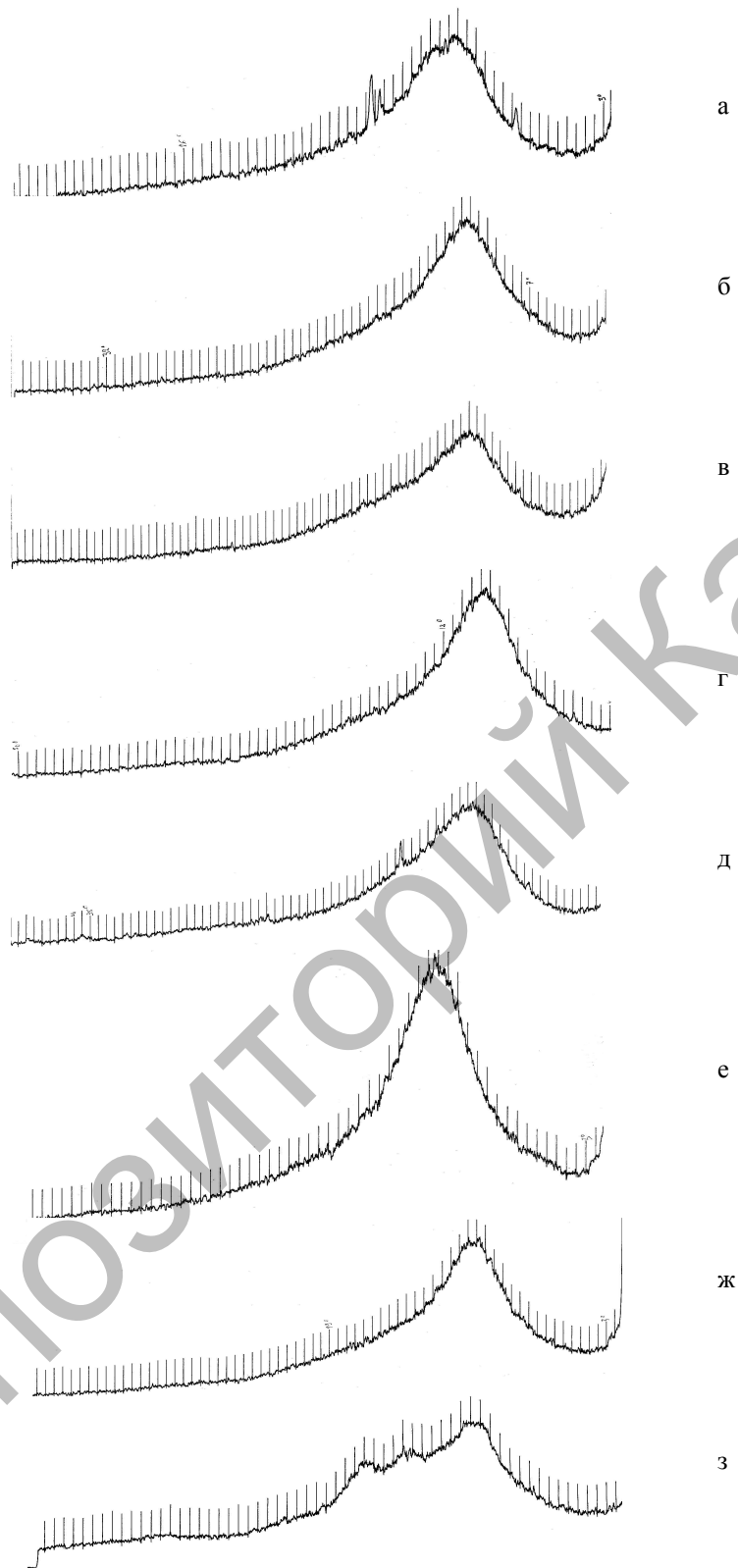


Рис. 5. Рентгенограммы ПЭТФ (а) и полиимидных смесей ПИ/ПЭТФ (95 %:5 %) (б); ПИ/ПЭТФ (90 %:10 %) (в); ПИ/ПЭТФ (85 %:15 %) (г); ПИ/ПЭТФ (80 %:20 %) (д); ПИ/ПЭТФ (60 %:40 %) (е); ПИ/ПЭТФ (70 %:30 %) (ж); ПИ/ПЭТФ (50 %:50 %) (з)

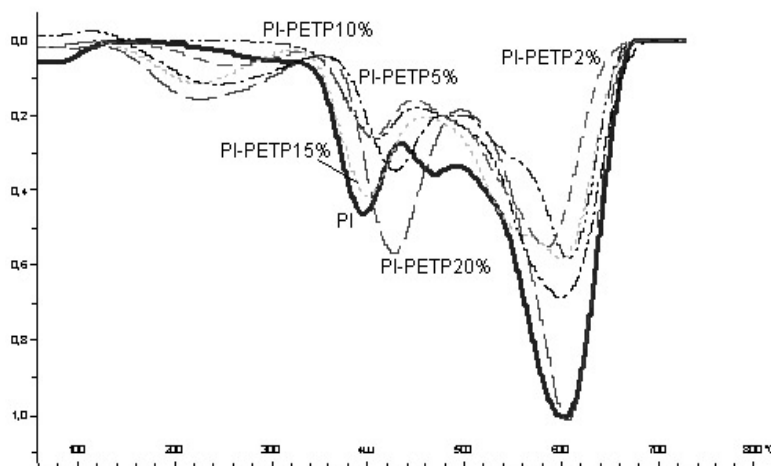


Рис. 6. Дериватогаммы полиимидных смесей с различным содержанием полиэтилентерефталата

Из анализа ИК-спектров индивидуальных полимеров и их смесей следует, что не наблюдается появления новых или смещения полос поглощения, характерных для исходных полимеров, т.е. не происходит образования новых связей между смешиваемыми компонентами. Результаты рентгенофазного анализа показали, что для всех полимерных систем не наблюдается рефлексов, отвечающих за существование кристаллографической фазы. Ее отсутствие свидетельствует о принципиальной возможности смешения полиимидов. Введение лавсана повышает термостабильность для композита 5 % ПЭТФ на 15 °С, для 20 % — на 50 °С. При этом лавсан образует гомогенный композит с полиимидом, повышая его термические характеристики.

Список литературы

1. Махмудбекова Н.Л., Лютикова И.В., Сагидуллин Г.Г. Свойства высоконаполненных металлполимерных композиций // Пластические массы. — 1999. — № 3. — С. 31–33.
2. Быданова В.В., Ломоносова Н.В., Зайцев В.Н. и др. Некоторые свойства композиционных материалов на основе иттриевой сверхпроводящей керамики // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. — 1990. — Т. 3. — № 11. — С. 2634–2638.
3. Абрамов Н.В., Бакунцева М.В., Васильев М.Ф. и др. Получение композитов поливинилхлорид–ВТСП и исследование их некоторых свойств // Металлофизика и новейшие технологии. — 1996. — Т. 18. — № 12. — С. 69–75.
4. Лучинин В.В., Голоудина С.И., Пвсюта В.М. и др. Формирование полиимидных мембран на металлической матрице методом Ленгмюра-Блоджетт // Журн. техн. физики. — 2005. — Т. 31. — Вып. 8. — С. 57–61.
5. Русанов А.Л., Стадник Т.А., Мюллен К. Новые конденсационные полимеры с низкой диэлектрической проницаемостью // Успехи химии. — 1999. — Т. 68. — Вып. 8. — С. 760–772.
6. Искаков Р.М., Вечеркина Е.Л., Кудайкулова С.К. и др. Химическая металлизация полиимидных пленок: получение и механизм процесса // Высокомолекулярные соединения. — 2007. — А. — Т. 49. — № 2. — С. 3–8.
7. Iskakov R., Vecherkina E., Prikhodko O., Kurbatov A. et al. New metallized polyimide films structure and physical properties // The open chemical engineering journal. — 2008. — Vol. 2. — P. 59–65.
8. Купчишин А.И., Мурадов А.Д., Таипова Б.Г. Влияние приложенной механической нагрузки на физико-механические свойства композитных материалов на основе полиимида, облученного электронами // Ядерная и радиационная физика: Материалы 6-й междунар. конф. — ИЯФ НЯЦ РК. — Алматы, 2007. — С. 231–232.