

Выводы

В работе изучены сигналы от гироскопа в зависимости от начальной угловой скорости вращения и от направления вектора плоскости вращения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Матафонов А.А. Передача сигнала на расстояние с помощью вращающегося макрообъекта // Алматы, Вестник КазАТК, 2010, №1, с.

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

УДК 541.64.163:547.51

Жубанов Булат Ахметович – д.х.н., академик НАН РК (Алматы, ИХН МОН РК)
Кравцова Валентина Дмитриевна – ГНС, д.х.н. (Алматы, ИХН МОН РК)
Искаков Ринат Маратович – д.х.н., ВНС (ИХН МОН РК)
Бекмагамбетова Куралай Хамитовна – к.т.н., профессор (Алматы, АИЭИС)
Ахметгаев Даур Диасович – к.т.н., директор (Астана, Департамент МТС АО «KEGOC»)

**КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ
ПОЛИИМИДОВ И ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ**

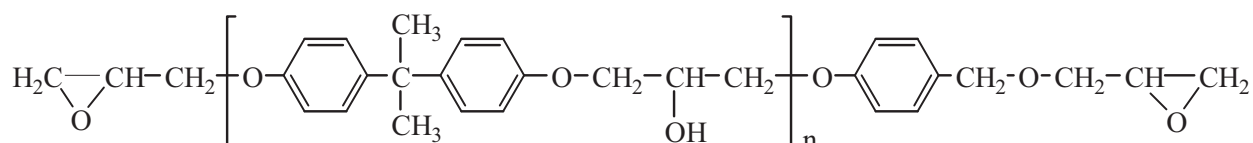
Анализ публикаций по полимерным материалам свидетельствует о том, что основным направлением технического прогресса в этой области в настоящее время является не разработка новых типов полимеров, а в основном модификация известных, выпускаемых в промышленном масштабе. Выбор того или иного метода модификации обусловлен назначением полимера, его природой и другими факторами. С целью придания полиимидам определенных свойств, улучшения их физико-механических характеристик, в том числе для получения быстротвердеющих термостойких клеевых композиций, получили развитие исследования по модификации полиимидов высокомолекулярными соединениями, в частности, эпоксисоединениями [1-3]. Авторами работы [2] осуществлена химическая модификация полипиромеллитимида олигомерными смолами (ЭС). При этом показано, что для модифицированного полиимидом наблюдается улучшение термических и механических характеристик.

Исследование особенностей совмещения эпоксидных олигомеров с кардовыми полигетероариленами позволило создать новые полимерные системы и показать возможность получения из них изделий с высокими физико-механическими свойствами, которые могут использоваться в качестве связующих для стекло- и органопластиков, герметиков, заливочных компаундов и т.д. [3,4]. В этих же работах рассмотрены также некоторые аспекты применения термореактивных полимеров в качестве матриц для высококачественных композиционных материалов с эпоксидными смолами.

Однако для алициклических полиимидов на основе диангидридов трициклодецететракарбоновых кислот такие исследования ранее не проводились, в связи с чем, изучение особенностей их модификации эпоксидными олигомерами представляет определенный научный и практический интерес.

В связи с развитием новейших технологий актуальной является задача создания полимеров и полимерных систем, устойчивых к силовым воздействиям, термическому и термоокислительному разложению. Этим требованиям в полной мере отвечают полиимиды (ПИ), в том числе и алициклического строения на основе диангидридов трицикло-децентетракарбоновых кислот.

При проведении исследований по изучению влияния эпоксисоединений на полиимиды алициклического строения в качестве модифицирующей добавки использовали эпоксидную смолу ЭД-16:



Исследования проводились в двух направлениях: на образцах пленок, полученных путем механического смешивания эпоксидной смолы с полиимидным лаком со степенью имидизации полиимида около 90 %. ЭС вводили в количестве 1-5 масс. % до получения однородных композиций, из которых отливали пленки, а также на полиимидном порошке, полученном осаждением полимера в процессе синтеза.

В таблице 1 приведены некоторые термические и механические свойства пленок из полиимида на основе диангирида трицикло-децентетракарбоновой кислоты (мономер АБ) и 4,4'-диаминодифенилового эфира (ДАДФЭ):

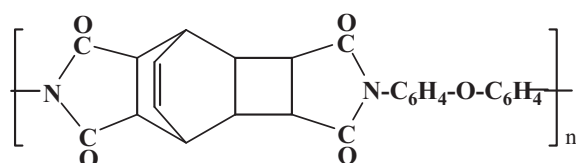


Таблица 1

Свойства полиимидной пленки на основе АБ и ДАДФЭ

Количество ЭС в полиимиде	Прочность на разрыв, МПа	Относительное удлинение, %	T _{н.р.} , °С
0	140	28-32	370
0,5	152	27-30	375
1,0	158	22-25	375
1,5	165	22-24	380
2,0	168	20-22	380
2,5	173	18-20	370
3,0	175	15-17	370
4,0	154	14-16	-
5,0	147	12-14	-

Из этой таблицы видно, что по сравнению с образцом исходного ПИ, прочность на разрыв которого составляет 140 МПа, механические свойства модифицированных образцов несколько повышаются, хотя значения удлинения при небольшой концентрации ЭС характеризуются близкими величинами, а при введении ЭС в количестве 2 мас. % и

более относительное удлинение уменьшается. Температурные характеристики при этом не снижаются.

Из данных таблицы 1 также видно, что при увеличении концентрации ЭС до 3,0 мас. % наблюдается монотонное повышение прочности при разрыве. С точки зрения улучшения деформационно-прочностных свойств полиимидных пленок количество модификатора может составлять 0,5-3 мас. % в зависимости от необходимых величин эластичности и прочности.

С точки зрения устойчивости к комплексному воздействию температурно-силовых полей, может быть рекомендована концентрация ЭС около 2,0 мас. %, при которой в достаточной степени сохраняются как деформационно-прочностные, так и температурные характеристики данного материала. Следует отметить, что это количество ЭС совпадает с ранее полученными данными по «акрилатным» полимерам и полиуретану, оптимальное количество которых, улучшающих свойства алициклических полиимидов, составляет 2,0 мас. %. В то же время для полипиромеллитимида оптимальная концентрация ЭД-16, позволяющая эксплуатировать такую композицию при воздействии температурно-силовых полей, составляет 5 мас. %, что свидетельствует о лучшей совместимости ароматического полиимида с эпоксисоединением [2].

Полученный положительный эффект модификации полиимидных пленок ЭС объясняют возникновением пространственной сетки. В пользу этого свидетельствует возрастание энергии межмолекулярного взаимодействия вдвое, что обуславливает упрочнение пленок [3].

Аналогичный эффект упрочнения пленок наблюдается нами на примере алициклического полиимида. Образование сеток, т.е. межцепная сшивка возможна за счет незациклизированных амидокислотных фрагментов, поскольку степень имидизации полиимида в растворе (в составе полиимидного лака) составляет, как указано выше, около 90% и эпоксидных циклов.

В случае полиимидов на основе диангирида из фторбензола с малеиновым ангиридом и ДАДФЭ показатели на 15-20% выше, для ПИ из диангирида на основе хлорбензола и малеинового ангирида-ниже, что связано с характеристиками исходных полимеров, обусловленными реакционной способностью мономеров и молекулярными массами полиимидов. Кроме того, имеет значение природа растворителя, выбранного для синтеза полимеров. С более высокими вязкостными характеристиками полиимиды на основе диангиридов трициклодецентетракарбонновых кислот и ароматических диаминов образуются в МП, затем в ДМАА и ДМФА [6].

При использовании полиимидного порошка получается композиция по типу компаунда. Известно, что преимуществом использования эпоксидной смолы является возможность ее отверждения без выделения летучих продуктов многими отвердителями. Эпоксидные смолы сами по себе при отверждении дают малую усадку, образуют композиции с высокими электрическими и механическими свойствами. В композиции с полиимидом эти параметры усиливаются, что видно из таблицы 2: по сравнению с чистой ЭД-16 или компаундом на основе ЭД-16 и, например, полиэфира свойства композиции с применением полиимида в среднем на 30-50% выше.

Таблица 2

Свойства полимерных композиций на основе ЭД-16 и ПИ

Характеристики	Данные испытаний		
	ЭД-16	ЭД-16+ПЭ	ЭД-16+ПИ
Предел прочности при 200°С	(40-55).10 ²	(65-80).10 ³	(36-55).10 ⁴
при статистическом изгибе, МПа			(18-23).10 ⁴
Предел прочности при сжатии,			350
МПа:			300
120°С	(10-15).10 ²	(20-25).10 ³	250
480°С	хр.	240	(15-20).10 ⁵
490°С	хр.	170	(4-7).10 ⁴
500°С	хр.	140	140-170
Предел прочности при растяжении, МПа	(2-7).10 ²	(10-15).10 ³	0,007-0,018
Удельная ударная вязкость, МПа.М			0,08-0,12
Твердость по Бринеллю, Н/мм	(2-4).10	(5-8).10 ²	175-190
То же при 50 Гц и 20°С	40-50	80-120	
То же при 50 Гц и 140°С	0,010-0,070	0,006-0,01	
Электрическая прочность, кВ/мм	0,010-0,050	0,03-0,06	
	14-17	24-28	

*Примечание** В таблице для сравнения приведены свойства аналогичной композиции с полиэфиром [5].

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности модификации полиимидов алициклического строения эпоксидными соединениями, присутствие которых способствует улучшению отдельных характеристик исходных полимеров, что имеет важное значение при применении новых полимерных систем в электронике и электротехнике.

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 полиимидов измеряли в вискозиметре Уббеллоде при 25°C в ДМФА. Термогравиметрический анализ полимеров проведен на TGA SDTA «Mettler Toledo» со скоростью подъема температуры 8 град/мин⁻¹. По кривым ТГА рассчитывали температуры начала разложения (Т_{н.р.}) полимеров.

Физико-механические (прочность на разрыв, относительное удлинение) и диэлектрические характеристики (тангенс угла диэлектрических потерь, диэлектрическую проницаемость) определяли в стандартных условиях по известным методикам [7].

Диангидрид трицикло-[4,2,2,0]^{2,5}-дец-7-ен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (фотоаддукт бензола и малеинового ангидрида, АБ) синтезировали по реакции Дильса-Альдера при УФ-облучении в термостатируемом реакторе из кварцевого стекла 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 [6]. 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 [8].

Диангидриды на основе фтор- и хлорбензола получают по аналогичной методике.

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

Немодифицированный полиимид получали в присутствии каталитических количеств триэтиламина. Синтез полиимида на основе АБ и 4,4¹-диаминодифенилового эфира 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 в течение 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. Элементный состав осажденных полимеров соответствовал теоретически рассчитанному.

Полиимидные пленки получали методом полива растворов осажденных полиимидов в МП концентрацией 25% на стеклянные поверхности; с целью 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. Полиимиды в ДМАА и ДМФА, а также на основе диангидридов из фтор-, хлорбензола с малеиновым ангидридом и ДАДФЭ получали аналогичным образом.

Полимерные смеси из полиимида с эпоксидной смолой ЭД-16 (ГОСТ 10587-93) для пленок готовили введением эпоксидной смолы в количестве от 0,5 до 5 мас. % в раствор готового полиимида со степенью имидизации около 90%. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин., затем отливали пленки, которые обрабатывали в воздушной среде в интервале температур 80-250°C в течение 30-60 мин. Полноту имидизации оценивали по ИК-спектрам. При использовании полиимидного порошка, полученного осаждением полимера в процессе нагрева реакционного раствора при 160°C в течение 4 ч, и ЭД-16 композицию готовили отверждением эпоксидной смолы полиэтиленполиамином (9). Оптимальное соотношение полиимидного порошка и ЭД-16 составило 70:30 мас. %.

Выводы:

1. Установлено, что в присутствии эпоксидного олигомера происходит повышение деформационно-прочностных характеристик новой полимерной системы по сравнению с исходными полимерами.

2. С точки зрения устойчивости к комплексному воздействию температурно-силовых полей для пленок может быть рекомендована концентрация ЭС около 2,0 мас. %, при которой в достаточной степени сохраняются как деформационно-прочностные, так и температурные характеристики данного материала, для порошковых композиций оптимальное количество ЭС составляет 30 мас. %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Feldman D. The new epoxy compositions //Progr. Polym. Sci. 1990. V. 15. № 4.
2. Меньшикова О.В., Прокопчук Н.Р., Крутько Э.Т., Паплевко И.Г. Химическая модификация полипиромеллитимидных пленок олигомерными смолами //Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2003, № 1, с. 76-80.
3. Булгакова И.И. Исследование синтеза и свойств полимерных систем на основе эпоксидных олигомеров и кардовых полигетероариленов. Автореф. на соиск. уч.степени к.х.н. М. 1983, 18 с.
4. Асланов Т.А., Мамедли У.М., Ищенко Н.Я. и др. Эпоксидные олигомеры и термостойкие покрытия на их основе //М., Пласт. массы, 2005, № 6, с. 25-27.
5. Гладков А.З. Электроизоляционные лаки и компаунды. М., Энергия. 1973, 248 с. Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Мухамедова Р.Ф., Бекмагамбетова К.Х. Новые полимерные системы на основе алициклических полиимидов //М., Прикл. Химия, 2006, т. 79, вып. 11, с. 1890-1895.
7. Гурова Т.А. Технический анализ и контроль производства пластмасс. М., Высшая школа, 1980, 200 с.
8. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масспектрологии в органической химии. М., МГУ, 1979, 240 с.
9. Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В. и др. Исследование комплексообразующей способности анионитов на основе аллильных и эпоксидных соединений //М., Прикл. химия. 2004, т. 77, вып. 10, с. 1693-1698.