УДК 547.51:66.012.45/.47

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТЫХ ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНОК АЛИЦИКЛИЧЕСКОЙ И АРИЛАЛИЦИКЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

[1]Кравцова В.Д., [1]Умерзакова М.Б., [2]Искаков Р.М., [1]Сариева Р.Б.

[1]АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Алматы, e-mail: ics_rk@mail.ru;
[2]Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, Алматы, e-mail:allnt@ntu.kz

Настоящая статья посвящена разработке пористого термостойкого материала на основе полиимида трициклодецентетракарбоновой кислоты и его сополиимида с диангидридом бензофенонтетракарбоновой кислоты. Проведена оптимизация условий модификации указанных полимеров кремнийсодержащими соединениями и формования из них пленок. Методом АСМ изучена микроструктура поверхности полученных пористых пленок. Показано, что в немодифицированных пленках имеются входные отверстия среднего размера от 7–10 до 60–80 нм. Наличие и количество пор связано с особенностями строения данных полимеров. Введение кремнийсодержащих соединений в растворы (со)полиимидов позволило получить пленки с порами разной величины – от нано- до макроразмеров, за счет изменения концентрации модификатора. Изучены некоторые свойства полученных пленок. Найдено, что введение в исходный полимер кремнийорганического соединения в количестве до 5 мас.% не приводит к снижению его термической устойчивости, способствует увеличению физико-механических свойств, химической стойкости и приведенной вязкости.

Ключевые слова: полиимид, сополиимид, модификация, пористая пленка, атомно-силовая микроскопия, микроструктура поверхности

PREPARATION AND STUDY OF POROUS POLYIMIDE FILMS OF ALICYCLIC AND ARILALICYCLIC STRUCTURE

[1]Kravtsova V.D., [1]Umerzakova M.B., [2]Iskakov R.M., [1]Sarieva R.B.

[1]Joint-stock company of Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov, Almaty, e-mail: ics_rk@mail.ru;
[2]Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpaev, Almaty, e-mail:allnt@ntu.kz

The article is devoted to development of porous heat-resistant material on basis of polyimide of tricyclodecenetetracarbon acid and his copolyimide with dianhydride of benzophenontetracarbon acid. Optimization of modification conditions of the indicated polymers by siliceous compounds and obtaining from them films was carried out. The method of atomic-power microscopy was used for study of microstructure of surface of the obtained porous films. It is shown that in not modificated films there are ingates with medium size from 7-10 to 60-80 nm. A presence and amount of pores is related to features of structure of these polymers. Addition of siliceous compounds in solutions of (co)polyimide allow to get films with the pores of different size – from nano- to macrosize, due to the change of concentration of modifier. Some properties of the obtained films were studied. It is found that adding of siliceous compound in an amount to 5 mas.% to the initial polymer does not provide decrease of his thermal stability, promote increase of physical-mechanical properties, chemical firmness and reducal viscosity.

Keywords: polyimide, copolyimide, modification, porous films, atomic-power microscopy, microstructure of surface

В последнее время растет интерес к пористым полимерным материалам. Это в первую очередь связано с возможностью их применения во многих отраслях промышленности, для решения целого ряда научных и практических задач. Несмотря на то, что такие объекты разрабатываются давно, исследования по созданию новых пористых материалов с комплексом специальных свойств и поиску областей их применения активно проводятся и в настоящее время. Среди большого количества получаемых и исследуемых пористых систем, содержащих поры от нано- до макроскопических величин, полимерные пленки являются наиболее перспективными материалами. Они находят широкое применение благодаря высоким физико-механическим свойствам и малой толщине по сравнению с пористыми системами из неорганических веществ. Для получения пористых пленок используют различные полимеры, в частности полиолефины, полиамиды, полиуретаны, полиэтилентерефталат, поликарбонат, полиимиды и другие.

К настоящему времени разработаны разные способы получения тонких полимерных пористых пленок, каждый из которых имеет свои особенности. При разработке пористых пленочных материалов учитываются не только способы получения, но и структура, химическое строение полимеров и другие факторы, которые необходимо принимать во внимание при создании новых полимерных систем. Большое внимание исследователями уделяется методам их исследования, которые также отличаются большим разнообразием. Одним

из надежных методов является атомно-силовая микроскопия (АСМ), которая стала распространенным и успешно применяемым инструментом изучения свойств поверхности пленочных материалов. По данным АСМ можно определить размеры пор, плотность их расположения, на основании современных компьютерных программ построить распределение пор по размерам. С помощью этого метода было установлено, что при увеличении молекулярной массы полимеров снижается плотность пор и, следовательно, пористость материала [3, 7].

В АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» на протяжении ряда лет проводятся исследования по разработке различных полимерных систем и композиционных материалов на основе полиимидов алициклического строения, синтезируемых на основе доступных продуктов переработки нефти, а также технологии их получения [1, 9].

Целью настоящей работы является поиск условий получения пористых пленок из алициклического полиимида на основе диангидрида трициклодецентетракарбоновой кислоты и 4,4′-диаминодифенилового эфира, а также сополиимида, включающего звенья алициклической и ароматической природы, изучение их основных свойств.

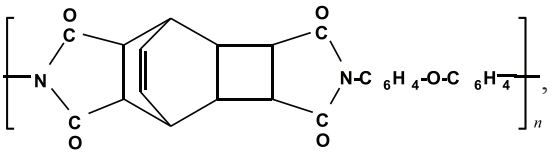
Материалы и методы исследования

Диангидриды 3,3',4,4'-бензофенон- (БЗФ) и трициклодецентетракарбоновой (АБ) кислот сушили до постоянного веса при 150–160 °С, их характеристики соответствовали литературным данным [1, 4]. Структура диангидридов идентифицирована по данным ИК спектроскопии. 4,4'-диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ) марки «хч» использовали без дополнительной очистки. N-метил-2-пирролидон (МП) и N,N'-диметилацетамид (ДМАА) сушили над гидридом кальция и перегоняли в токе аргона, отбирая фракцию, кипящую при 199 и 162–163 °С/692 мм рт. ст. соответственно. Полиимид (ПИ) синтезировали в N,N'-диметилацетамиде или N-метил-2-пирролидоне по методике [1]. Сополиимиды (СПИ) при разном соотношении диангидридов синтезировали методом одностадийной поликонденсации в МП в присутствии 6 мол.% пиридина: вначале реакционный раствор перемешивали при температуре 85 ± 5 °С в течение одного часа, далее – при 135 ± 5 °С в течение 4,5–5 ч, общая концентрация мономеров в растворе составляла 25 мас.%. Для получения пористых пленок готовили раствор полимеров концентрацией 20 мас.% с добавлением олигодиметилсилоксана (силиконовое масло ПМС-400) в количестве до 15 мас.% и полидиметилсилоксана (ПДМС) в количестве от 1 до 5 мас.% от массы полимера. Раствор перемешивался в течение 1,5 ч, отфильтровывался, отстаивался в течение 7–8 ч и затем на стеклянных подложках отливались пленки толщиной 10÷200 мкм.

Термообработка пленок проводилась в режиме 80–270 °С в течение 45 ± 5 мин. Термогравиметрический анализ полимеров проведен на дериватографе модели STA 409PC Luxx «NETZSCH» (Germany) со скоростью подъема температуры 10 град·мин$^{-1}$. По кривым ТГА определяли температуры начала разложения ($T_{н.р.}$), 10, 25 и 50 % потери массы полимеров. Прочность на разрыв ($\sigma_в$) и относительное удлинение (l) определялись на разрывной машине SGT94V, Tester Model 952 KVT1000, USA, скорость разрыва 0,05 м/мин. Морфологию поверхности пленок исследовали с помощью атомно-силового микроскопа Ntegra Therma (Россия).

Результаты исследования и их обсуждение

Для получения новых пористых термостойких пленок авторами данной работы осуществлен поиск условий модификации алициклического полиимида (АПИ) на основе диангидрида трициклодецентетракарбоновой кислоты и 4,4′-диаминодифенилового эфира:



а также сополиимида, состоящего из звеньев диангидридов трициклодецентетракарбоновой и бензофенонтететракарбоновой кислот и 4,4′-диаминодифенилового эфира, кремнийсодержащими соединениями. В качестве модификаторов впервые были использованы олигодиметилсилоксан и полидиметилсилоксан, которые вводили с целью увеличения пористости пленок. Было установлено, что в раствор АПИ максимально можно ввести до 15 мас.% ПМС-400, а в раствор СПИ – до 5 мас.% ПМДС. При большем содержании этих соединений происходило нарушение однородности полимерной системы. Из растворов (со)полиимидов, без модификатора и содержащих кремнийорганическое соединение, на стеклянных подложках формировались пленки различной толщины. Проведена оптимизация режима термообработки пленок по данным ИК-спектроскопии и их механическим характеристикам. На основании полученных результатов было установлено, что оптимальным режимом термообработки является интервал температур 80–270 °С, общая продолжительность – 45 ± 5 мин. Немодифицированный полиимид обрабатывается при 300 °С.

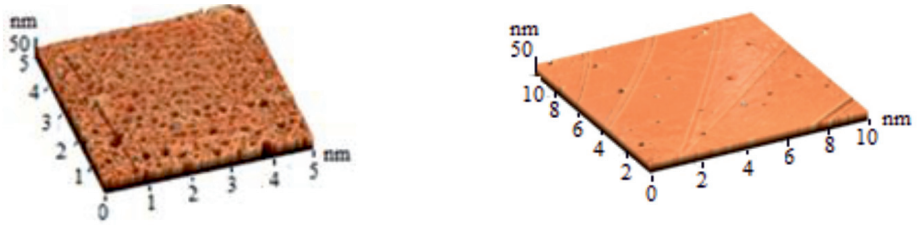
Проведены исследования по изучению топографии поверхности образцов полученных пленок АПИ и гомополиимида на основе БЗФ и ДАДФЭ ($ПИ_{БЗФ}$) методом АСМ. Результаты представлены на рис. 1, из которого следует, что пленки являются пористым материалом со средним размером

входных отверстий от 7–10 до 60–80 нм. Наличие и количество пор связано с особенностями строения данных полимеров. Аналогичный факт установлен ранее для алициклических полиимидов другого строения [5, 6, 8]. На размер пор и их расположение, как известно, оказывает также влияние природа растворителя. Найдено, что при получении алициклического полиимида в ДМАА образуется пористая пленка с большим количеством пор, а в МП – формируется структура с их более редким расположением.

Пористость пленки можно увеличить разными приемами, в том числе введением в раствор полимера специальных добавок. Введение ПМС-400 в растворы АПИ и ПДМС в растворы СПИ позволило получить пленки с порами разной величины – от нано- до макроразмеров, за счет изменения концентрации модификатора. Как видно из рис. 2, при введении 5 мас.% ПДМС в растворы СПИ (АБ:БЗФ = 80:20, соотношение с лучшими механическими свойствами пленочных образцов) количество пор и их размеры в сравнении с $ПИ_{БЗФ}$ (рис. 1, в) увеличились. Также изучением пористых пленок АПИ на оптическом микроскопе Leica TCS STED (Германия) с пределом разрешения 100 нм установлено, что при содержании 2,5 мас.% ПМС-400 средний размер пор исследованных пленок составляет 75–100 мкм, 5 мас.% – около 200 мкм. При увеличении количества модификатора до 12–15 мас.% можно получить поры размером до 1 мм.

Были изучены некоторые свойства полученных пористых пленок толщиной 45 ± 5 мкм. Результаты исследований пленок АПИ, полученных из раствора полимера в ДМАА, приведены в таблице. Видно, что пленки из раствора АПИ, включающего кремнесодержащий модификатор в количестве до 13 мас.%, имеют более высокие физико-механические характеристики и химическую устойчивость по сравнению с немодифицированным полиимидом. Лучшими свойствами характеризуется пористая АПИ-пленка с содержанием ПМС-400, равным 5 мас.%.

Исследование физико-механических свойств модифицированных сополиимидов показало, что они становятся более прочными и эластичными по сравнению со СПИ, не содержащими ПМДС. Например, прочность на разрыв и удлинение пленок СПИ (АБ:БЗФ = 80:20) с 5 мас.% полидиметилсилоксана составляют 170 МПа и 45% соответственно, в то время как для пленок из немодифицированного сополимера эти значения определены на уровне 150 МПа и 32–34%.



а *б*

Рис. 1. АСМ изображения участков поверхности пленок АПИ (а) и СПИ (б)

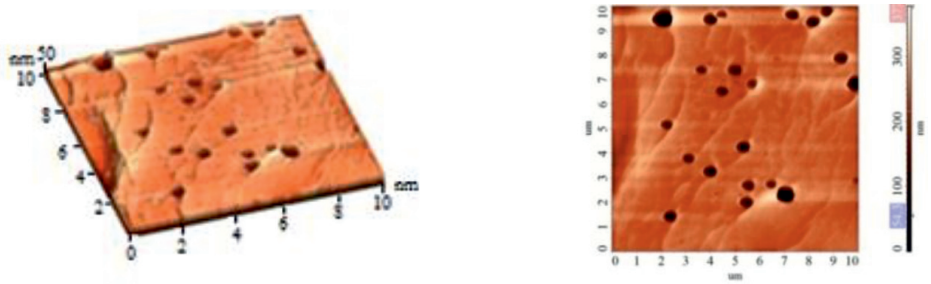


Рис. 2. АСМ снимки пленок СПИ (АБ:БЗФ=80:20) с 5 мас.% ПДМС

Основные свойства пористых пленок из алициклического полиимида

Соотношение компонентов, мас.%		Приведенная вязкость, 0,5%, ДМАА, дл/г	Прочность на разрыв, МПа	Удлинение, %	Химическая стойкость, ч, 25°С	
ПИ	ПМС-400				NaOH 0,5 н	H_2SO_4 конц.
100	0	1,50	120	20	15	120
99,5	0,5	1,72	130	23,0	20	300
99,0	1,0	1,77	138	29,0	25	320
97,0	3,0	1,91	167	38,2	40	360
95,0	5,0	2,05	187	40,1	45	400
90,0	10,0	1,80	183	38,3	37	385
87,0	13,0	1,30	125	38,0	30,0	380
85,0	15,0	1,00	100	18,0	25,0	370

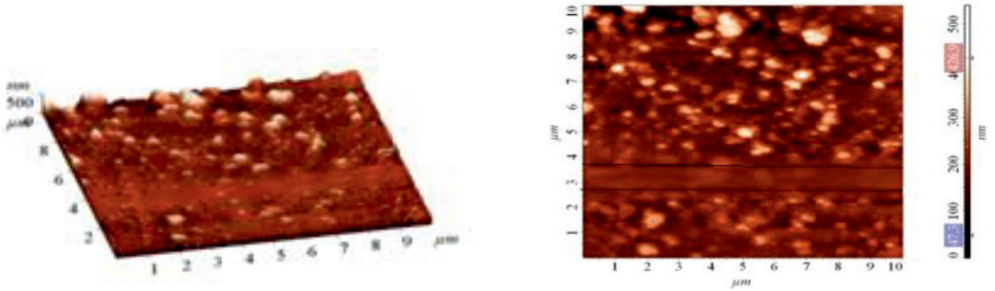
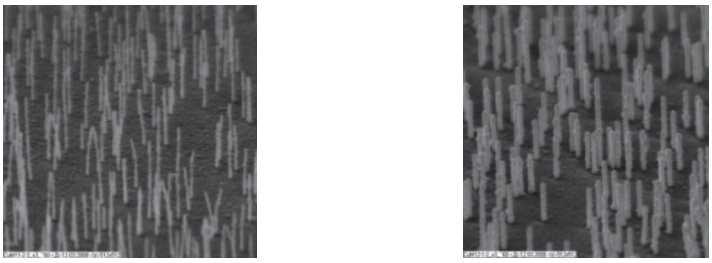


Рис. 3. АСМ изображения участков поверхности композиционной пленки ПИ:ПАНи



а *б*

Рис. 4. СЭМ изображения участков цинковой пластины после вытравливания полиимида с поверхности щелочным раствором для различного диаметра исходных пор в полимерном покрытии: а – 20, б – 50 нм

Поры в полиимидной пленке могут быть заполнены каким-либо другим полимером, например полианилином, органическим или неорганическим соединениями. Так, из рис. 3 следует, что поверхность пленки на участках с тонкими слоями полианилина (на рисунке они выделены ограничительными линиями) практически ровная, на других участках видны образования полианилина (ПАНи) большей толщины (до 300–400 нм).

Методом гальванического электрохимического осаждения (восстановления) ионов цинка внутри пленочного материала были получены образцы пористых полиимидных покрытий на поверхности цинковой пластины, с заполненными порами восстановленным цинком. Методика проведения этих исследований описана в работе [2]. Изучение данных образцов методом СЭМ показало (рис. 4), что после щелочного вытравливания с поверхности пластины полиимидной пленки остаются сформированные в порах полимерной матрицы нановолокна металла. Размер и распределение нановолокон повторяет морфологию сквозных пор в исходном полиимидном покрытии.

Заключение

Впервые изучены особенности модификации алициклического полиимида и арилалициклического сополиимида кремнийсодержащими соединениями, что позволило получить новые полимерные системы, из которых можно формировать пористые пленки. Методом атомно-силовой микроскопии изучена микроструктура поверхности полученных пленок. Установлено, что в зависимости от количества модификатора в пленке образуются поры разных размеров, что связано как с особенностями строения полимера, его алициклической структурой, так и влиянием модификаторов. Установлено, что введение в полиимид кремнийорганического соединения в количестве до 5 мас. % не приводит к снижению его термической устойчивости: температуры начала разложения на воздухе нового композиционного материала составляют 370–380 °С. Разработан новый материал, содержащий на полимерной подложке металлический цинк.

В статье приведены результаты исследований, проводимых по проектам № 1313/ГФ4 «Теоретические основы создания новых полимерных композиционных материалов со специальными свойствами» и № 1306/ГФ «Разработка технологии производства нового полимерного лака для изготовления термостойких электроизоляционных материалов», финансируемым Комитетом науки Министерства образования и науки РК.

Список литературы

1. Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д. и др. Полимерные композиции на основе алициклического полиимида и полиэтиленгликоля // Журн. прикл. химии. – 2013. – Т. 86, № 10. – С. 1653–1658.

2. Курбатов А.П. Определение скорости коррозии и толщины пленок на литии в электролитах химических источников тока // Вестник КазНУ. Сер. хим. – 2009. – Т. 56, № 4. – С. 114–118.

3. Меньшиков Е.А. Анализ наноструктурированных полимерных пленок совмещенными методами атомно-силовой и интерференционной микроскопии: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. – М., 2009. – 24 с.

4. Мономеры для поликонденсации [Текст] / Перевод с английского Я.С. Выгодского, под редакцией В.В. Коршака. – М.: Мир, 1976. – 629 с.

5. Matsumoto T. Synthesis of Fully Alicyclic Polyimides from 2,5(6)-Bis(aminomethyl)-bicyclo[2.2.1]heptanes // J. Photopolym. Sci. and Technol. – 2001. – Vol. 14, № 5. – P. 695–700.

6. Matsumoto T., Ishiguro E., Nakagawa S., Kimura R. Alicyclic polyimides derived from alkone bis-spironorbornane-tetracarboxylic dianhydrides // J. Photopol. Sci. and Technol. – 2013. – V. 26, № 3. – P. 361–365.

7. Otero J.A., Mazarrasa O., Villasante J. et al. Three independent ways to obtain information on pore size distributions of nanofiltration membranes // J. Membr. Sci. – 2008. – V. 309, № 1–2. – P. 17–27.

8. Yu H.-Ch., Kumar S.V., Song Y.-K. et al. Nanoporous Thin Films of Fully Alicyclic Polyimides // J. Macromol. Res. – 2011. – V. 19, № 12. – P. 1272–1277.

9. Zhubanov B.A., Matnishayn A.A., Kravtsova V.D. et al. Optical and electric properties of composite films based on alycyclic polyimide and polyaniline // Optics and Spectroscopy. – 2015. – Vol. 118, № 4. – P. 537–541.