

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования

**"Владимирский государственный университет имени Александра
Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых"**
(ВлГУ)

Институт архитектуры, строительства и энергетики

Кафедра полимерных материалов

КУРСОВАЯ РАБОТА

по дисциплине: «Технология получения пластмасс»

студента **Малининой Олеси Вячеславовны**

«Полиимиды. Получение, свойства, применение»

Руководитель проекта,
Профессор, д.т.н.

Чухланов В.Ю.

Студент гр. ЗХТуд – 116

Малинина О.В.

Владимир, 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИИМИДОВ И ИХ СВОЙСТВА.....	6
2. СИНТЕЗ ПОЛИИМИДОВ И ИХ СТРУКТУРА.....	9
2.1. Получение полиимидов методом поликонденсации в расплаве	11
2.2. Двухстадийный метод получения ароматических полиимидов.....	13
2.3. Получение полиимидов взаимодействием дигалогенидов с ароматическими диимидами.....	16
2.4. Структура полиимидов.....	17
2.5. Реактивы, используемые для синтеза полиимидов.....	22
3. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИИМИДОВ	25
3.1 Полиимидные лаки и клеи.....	25
3.2 Полиимидные пленки.....	26
4. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК ИЗ ПОЛИИМИДОВ.....	32
5. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИИМИДНОЙ ПЛЕНКИ.....	35
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	41
СПИСОК ЛИТЕРАТУРА.....	42
ПРИЛОЖЕНИЕ А ВлГУ.180301.08.4.01 Технология получения пленок из полиимидов. Схема технологическая принципиальная. Спецификация.	

Ине.№ подл.	
Подп. и дата	
Взам.инв.№	
Ине.№ дубл.	
Подп. и дата	

					ВлГУ.180301.08.4.00 КР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата		3

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной техники требует новых конструкционных материалов, превосходящих по своим прочностным, упругим и другим свойствам традиционные. К числу наиболее интересных и перспективных относятся полимерные материалы (пластики, эластомеры, волокна), и в первую очередь наполненные. Конструкционные полимерные материалы все чаще применяют в современном машиностроении, причем их используют в тех случаях, когда ни один другой материал не отвечает все более возрастающим требованиям новой техники. В настоящее время полимеры и материалы на их основе серьезно потеснили такие основные конструкционные материалы, как железобетон, металл, дерево. Возможности полимерных материалов чрезвычайно широки благодаря многообразию полимеров и наполнителей, неисчерпаемой варибельности составов композитов на их основе и методов их модификации.

Одна из важных характеристик синтетических полимерных материалов – их поведение при воздействии высоких температур. Особый интерес вызывают термостабильные полимеры, которые способны не терять своих механических свойств при воздействии повышенных температур.

Полиимиды (ПИ) являются весьма интересной группой полимеров – очень прочных и удивительно устойчивых к воздействию химических веществ и высокой температуры [1–4].

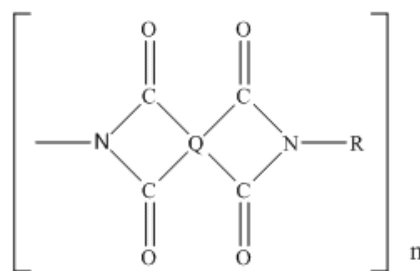


Рис. 1 Структура повторяющихся звеньев полиимидов

(Q, R – ароматические и другие группы, придающие индивидуальные свойства полимеру)

Ине. № подл.	Подп. и дата
Взам. инв. №	Ине. № дубл.
Ине. № подл.	Подп. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
------	------	----------	-------	------

Полиимиды относятся к классу гетероциклических полимеров, химическая структура которых включает имидный цикл. Имидные группы образуются поликонденсацией ангидридов ароматических карбоновых кислот с ароматическими диаминами.

Наличие в повторяющемся звене фталимидных циклов и фениленовых ароматических колец обуславливает такие физико-химические свойства, как высокая термическая стабильность и теплостойкость, устойчивость к проникающей радиации и органическим растворителям. Также ПИ обладают хорошими механическими и диэлектрическими свойствами [1–4]. Кроме того, полиимиды обладают хорошими механическими показателями, сохраняют прочность при нагреве.

Благодаря прекрасным эксплуатационным характеристикам термопластичные ПИ являются перспективными материалами для применения в различных областях промышленности: автомобиле- и ракетостроении, при создании на их основе термостойких изоляционных подложек в микроэлектронной технике и др. [5].

В настоящее время полиимиды исследуются и успешно внедряются крупнейшими корпорациями США. Большая систематическая работа ведется в России, Японии, Англии, Германии и других странах.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИИМИДОВ И ИХ СВОЙСТВА

Име. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Име. № дубл.	Подп. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ВлГУ.180301.08.4.00 КР	Лист
						5

Всем ароматическим полиимидам свойствен ряд общих свойств, прямо обусловленных наличием в цепях ароматических и гетероциклических группировок, многие из этих полимеров, в том числе очень близкие по химическому строению, могут резко различаться по физико-механическим свойствам и по способности к фазовым превращениям.

Так, многие полиаримиды не плавятся и не размягчаются вплоть до температур разложения. Другие переходят в высокоэластическое состояние в очень узкой области температур. Одни хрупки и при комнатной, и при высоких температурах; другие сохраняют гибкость при криогенных температурах, вплоть до температур жидкого гелия.

Сопоставляя физико-механические характеристики ароматических полиимидов с химическим строением мономерного звена, можно заметить некоторые общие закономерные связи между строением и свойствами и одновременно разделить рассматриваемые полимеры на несколько больших групп. За отличительный признак каждой группы следует принять наличие в мономерной единице «шарнирных» звеньев и их размещение относительно имидных циклов. Роль таких «шарниров» могут играть либо гетероатомы и гетерогруппы $-O-$, $-S-$, $-S-S-$, $=SO_2$, либо группы $=CO$, $-CH_2-$, $-C(CH_3)_2-$, либо бензольные кольца, имеющие связи в мета-положении. Эти «шарниры» обеспечивают изгиб молекулярной цепочки, облегчающий ее конформационные перестройки.

При такой классификации в каждую группу попадают полиимиды, обладающие общностью не только химического строения, но также и общностью основных физико-механических свойств.

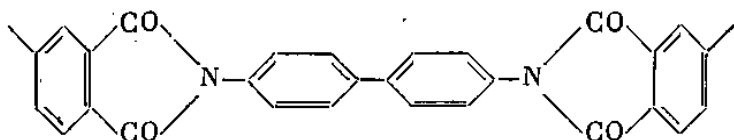
В настоящее время полиимиды можно поделить на четыре основные группы:

Полиимиды группы А содержат только ароматические ядра, соединенные друг с другом непосредственно или через имидные циклы. Это жесткие полимеры, имеющие при 20° модули упругости порядка $100 \cdot 10^3$ кг/см², хрупкие, неразмягчимые.

Ине. № подл.	Подл. и дата
Взам. инв. №	Ине. № дубл.
Подл. и дата	Подл. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ВлГУ.180301.08.4.00 КР	Лист
						6

Полиимиды группы Б имеют гетероатомы только в диангидридной компоненте. Эти гетероатомы соединяют бензольные кольца, жестко связанные через имидные циклы с арильным радикалом диаминной компоненты. Наличие гетероатома, по-видимому, недостаточно, чтобы обеспечить возможность вращения вокруг связей с этим атомом прилежащих к нему громоздких жестких циклических группировок. Например, в полимере:



такой группировкой является заведомо плоская структура

В результате полиимиды группы Б также неплавки, неразмягчимы и обладают малой эластичностью.

Полиимиды группы В содержат гетероатомы только в диаминной компоненте. Эти полимеры дают жесткие, прочнее и эластичные пленки. Удлинение при разрыве, например для полимера ПМ, даже при $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$, достигает 40–50 %. У полиамидов группы В очень отчетливо наблюдается структурирование. Модуль упругости с увеличением продолжительности пребывания при высокой температуре возрастает. При быстром нагреве образца до 400° модуль упругости в первые секунды имеет величину порядка 100 кг/см^2 и быстро повышается до значений $10^3 - 10^4\text{ кг/см}^2$. В цепях полимеров этой группы «шарнирные» группировки находятся между фенильными кольцами, соединенными в свою очередь с азотом имидного цикла одиночной связью. Такая форма молекулы облегчает внутримолекулярное вращение и обеспечивает более рыхлую упаковку. При переносе гетероатома в диаминную компоненту плотность снижается. У полиамидов группы В отсутствует четко выраженный стабильный температурный интервал размягчения.

Полиимиды группы Г содержат «шарнирные» группировки и в диангидридной, и в диаминной компонентах. Эти полимеры эластичны, имеют наименьшую плотность. Наиболее характерной их чертой является узкий температурный интервал размягчения и возможность перехода в вязко-текучее состояние.

Име. № подл.	Подп. и дата
Взам. инв. №	Име. № дубл.
Подп. и дата	Подп. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
------	------	----------	-------	------

Многие из них способны к кристаллизации, имеют четкие температуры размягчения и температуры плавления кристаллической фазы. Модули упругости при высоких температурах (выше T_p) равны $10^1 - 10^2$ кг/см², что характерно для высокоэластического состояния. Эффекты структурирования при высокой температуре слабы. Например, для полимера группы модуль упругости при 15-минутной выдержке при 400° практически не изменяется, тогда как у полиимидов группы В он возрастает за это же время в 100 раз и более.

Име. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Име. № дубл.	Подп. и дата

2. СИНТЕЗ. ПОЛИИМИДОВ И ИХ СТРУКТУРА

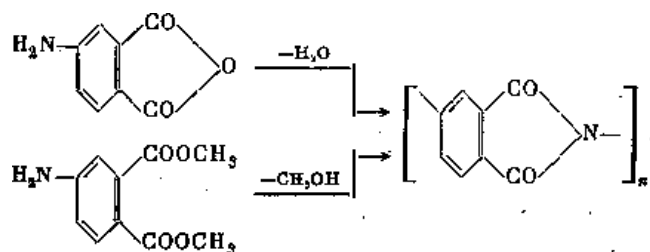
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата

ВлГУ.180301.08.4.00 КР

Лист

8

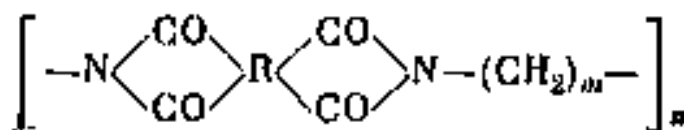
Полиимиды принадлежат к циклоцепным полимерам. Первые полимеры с имидными циклами в цепи были получены еще в начале XX в. Впервые синтез полиимидов был осуществлен Боджертом и Реншоу [3], которые наблюдали, что при нагревании 4-аминофталевого ангидрида или 4-аминодиметилфталата происходит выделение соответственно воды или спирта и образование полиимида:



Однако только после разработки усовершенствованной двухстадийной схемы синтеза фирмой «Дюпон» в США в конце 50-х годов XX века полиимиды стали широко исследоваться и использоваться. Несколько лет эта область химии и технологии полимеров была полной монополией этой фирмы, запатентовавшей в США и других странах основные способы получения полиимидов и полиимидных материалов и тщательно оберегавшей секреты их производства.

Полиимиды по строению и по способу получения могут быть разделены на две большие группы:

- 1) полиимиды с алифатическими звеньями в основной цепи;
 - 2) полиимиды с ароматическими звеньями в основной цепи
- Полиимиды, содержащие в основной цепи алифатические звенья, общей формулы



получают путем термической поликонденсации при нагревании солей ароматических тетракарбоновых кислот и алифатических диаминов.

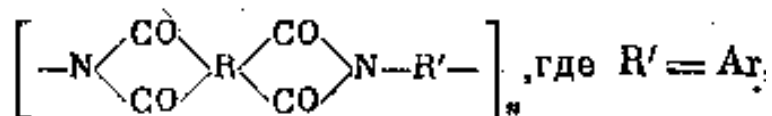
Алифатические полиимиды являются термостойким и радиационно-стойкими материалами, которые обладают хорошими электроизоляционными свойствами. Алифатические полиимиды в аморфном состоянии хорошо растворяются в крезоле, сим-тетрахлорэтаноле, хлороформе; не растворяются в ацетоне,

Име. № подл.	Подп. и дата
Взам. инв. №	Име. № дубл.
Подп. и дата	Подп. и дата

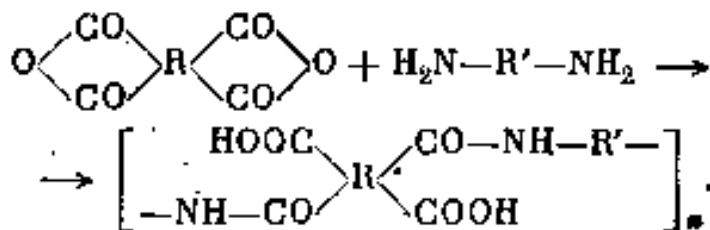
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
------	------	----------	-------	------

бензоле. На основе алифатических полиимидов можно формировать прочные эластичные пленки.

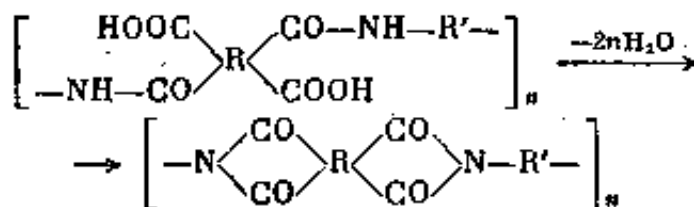
Полиимиды с ароматическими звеньями в основной цепи общей формулы



синтезируют, как правило, методом двухстадийной поликонденсации, который получил в настоящее время широкое распространение, так как позволяет на первой стадии реакции получать растворимые продукты. Первая стадия реакции состоит в ацилировании диамина диангидридом тетракарбоновой кислоты в полярном растворителе с образованием полиамидокислоты по уравнению

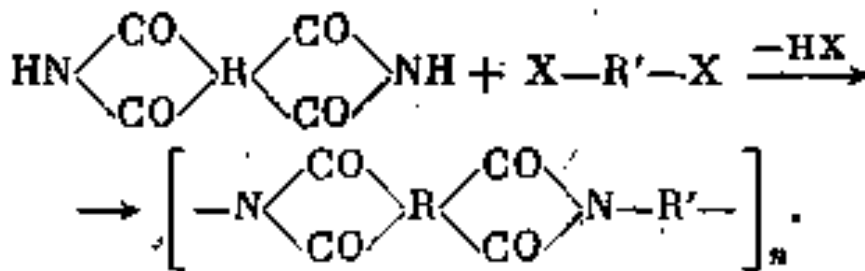


Вторая стадия реакции – дегидроциклизация полиамидокислот (имилизация) – проходит по уравнению



и осуществляется термическим или химическим путем.

В последнее время был предложен метод получения ароматических полиимидов взаимодействием в растворе диимидов и дигалогенидов:



Подп. и дата

Име. № дубл.

Взам. и. №

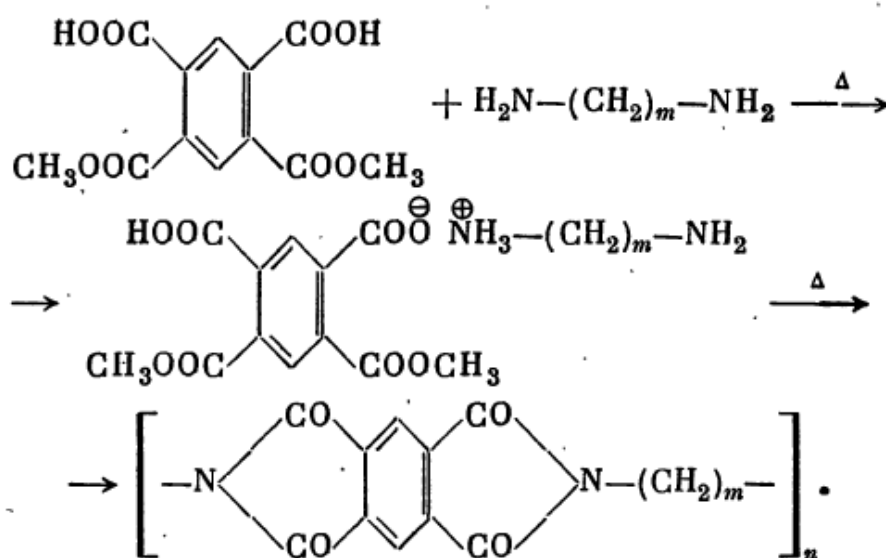
Подп. и дата

Име. № подл.

Ароматические полиимиды – это твердые, негорючие вещества, плотность которых составляет 1,35-1,48 г/см³, которые находятся в стеклообразном состоянии. Молекулами полиимидов являются это симметричные, плоские циклические структуры, имеющие обычную длину связей и с валентными углами. Эти полиимиды обладают очень высокой термостойкостью, устойчивостью к гамма-излучению, мало изменяют свои свойства в диапазоне температур от 33 до 533 К и выдерживают кратковременный нагрев до температуры 673 К. [7]

2.1. Получение полиимидов методом поликонденсации в расплаве

Эдварде и Робинсон первыми описали способ получения алифатического полиимида сплавлением диамина с тетракарбоновой кислотой. Реакция образования полиимида может быть представлена следующей схемой:



После нагревания при 110 – 138° образуется промежуточный низкомолекулярный продукт (соль). После дополнительного нагревания при 250 – 300° в течение нескольких часов он превращается в полиимид.

Метод поликонденсации в расплаве для получения полиимидов применим ограниченно. Температуры плавления получаемых полиимидов должны быть ниже температуры реакции, чтобы в процессе поликонденсации реакционная смесь была в расплавленном состоянии. Только в этом случае возможно достижение высокого молекулярного веса. Поэтому поликонденсацию в расплаве

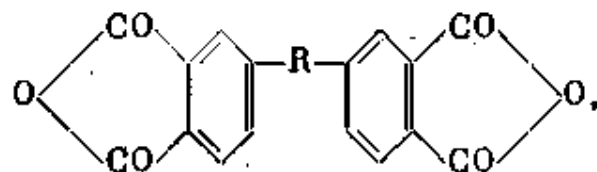
Ине. № дубл.	Подп. и дата
Взам. инв. №	
Ине. № подл.	Подп. и дата
Изм.	Лист
№ докум.	Подп.
	Дата

можно успешно применять только для алифатических диаминов, содержащих не менее семи метиленовых групп. Ароматические диамины недостаточно основны для образования солей с карбоновыми кислотами. Кроме того, ароматические полиимиды, как правило, неплавкие, поэтому при применении ароматических диаминов реакционная смесь становится твердой раньше, чем успевает образоваться продукт высокого молекулярного веса.

Полиимиды, полученные, с применением метода поликонденсации в расплаве имеют ограниченное использование: их в основном применяют для получения пленок.

Так при синтезе полимера этим методом, используя диамины с большим числом метиленовых групп, таких, например, как 2,11-диаминододекан, приводит к образованию полипиромеллитимидов с температурой плавления ниже 300°C. Полипиромеллитимид из 4,4'-диметилгептаметиленадиамина имеет температуру плавления 320°C. Из нонаметиленадиамина получается полимер, имеющий температуру плавления 325° [8].

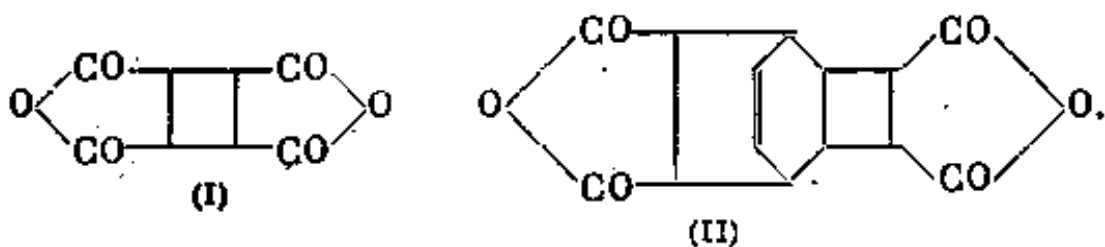
На основе других диангидридов общей формулы:



где R = -O-, -CH₂-, и диаминов с более короткими цепями, такими, как например гексаметилендиамин и тетраметиленадиамин.

были получены полиимиды, способные плавиться без разложения.

Метод поликонденсации в расплаве был применен для получения полиимидов на основе диангидридов тетракарбоновых кислот алициклического строения – диангидрида циклобутантетра-карбоновой кислоты (I) и диангидрида трицикло-(4,2,2,0₂-8)-дека-10-ен-3,4,7,8-тетракарбоновой кислоты (II):



Ине. № подл.	Подп. и дата
	Ине. № дубл.
Ине. № дубл.	Взам. инв. №
	Подп. и дата
Ине. № подл.	Изм.
	Лист
Ине. № подл.	№ докум.
	Подп.
Ине. № подл.	Дата

Эти диангидриды при обработке метиловым спиртом превращались в полуэфиры соответствующих тетракарбоновых кислот, которые в свою очередь при взаимодействии с диаминами образовывали соли. В качестве диаминов были использованы следующие: гексаметилендиамин, октаметилендиамин, нонаметилендиамин, додекаметилендиамин и 4,4'-диаминодифенил-метан.

2.2. Двухстадийный метод получения ароматических полиимидов

Первые сведения о двухстадийной поликонденсационном методе синтеза полиимидов появились в 1959 г. в патентах фирмы «Дюпон». Этот метод, имеющий в настоящее время широкое распространение, дает возможность получать полиимиды на основе диангидридов тетракарбоновых кислот различных классов и ароматических диаминов.

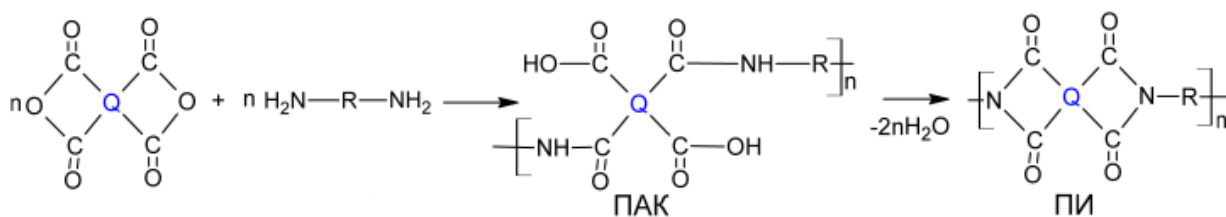


Рис. 2. Схема двухстадийного синтеза ПИ [3].

Первую стадию синтеза полиимидов – реакцию получения полиамидокислоты – осуществляют обычно следующим образом. К раствору ароматического диамина в подходящем растворителе небольшими порциями при перемешивании прибавляют эквимолекулярное количество (или с небольшим избытком 1–5 %) сухого диангидрида тетракарбоновой кислоты. По мере прибавления диангидрида вязкость раствора постепенно увеличивается. Когда соотношение реагентов в реакционной смеси приближается к эквимолекулярному, вязкость раствора резко возрастает. Реакцию проводят при температурах от –20 до +70 °С. Повышение температуры выше 70° приводит к понижению молекулярного веса полиамидокислоты. В большинстве случаев оптимальной температурой реакции, приводящей к получению высокомолекулярной полиамидокислоты, является температура

Подп. и дата

Ине. № дубл.

Взам. инв. №

Подп. и дата

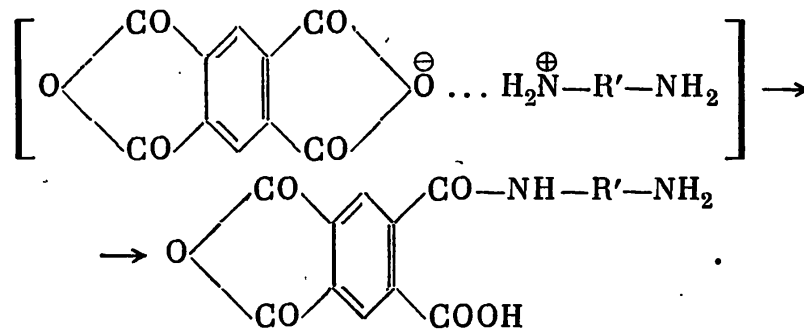
Ине. № подл.

15 – 20°. Реакция проводится в полярных растворителях, которые сильно ассоциируют с реагентами, образуя, в частности, реакционно-способные комплексы с диангидами тетракарбоновых кислот. Лучшими растворителями для проведения реакции являются N,N-диметилацетамид, N,N-диметилформамид, диметилсульфоксид, N-метил-2-пирролидон. Эти растворители применяются как самостоятельно, так и в сочетании с такими растворителями, как бензол, бензонитрил, диоксан, ксилол, толуол, циклогексан и др.

Растворы полиамидокислот можно сохранять при 0° в течение длительного времени без заметного изменения вязкости. Стабильность растворов в большой степени зависит от их концентрации. У разбавленных растворов вязкость понижается значительно быстрее, чем у концентрированных.

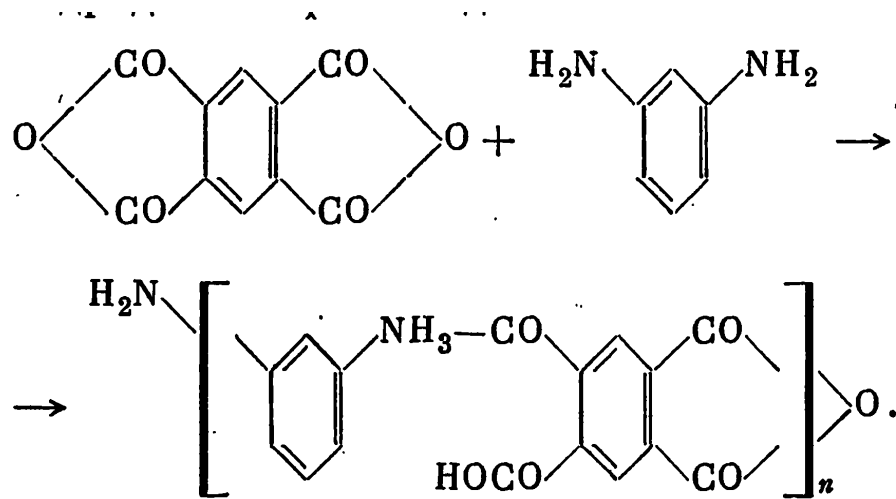
Большинство полиамидокислот при высушивании их растворов образуют прозрачные слабо окрашенные эластичные пленки. Следует отметить, что при повторном растворении пленок полиамидокислот их растворы имеют, как правило, более низкие вязкости, чем у исходных полиамидокислот.

Синтез полиамидокислоты является бимолекулярной реакцией ацилирования аминов, заключающейся в нуклеофильной атаке аминогруппы, приводящей к раскрытию ангидридного цикла с образованием полимера.



Ине. № подл.	Подп. и дата
Взам. инв. №	Ине. № дубл.
Подп. и дата	Подп. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
------	------	----------	-------	------



Преобразование полиамидокислот в полиимиды.

Процесс превращения полиамидокислот в полиимиды (вторая стадия синтеза) носит название реакции имидизации (де-гидроциклизации) и заключается во внутримолекулярном выделении воды из полиамидокислоты с образованием циклического полиимида. Реакцию имидизации можно проводить двумя путями: термическим и химическим.

Термический метод имидизации заключается обычно в прогреве высушенной полиамидокислоты при плавном либо ступенчатом подъеме температуры. Процесс имидизации можно контролировать по изменениям, происходящим в инфракрасных или ультрафиолетовых спектрах полиамидокислоты, а также по выделению в процессе имидизации воды.

Химический метод имидизации заключается в обработке пленки или порошка полиамидокислоты дегидратирующими агентами. С этой целью могут быть использованы уксусный ангидрид, а также ангидриды других низших жирных кислот, таких как пропионовая, валериановая и др. Могут применяться смеси ангидридов друг с другом, а также с ангидридами ароматических моно-карбоновых кислот. Кроме того, как дегидратирующие агенты могут использоваться кетены и диметилкетены. В качестве катализаторов при химической имидизации применяются третичные амины. Пиридин, 4-метилпиридин, 3,4-лутидин, изохинолин вводят в эквимолекулярном соотношении с дегидратирующими агентами. Такие амины, как 2-этилпиридин, 2-метилпиридин, 2,4-лутидин, триэтиламин, являются

Име. № подл.	Подп. и дата
Взам. инв. №	Име. № дубл.
Подп. и дата	Подп. и дата

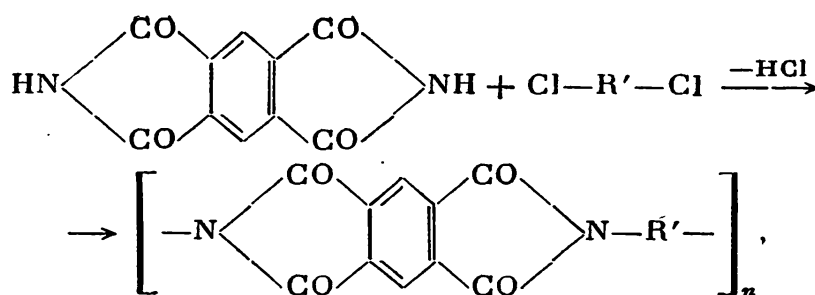
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
------	------	----------	-------	------

менее реакционноспособными, и их вводят в реакцию в большем количестве. Триметиламин и три-этилендиамин являются очень реакционноспособными, и их берут в небольших количествах.

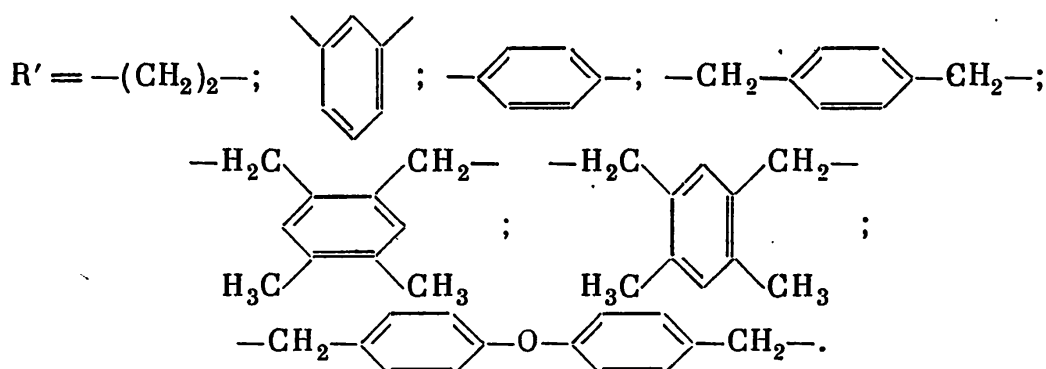
Процесс имидизации проводится, например, следующим образом. Полиамидокислотную пленку обрабатывают в течение нескольких часов при комнатной температуре смесью бензола, уксусного ангидрида и пиридина, взятых в эквимолекулярных соотношениях. По окончании процесса пленку высушивают и затем нагревают при 300 – 500° не менее 1 часа.

2.3. Получение полиимидов взаимодействием дигалогенидов с ароматическими диимидами

Нисидзак и Фуками предложили для получения полиимидов реакцию взаимодействия диимида пиромеллитовой кислоты с различными дигалогенидами. Реакция доликонденсации сопровождается выделением хлористого (или бромистого) водорода и проходит по следующей схеме:



где

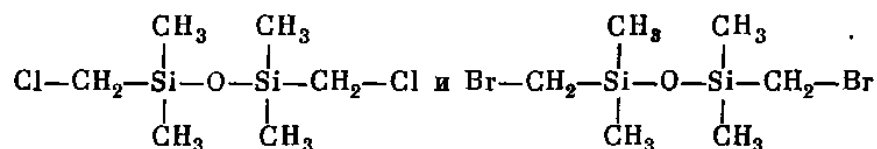


Име. № подл.	Подп. и дата
Взам. и инв. №	Име. № дубл.
Подп. и дата	Подп. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
------	------	----------	-------	------

Катализаторами этой реакции являются третичные амины (например, триэтиламин) и углекислый калий. Реакцию проводят в растворе диметилформаида при нагревании. При использовании этилендихлорида реакция идет с выходом 80%. С ароматическими дихлоридами реакция не идет даже при длительном нагревании. Хлорметильные производные ароматического ряда реагируют так же легко, как и алифатические дигалогениды. Полученные полиимиды были нерастворимы и имели низкий молекулярный вес.

Взаимодействием бисгалридметилдисилоксанов



с пиромеллитдиимидом были синтезированы кремнийсодержащие полиимиды с хорошими выходами.

Кремнийсодержащие полипиромеллитимиды растворимы в диметил-ацетамиде, диметилсульфоксиде, нерастворимы в метиловом спирте и эфире. Исползованные для реакции поликонденсации катализаторы располагались по своей активности в следующий ряд: триэтиламин > трибутиламин > пиридин > K₂CO₃.

2.4. Структура полиимидов

Молекулы полиимидов представляют собой симметричные, плоские циклические структуры с обычными длинами связей и валентными углами. Макромолекулы ароматических полиимидов образуются соединениями ариимидных группировок с другими ароматическими группировками с помощью одинарных химических связей и шарнирных атомов и групп.

При замещении атомов водорода у атомов азота и углерода на другие атомы и группы атомов длина связей и углы почти не поддаются изменениям. При детальном рентгеноконструктурном анализе кристаллов модельных имидных соединений можно наблюдать ряд небольших, но устойчивых аномалий: отклонение карбонильных атомов кислорода от общей плоскости, неравенство длин свя-

Ине. № подл.	Подп. и дата
Взам. инв. №	Ине. № дубл.
Подп. и дата	Подп. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
------	------	----------	-------	------

зей С=О в одном и том же имидном цикле, укороченные межмолекулярные расстояния С=О...С=О и прочие. Перечисленные аномалии происходят из-за специфики упаковки данных молекул в кристаллической решетке и в результате возникновения между ними сильных нехимических взаимодействий.

Молекулярно-массовые характеристики растворимых полиимидов, полученных различными методами (одностадийным и двухстадийным), практически не отличаются друг от друга. Для полиимидов характерно узкое, иногда очень узкое молекулярно-массовое распределение.

Полиимидные макромолекулы по своим свойствам являются очень гибкими, параметр σ (относительная равновесная жесткость) для них намного больше приближен к единице, чем для многих карбоцепных полимеров. Физической причиной такой высокой гибкости полиимидных цепей является большая свобода вращения фенильных циклов, примыкающих к внутренним атомным шарнирам.

В случае слабого взаимодействия с растворителем макромолекула сворачивается в плотный непроницаемый клубок. В случае сильного взаимодействия клубок набухает. Причиной такого эффекта являются необычно большие (по сравнению с карбоцепными полимерами) размеры и масса M_0 повторяющихся звеньев. В результате число звеньев в цепи может быть недостаточным для того, чтобы она могла свернуться в плотный гауссов клубок даже при сравнительно высокой массе всей макромолекулы ($M > 10000$). [1]

Надмолекулярная структура полиимидов неоднородна - в них последовательно чередуются кристаллические и менее упорядоченные участки. Об этом свидетельствуют различия в деформируемости кристаллической решетки и всего образца. Чередование кристаллических участков и менее упорядоченных участков строго периодическое. Длину большого (среднюю сумму длин кристаллического и разупорядоченного участков) периода оценивают в 150 - 230 А. Полиимидные макромолекулы в кристаллитах не складываются, но полиимидные монокристаллы также могут быть получены.

Име. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Име. № дубл.	Подп. и дата
--------------	--------------	--------------	--------------	--------------

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ВлГУ.180301.08.4.00 КР	Лист
						18

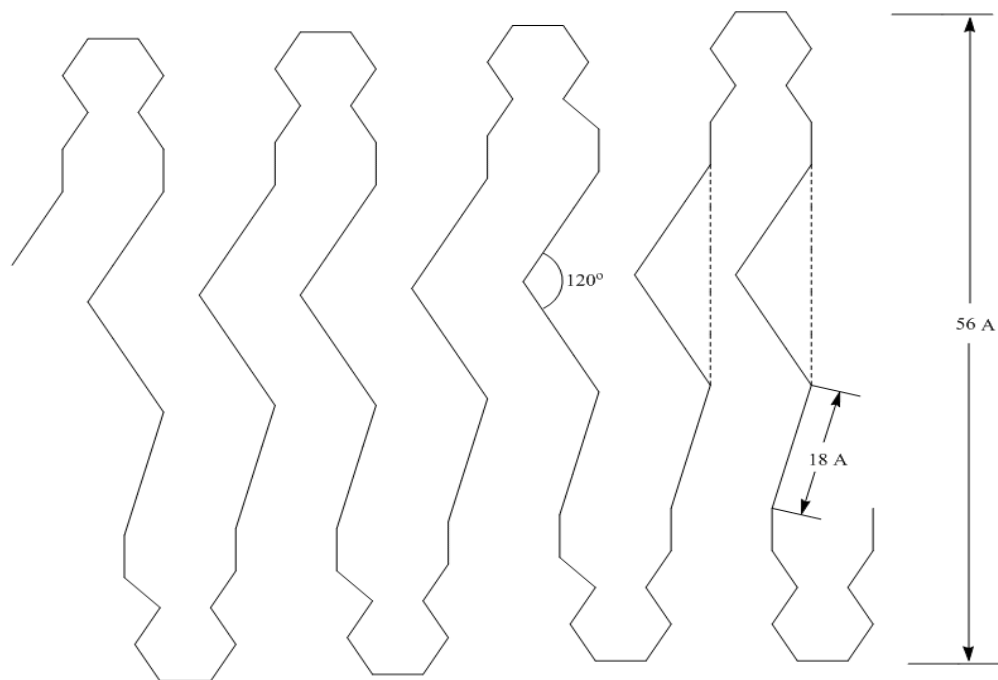


Рис. 3. Схема укладки макромолекул полимера пиромеллитимид в складчатых монокристаллах.

Как видно из схемы на рис. 3, оси макромолекул перпендикулярны плоскости ламели. По толщине ламели укладывается три пиромеллитимидных повторяющихся звена. При этом, каждое четвертое звено нециклизовано и создает складку, которая позволяет следующим трем имидным звеньям расположиться параллельно предыдущим. Складка не может быть образована из зациклизованных звеньев.

В целом, структуру полиимидов можно охарактеризовать как высокоориентированную, кристаллическую, с очень высокой упорядоченностью вдоль и меньшей упорядоченностью в поперечном направлении.

Наиболее вероятное расположение молекул в кристаллической решетке изображено на Рис. 4.

Име. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Име. № дубл.	Подп. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата

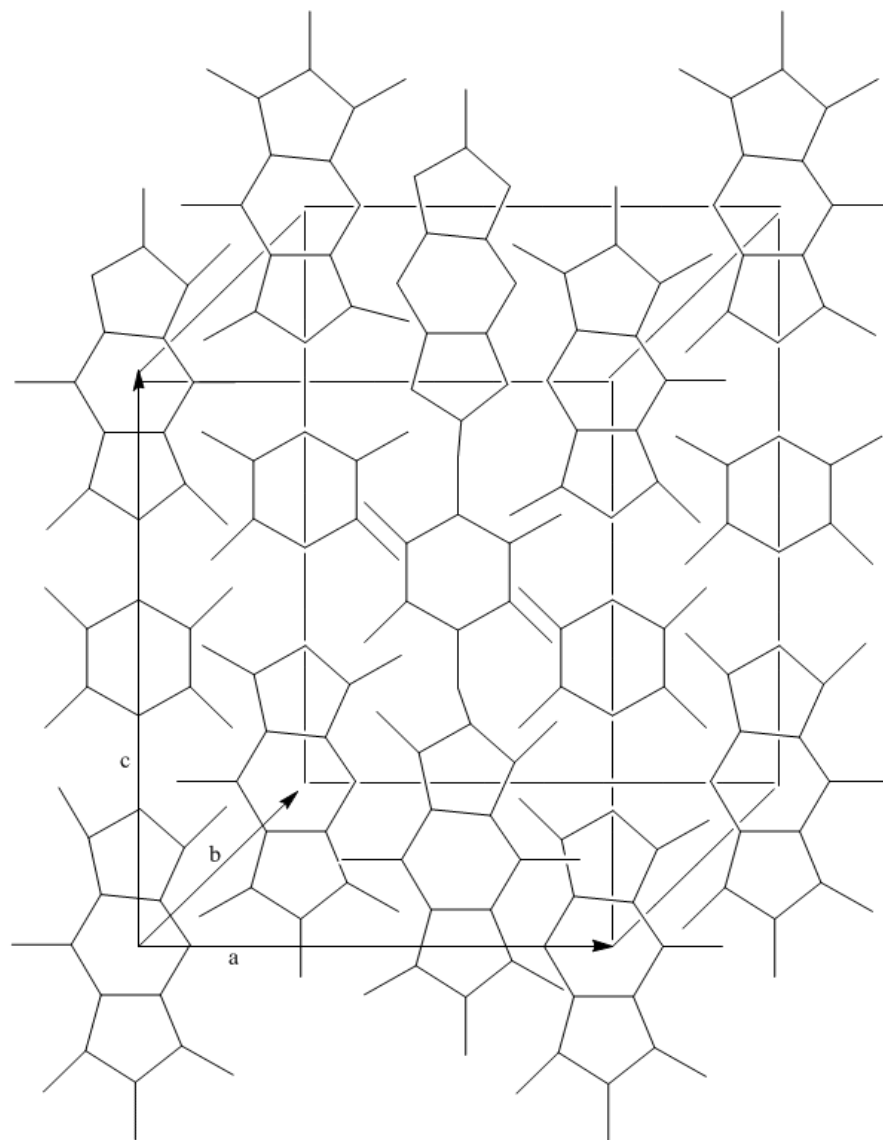


Рис. 4. Кристаллическая структура полиимидов

Диангидридные (А) и диаминные (Б) фрагменты разных молекул располагаются в чередующихся слоях, параллельно плоскости ab . Укладка циклов в слоях паркетная, объемно-центрированная. Плоскости циклов А повернуты на угол 60° к направлению a . Плоскости циклов А и В развернуты друг относительно друга на угол 90° . Упаковка пиромеллитимидных циклов в слоях А плотнейшая. Упаковка в слоях В более рыхлая, допускающая значительные независимые повороты отдельных фенильных циклов.

Полиимиды являются полимерами, поэтому их макромолекулы укладываются в решетку в наиболее вытянутых конформациях, допустимых для изолиро-

Подп. и дата

Ине. № дубл.

Взам. инв. №

Подп. и дата

Ине. № подл.

Изм. Лист № докум. Подп. Дата

ВлГУ.180301.08.4.00 КР

Лист

20

ванных цепей. Для полиимидов группы А это единственно возможные для них стержневидные конформации. Для полиимидов группы Б все определяется стерическими условиями для шарниров: в случае, если примыкающие к ним циклы имеют возможность располагаться в одной плоскости, в решетке реализуется плоская конформация в виде плоских коленчатого вала или зигзага с неравными отрезками; однако если в результате стерических препятствий плоскости циклов у шарниров не могут совпадать, скелет цепи в решетке представляет собой сильно вытянутую спираль. Конформации могут быть так же типа неплоского зигзага с неравными отрезками. Основная конформация макромолекул в кристаллической решетке для полиимидов группы В представляет собой плоский зигзаг с равными или неравными отрезками. Для макромолекул полиимидов группы Г – это спирали и неплоские зигзаги.

Полиимиды обладают способностью к кристаллизации, которая определяется симметрией вытянутых конформаций.

Характерной чертой кристаллического состояния ароматических полиимидов является его необратимость, которая заключается в том, что после плавления оно снова не восстанавливается, образец остается аморфным. [4]

Коэффициенты упаковки полиимидов и их производных в кристаллическом (K_k) и аморфном (K_a) состоянии по данным для 60-ти полимеров практически постоянны. В среднем $K_k = 0,76$ и $K_a = 0,683$.

Для всех полиимидов, как и для их производных, отношение плотности в кристаллическом состоянии ρ_k к плотности в аморфном состоянии ρ_a одинаково и составляет $\rho_k/\rho_a = 1,11 \pm 0,02$. Постоянство средних коэффициентов упаковки K_a и K_k и отношения ρ_k/ρ_a позволяет значительно облегчить определение степени кристалличности полиимидных образцов по измерениям плотности. Дело в том, что во многих случаях либо не известна величина ρ_k , либо трудно получить аморфный образец и определить ρ_a , либо неизвестно ни ρ_k , ни ρ_a . Подобная ситуация на практике часто встречается при работе с новыми классами полимеров.

В результате анализа данных о плотности изотропных плёнок полиимидов, а также их производных, которые были получены методом термической циклиза-

Ине. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Ине. № дубл.	Подп. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ВлГУ.180301.08.4.00 КР	Лист
						21

ции, можно выделить следующие особенности, характерные для этих условий.

Первая особенность заключается в том, что ароматические полиимиды групп А, Б и В всегда получают частично кристаллическими; ПИ группы Г могут получаться как кристаллическими, так и аморфными; степень кристалличности не превышает 50%.

Второй особенностью можно считать то, что полиэфиримиды и полиэфирамидоимиды всегда частично кристалличны; степень их кристалличности составляет 70%.

Еще одной особенностью является то, что лестничные производные полиимидов, которые называются поллипироны, не кристаллизуются.

По величинам ρ_k и ρ_a можно определить, что степень кристалличности полиимидов колеблется от 25 до 80%.

2.5. Реактивы, используемые для синтеза полиимидов

Диамины.

Диамины жирного ряда: гексаметилендиамин; гептаметилен-диамин; октаметилен диамин; нонаметилен диамин; декаметилен диамин; 2,11-диамино до декан; ди-(п-аминоциклогексил)-метан; 3-метилгептаметилен-диамин; 4,4'-диметилгептаметилендиамин; 1,2-бис-(3-аминопропокси)-этан; 2,2'-диметилпропилендиамин; 2,5-диметилгептаметилендиамин; 3-метилоктаметилендиамин; 5-метилнонаметилендиамин; 1,10-диамино-1,10-диметилдекан; 1,12-диаминооктадекан; $H_2N-(CH_2)_3-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-NH_2$; $H_2N-(CH_2)_3-S-(CH_2)_3-NH_2$; $H_2N-(CH_2)_3-N(CH_3)-(CH_2)_3-NH_2$.

Диамины ароматического ряда: фенилендиамины {м- и п-}; ксилилендиамины (м- и п-); бензидин; 3,3'-диметоксибензидин; дианизидин; 4,4'-диаминодифениловый эфир; 4,4'-диаминоддфенилпропан; 4,4'-диаминодифенилметан; бис-(4-аминофенил)-N-метиламин; 2,4-бис-(β -амино-трёт. бутил)-толуол; бис-(n - β -метил- δ -аминофенил)-бензол; бис-(1-метил-5-аминофенил)-бензол; n -бис-(2-метил-4-аминоамил)-бензол; n -бис-(1,1'-диметил-5-аминоамил)-

Ине. № дубл.	Ине. № дубл.	Взам. инв. №	Подп. и дата	Ине. № подл.

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата

бензол; 4,4'-диаминодифенилсульфид; 4,4'-диаминодифенил-сульфон, 3,3'-диаминодифенилсульфон; 1,5-диаминонафталин; 1,4-бис-(п-аминофенокси)-бензол; 1,3-бис-(п-аминофенокси)-бензол.

Диангидриды.

Кислоты жирного ряда: этилентетракарбоновая; 1,2,3,4-бутантетракарбоновая; циклопентан-1,2,3,4-тетракарбоновая.

Ароматические кислоты: пиромеллитовая тетракарбоновые [бис-(2,3-дикарбоксифенил)-метан-; бис-(3,4-дикарбоксифенил)-метан-; 1,1-бис-(2,3-дикарбоксифенил)-этан-; 1,1-бис-(3,4-дикарбоксифенил)-этан-; 2,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)-пропан-; 2,2-бис-(2,3-дикарбоксифенил)-пропан-; бис-(3,4-дикарбоксифенил)-оксид-; бис-(3,4-дикарбоксифенил)-сульфон-]; бензофенонтетракарбоновые (3,3',4,4'-, 2,3,2',3'- и 2,3,3',4'-); дифенилтетракарбоновые (2,3,2',3'- и 3,3',4,4'-); нафталинтетракарбоновые (1,2,4,5-, 2,3,6,7-, 1,2,5,6- и 1,4,5,8-); 1,4,5,8-декагидронафталинтетракарбоновая; 2,6-дихлорнафталин-1,4,5,8-тетракарбоновая; 2,7-дихлорнафталин-1,4,5,8-тетракарбоновая; 2,3,6,7-тетрахлорнафталин-1,4,5,8-нафталинтетракарбоновая; перилен-3,4,9,10-тетракарбоновая; фепантрен-1,8,9,10-тетракарбоновая.

Гетероциклические тетракарбоновые кислоты: 2,3,4,5-тиофентетракарбоновая; 2,3,4,5-пирролидинтетракарбоновая; 2,3,5,6-пиридинтетракарбоновая.

Растворители

N-N-диметилацетамид; тетраметилсульфон; N-N-диметилформаид; диметилтетраметилсульфон; тетраметилмочевина; N-N-диэтилформаид; диметилсульфоксид; N-N-диметоксиацетамид; N-метил-2-пирролидон; N-метилкапролактан; пиридин; формаид; диметилсульфон; N-метилформаид; гексаметилфосфораид; N-ацетил-2-пирролидон.

Ангидриды

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
Ине. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Ине. № дубл.	Подп. и дата

Для химической имидизации используются ангидриды монокарбоновых кислот: уксусной, пропионовой, масляной, валериановой, бензойной, этилбензойных (м- и п-), п-пропил бензойной, п-изопропилбензойной, нитро-бензойных (о-, м- и п-), галогенбензойных (о-, м- и п-), α -нафтойной, β -нафтойной.

Име. № подл.	Подп. и дата	Взам. и инв. №	Име. № дубл.	Подп. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата

ВлГУ.180301.08.4.00 КР

3. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИИМИДОВ

К настоящему времени опробована возможность изготовления на основе полиимидов фактически всех типов технических материалов, в которых полимеры используются в твердом состоянии. В полупромышленных масштабах выпускаются полиимидные электроизоляционная пленка, эмалевая изоляция обмоточных проводов, заливочные компаунды и клеи. Разрабатываются способы получения пластмасс и волокон. Находят применение и полупродукты – диамины и диангидриды – в качестве отвердителей эпоксидных смол, существенно повышающих рабочие температуры последних.

Подробные сведения о лабораторных способах получения полиимидных материалов и их точном химическом составе содержатся в основном в патентах. Свойства промышленных полиимидных материалов, без указаний на их состав и технологию производства, описаны в периодической литературе. Промышленное значение имеют в первую очередь ароматические полиимиды.

Рассмотрим некоторые преимущества полиимидных лаков и пленок, а также рассмотрим сферы применения пленок из полиимидов.

3.1. Полиимидные лаки и клеи

Эта область применения полиимидов была опробована первой. В 1960–1962 гг. фирма «Дюдон» объявила о результатах испытаний опытных полиимидных лаков, используемых в настоящее время для изготовления комплекса электротехнических материалов под общей маркой «Руге ML». В комплекс входят пропиточные и склеивающие композиции, стекло л аколента и обмоточные провода с полиимидной эмалевой изоляцией. Результаты испытания этих материалов самих по себе и в опытных электрических машинах были первыми сведениями о выдающейся технической перспективности полиимидов.

Лаки могут храниться в хорошо защищенных от проникновения влаги сосудах более года при 0 – 4 °С и 3 – 5 месяцев при 20 °С. Лаки наносятся на изделия

Ине. № дубл.	Ине. № дубл.	Взам. инв. №	Подп. и дата	Подп. и дата	Ине. № подл.
--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ВлГУ.180301.08.4.00 КР	Лист 25
------	------	----------	-------	------	------------------------	------------

поливом, пульверизацией или маканием. Пропитка сложных изделий должна производиться под вакуумом. При этом в зависимости от способа нанесения необходимо менять добавлением растворителя концентрацию лака. Также должна быть различной в зависимости от типа изделий длительность первой стадии запечки – удаления растворителя, – проводимой при 120 – 180 °С. Удовлетворительная адгезия лаков наблюдается практически ко всем металлам: меди, латуни, необработанной стали, протравленным стали и алюминию и др.

Представление о качестве склеивания металлов полиимидными лаками могут дать результаты испытаний прочности склеивания нержавеющей стали. Склеивание производилось под давлением 14 кг/см² при выдержке в течение 2 часов при 300°С. Прочность полиимидной склейки при комнатной температуре уступает склейке эпокси-фенольной смолой (150 против 300 кг/см²). Однако при повышении температуры особенно при длительной выдержке в этих условиях прочность полиимидной склейки извняется значительно слабее.

Для многих практических целей, например при использовании полиимидных лаков как пропиточных в обмотках электрических машин, большую ценность представляет наряду с высокой цементирующей способностью твердость и неразмягчимость лакового слоя при повышенных температурах. Это особенно важно при применении лаков в коллекторных машинах постоянного тока, выход из строя которых часто связан с налипанием на обмотках угольной пыли.

3.2. Полиимидные пленки

Фирма «Дюпон» начала выпускать полиимидную пленку в опытных количествах с 1962 г. В настоящее время эта фирма выпускает под общей торговой маркой «Kapton» два типа пленок: «Н-пленку» («H-film») – из чистого полиимида и «HF-пленку» («HF-film») — из того же полиимида, покрытую с одной или двух сторон политетрафторэтиленом. Пленки выпускаются толщиной от 12,5 до 150 мкм [3].

Име. № подл.	Подп. и дата	Взам. име. №	Име. № дубл.	Подп. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата

Пленки прозрачны, имеют в тонких слоях золотисто-желтую, в толстых слоях коричневую окраску.

«Н-пленка» обладает исключительно интересным комплексом физико-механических свойств и почти по всем технически важным показателям, особенно при низких и высоких температурах, не имеет аналогов среди известных пленочных полимерных материалов.

Механические свойства «Н-пленки» сохраняются на уровне, обычно допустимом для применения пленок, от гелиевых до весьма высоких положительных температур. Например, при 500 °С «Н-пленка» вдвое прочнее, чем пленка из полиэтилена при комнатной температуре (350 против 175 кг/см²). При комнатной температуре ее прочность такая же, как у полиэтилентерефталатной, а при отрицательных температурах значительно больше, чем последней. «Н-пленка» не размягчается, не плавится и имеет высокие характерные для твердого состояния полимеров, значения модуль упругости, вплоть до 300 – 400 °С. Тем не менее она обладает исключительной гибкостью: в пределах от –200 до 400 °С удлинение при разрыве не меньше 30%. Пленка сохраняет известную гибкость (не разрушается при изгибе вокруг тонкого стержня) даже при –269°.

Сферы применения полиимидов.

Покрытия из полиимидов имеют высокую поглощающую способность (93%) в видимой и ближней ИК-областях. Дублированная полиимидом (13 мкм) алюминиевая фольга (25 мкм) выдерживает ток силой 200 А при 350 °С (без дублирования полиимидом алюминиевая фольга сгорает при температуре 260 °С и силе тока в 120А) [10].

Для терморегулирования космических аппаратов используются многослойные конструкции из полиимидных плёнок с нанесенной металлизацией золота, алюминия или покрытых оксидом кремния [11]. Конструкционные свойства терморезистивных имидопластов сопоставимы со свойствами эпоксипластов, а с учётом возможности их длительной эксплуатации при температурах 200-300 °С делает незаменимыми в узлах самолётов, ракет и космических аппаратов. Низкая пористость, водопоглощение (в 2 раза ниже, чем у композитов на основе эпок-

Ине.№ подл.	Подп. и дата
Взам.инв.№	Ине.№ дубл.
Подп. и дата	Подп. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
------	------	----------	-------	------

сидных смол), высокая огнестойкость (КИ до 45), радиационная стойкость, трещиностойкость (до 1 кДж/м²) позволяют рассчитывать на полиимиды, как на незаменимый материал, используемый в агрессивных средах, в т.ч. на околоземной орбите [11].

Сверхтонкая (2 мкм) металлизированная алюминием с одной стороны и покрытая диоксидом кремния с другой полиимидная плёнка применяется в тестовом режиме в качестве материала солнечного паруса (для движения космического корабля массой 8 тонн нужен парус площадью 600 000 м² [11]). Альтернативой может служить только ткань из сверхтонких (1-3 мкм) углеродных волокон.

Технология получения толстых (до 3 мм) полиимидных плёнок и листов представлена в работе [12].

В ее основе лежит сварка тонких высокоориентированных полиимидных плёнок через плавкий слой фторопласта. Отмечается, что использование именно ориентированных плёнок позволяет реализовать эффект взаимного блокирования дефектов, т.е. залечивание дефектов одного слоя бездефектными участками другого. 48 Нашли широкое применение и полиимидные пенопласты: американская компания “Monsanto” производит материал на основе смолы Skybond-7271 со специальными добавками, которые при нагревании до 180-300 °С вспенивают материал, образуя тем самым материал с плотностью 20-400 кг/м³.

В работе [13] проведено исследование свойств полиимидных пенопластов на основе блочных сополимеров метакриловой кислоты и метарилонитрила. В работе [14] для получения пенополиимидов был предложен одностадийный способ на основе химической реакции между изоцианатами и цикломоноангидридов непредельных алифатических кислот с использованием катализаторов имидизации солей карбоновых кислот и щелочных металлов и простых эфиров. В этой же работе автором был предложен метод газопламенного напыления как перспективный и технологичный способ получения пенополиуретанполиимидов. Из полиимидов делают адгезивные материалы.

Например, компания “DuPont” разработала клей, представляющий собой смесь п- и м-фенилендиамина, фторированной тетракарбоновой кислоты и диа-

Ине. № дубл.	Ине. № дубл.	Взам. инв. №	Подп. и дата	Подп. и дата
Ине. № подл.				

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ВлГУ.180301.08.4.00 КР	Лист
						28

минодифенилового эфира в диглиме (концентрация раствора ~50%), который перед использованием смешивают с алюминиевой пудрой (до 65%). Этот клей применяется при склеивании титановых пластин и композиционных графитовых материалов [11].

Материалы на основе полиимидов (полиэфиримиды) за счёт высокой трещиностойкости позволяют использовать их в качестве эластификаторов эпоксидных матриц [11]. Сами полиимиды нашли применение в качестве добавок в эпоксидные композиции с целью повышения их теплостойкости [15]. Американские фирмы Rogers и Kwantum выпускают порошки марки Envex (с дисульфидом молибдена, стеклянными волокнами, графитом, политетрафторэтиленом). Из композиции с графитом делают самосмазывающиеся детали, работающие при температурах до 260 °С, для коробок передач автомобилей и подшипники антенны спутников связи.

Из 22% раствора в ДМФА полиимида, получаемого поликонденсацией 3,3',4,4'-бензофенонового диангидрида, 4,4'-диизоцианата дифенилметана и смеси 2,4- и 2,6- 49 толуилендиизоцианата и стеклянных микросфер получают синтактные пены (КИ 44-55%, плотность 150-160 кг/м³). Из полиимида SP сделано более 3000 деталей в космическом аппарате «Аполлон», в котором использовано более 487 км проводов с полиимидными покрытиями. В работе [16] произведен комплексный анализ разрушающих факторов на свойства полимерных материалов, эксплуатируемых в космосе в течение 28 и 42 месяцев. Отмечается, что полиимид-фторполимерные плёнки теряют механическую прочность, массу и претерпевают гидрофидизацию (увеличивается поверхностная энергия), алюминизированные плёнки подвергаются большей деградации, чем полиимидные. При экспонировании на низких орбитах полиимидсодержащие плёнки обладают более низкой космической стойкостью, чем фторсодержащие. При этом слой фторполимера, нанесенный на полиимидную подложку, полностью исчезает при экспонировании в космическом пространстве. Отмечается самопроизвольное создание ориентированных анизотропных нано- и микроструктур во внешнем объеме плёнок. Оптические, поверхностные и механические свойства плёнок, экспониро-

Ине. № подл.	Подп. и дата
Взам. инв. №	Ине. № дубл.
Подп. и дата	Подп. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ВлГУ.180301.08.4.00 КР	Лист
						29

ванных под защитой кварцевых стёкол, не претерпевают значительных изменений. Еще одна область применения полиимидов – создание волокон на их основе (прочность на разрыв до 850 МПа, модуль упругости - 100 МПа, относительное удлинение при разрыве – 6-8% ,сохраняют 80% свойств при выдержке 100 часов при температуре 300 °С). Эти свойства примерно в 1,5-2 раза выше, чем у волокон Kevlar. Полиимидопластики с полиимидной матрицей имеют прочность при растяжении 3,3 ГПа, модуль упругости при растяжении 130 ГПа, относительное удлинение при растяжении 2%) [11]. Полиимиды используются в качестве термостойких (длительная работа при температурах до 250 °С) конденсаторов, что значительно превосходит рабочую температуру использования конденсаторной плёнки из полиэтилена, поликарбоната, полипропилена (до 100 °С) и фторопласта (до 200° С). При этом при температурах ниже 200 °С преобладает гомозаряд, обусловленный поляризацией Максвелла- 50 Вагнера, а при температурах выше 250 °С преобладает абсорбционный гетерозаряд, обусловленный приэлектродной поляризацией. Полиимидная плёнка неоднородна по величине проводимости, однако в отличие от полиэтилентерефталатной плёнки различие в проводимости объема диэлектрика и проводимости приповерхностного слоя минимально [17].

Авторы работы [18] применяют ароматические полиимиды в качестве активатора анионной полимеризации ϵ -капролактама в массе, тем самым химически связывают молекулы между собой, получая пластик с низким водопоглощением (за счёт сшитой структуры) и улучшенной термостойкостью (выше на 30-80 °С, чем у немодифицированного полимера). Полиимидные плёнки применяются в качестве мембран для разделения водородсодержащих смесей. Автор работы [19] проводит тщательный анализ транспортных свойств полиимидов от химического строения элементарного звена и надмолекулярной структуры в полимере. Автор работы отмечает увеличение газопроницаемости полиимидных мембран с гидроксильной группой в диаминоном фрагменте по сравнению с полиимидами без гидроксильной группы, что связывается с водородными связями между макромолекулами [20]. Диэлектрические свойства полиимидов нашли применение и в микроэлектронике. В частности, из полиимидов изготавливают прецизионные

Ине.№ подл.	Подп. и дата	Взам.ине.№	Ине.№ дубл.	Подп. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ВлГУ.180301.08.4.00 КР	Лист
						30

гибкие шлейфы с высокой плотностью выводов шлейфа [21]. Привлекательны полиимиды и с точки зрения использования их в сложных оптических системах хранения и обработки информации, лазерных переключателях излучения [22]. В этой работе автор использовал углеродные нанотрубки, графены и шунгиты для сенсбилизации фоторефрактивных полиимидов. Есть разработки, в которых полиимиды используются в качестве жертвенного слоя при поверхностной микрообработке исполнительных элементов нано- и микроустройств [23].

Плѐнки из бициклодержащих полиимидов используются в жидкокристаллических дисплеях [24]. На основе полиимидов создаются электрореологические суспензии, которые могут менять свои свойства в зависимости от величины внешнего электрического поля. Такие материалы могут использоваться в механических передаточных устройствах, управляемых электрически. Электрореологические суспензии на основе полиимидов обладают откликом на порядок превышающим отклик электрореологических суспензий на основе оксида титана.

Ине.№ подл.	Подп. и дата	Взам.инв.№	Ине.№ дубл.	Подп. и дата

4. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК ИЗ ПОЛИИМИДОВ

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ВлГУ.180301.08.4.00 КР	Лист
						31

Технология получения пленок включает следующие производственные стадии: 1) приготовление раствора полимера; 2) подготовка раствора к формованию, для чего раствор фильтруют, освобождая от пыли и «геликов», а затем подвергают деаэрации, т.е. удалению растворенного воздуха, который при отливке может дать на пленке пузырьки, превращающиеся затем в маленькие дырки, ослабляющие прочность пленки; 3) отливка пленки; 4) сушка пленки либо на горячей поверхности ленты (или барабана), либо под действием потока горячего воздуха; 5) прием, резка и намотка пленки.

Наиболее ответственной операцией производства является отливка пленки. Она осуществляется с помощью отливочной (формовочной) машины, которая состоит из системы нанесения раствора, отливочной части и привода, обеспечивающего движение «бесконечной» ленты или вращение барабана.

Нанесение раствора обеспечивает обычно мажущая фильера (рис. 5), которая представляет собой корытообразное устройство со щелевым прямоугольным отверстием внизу, через регулируемый зазор которого вытекает полимерный раствор. К передней стенке фильеры крепится нож с отшлифованным нижним краем, который равномерно размазывает раствор по всей поверхности движущейся подложки.

Отливочная часть машины обеспечивает равномерный прием раствора и образование тонкого слоя раствора заданной толщины для будущей пленки. Эта часть машины представляет собой вращающийся барабан или бесконечную отшлифованную движущуюся ленту, шириной 0,7 – 1,4 м. и длиной 28 – 86 м. Барабан имеет гладкую поверхность, ширину 1,2 – 2,6 м. и диаметр 1,5 – 5,4 м. Он обогревается изнутри горячей водой или паром. Отливочная поверхность имеет тонкое антиадгезионное покрытие, например, из отвержденного кремнийорганического полимера. С отливочной поверхности отсасываются пары растворителя, которые конденсируются и возвращаются в цикл.

Ине. № подл.	Подп. и дата
Взам. инв. №	Ине. № дубл.
Подп. и дата	Подп. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ВлГУ.180301.08.4.00 КР	Лист
						32

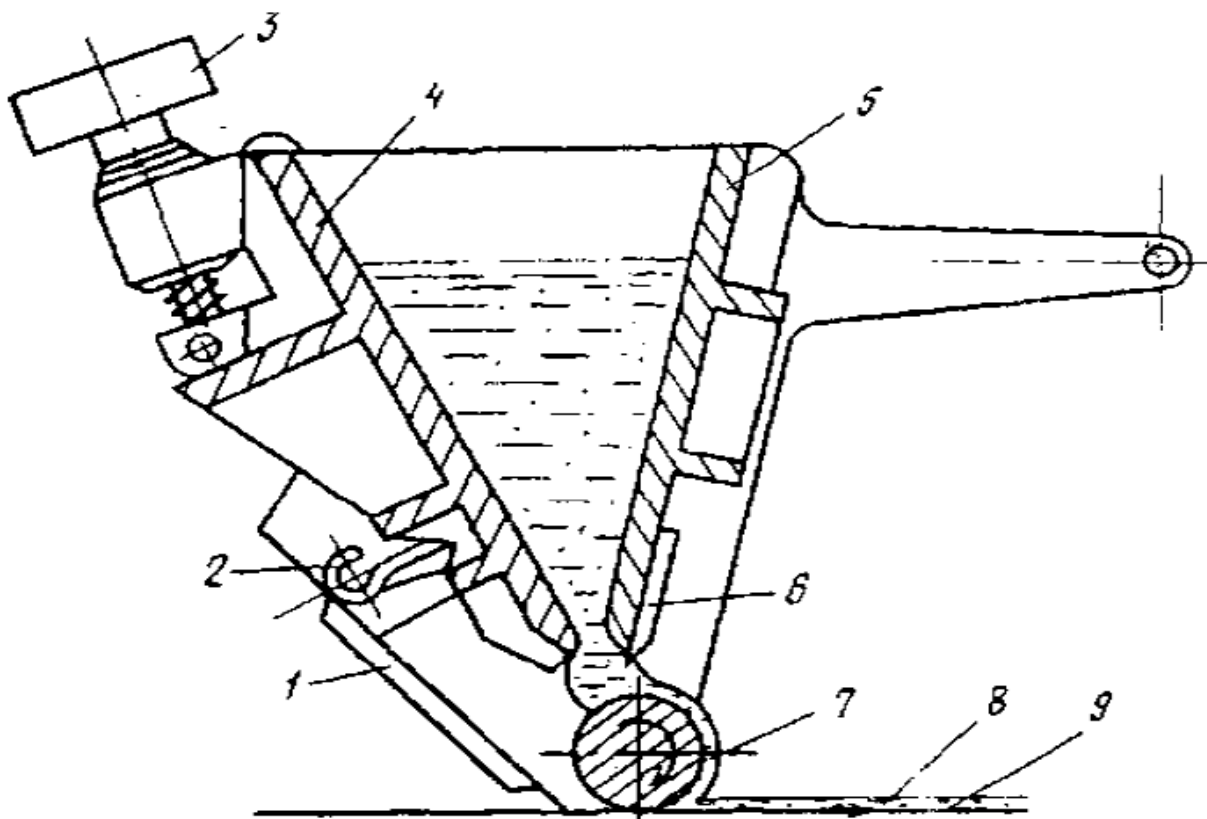


Рис. 5. Схема устройства фильеры с валиком для отливки пленок из раствора: 1 – задняя планка (стекло); 2 – пружина, прижимающая стекло; 3 – кронштейн с винтом для регулирования щели; 4 – подвижная стенка; 5 – неподвижная стенка; 6 – передняя планка (нож); 7 – вращающийся валик; 8 – пленка; 9 – подложка.

В связи с особенностью получения полиимидов в две стадии, для получения пленки используют раствор полиамоникислоты. Вторая же стадия процесса синтеза полимера проводится непосредственно после получения пленки ПАК.

Технологическая схема для получения пленки из полиимида, представлена на рис. 6.

Име. № подл.	Подп. и дата
Взам. инв. №	Име. № дубл.
Подп. и дата	Подп. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
------	------	----------	-------	------

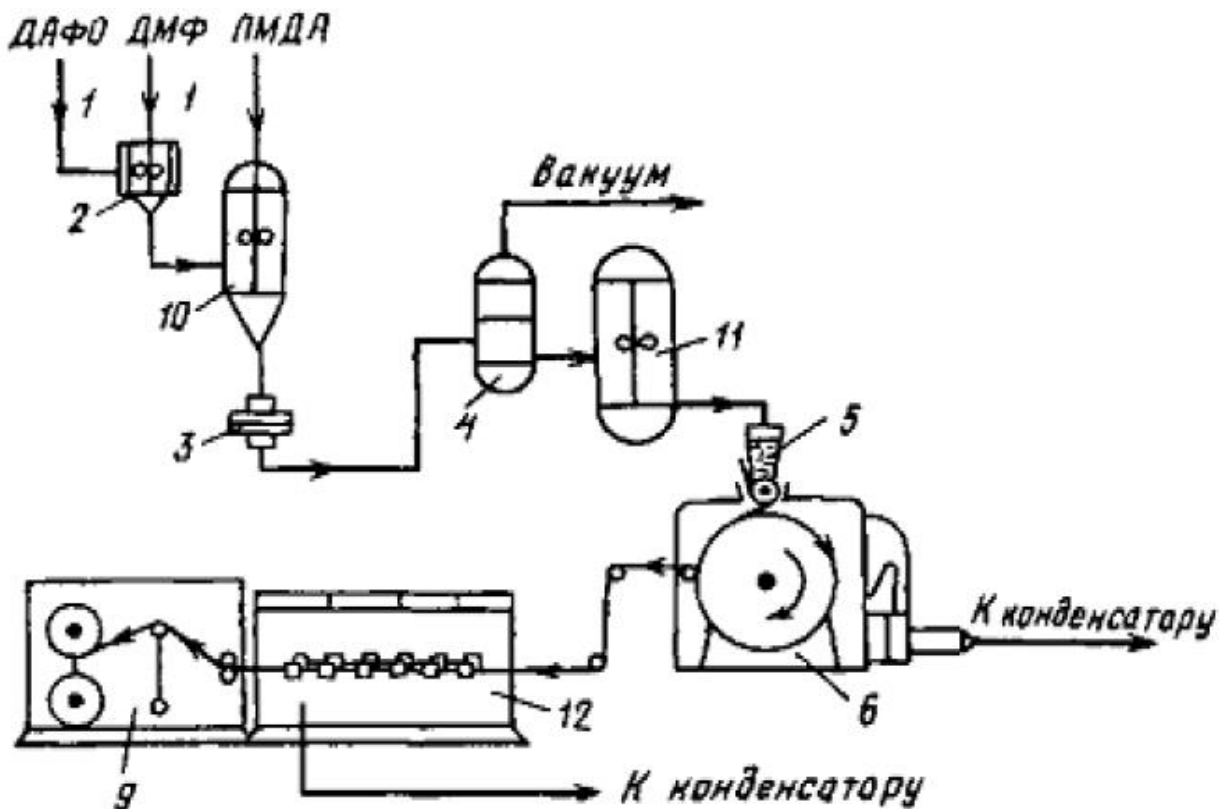


Рис. 6. Технологическая схема производства полиимидной пленки

1 – мерники-дозаторы; 2 – смешительный аппарат; 3 – фильтр-пресс; 4 – деаэра-
тор; 5 – фильера; 6 – отливочная машина; 7 – гидравлический затвор; 8 – камеры
досушки; 9 – приемное устройство; 10 – смешитель-реактор; 11 – накопитель;
12 – камера имидизации.

Пленка ПАК, отлитая непосредственно сразу после синтеза преполимера вы-
сушивается от растворителя на воздухе при температуре выше температуры ле-
тучести растворителя (на отливочной поверхности барабана), поступает в герме-
тичную камеру, где она постепенно нагревается в вакууме до $\sim 300^{\circ}\text{C}$. При этом
ПАК подвергается реакции дегидратации с замыканием имидных циклов в поли-
мерных звеньях. Здесь (как и при сушке ПАК-пленки) осуществляется сбор и ре-
генерация паров растворителя. В этих условиях удастся провести 100%-ную цик-
лизацию. В результате получается очень прочная и исключительно термостойкая
полиимидная (ПИ) пленка, которая превосходит по этим характеристикам все
другие пленочные материалы и может эксплуатироваться при нагревании до
 500°C .

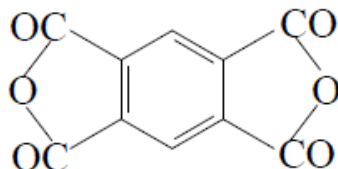
Име. № подл.	Подп. и дата
Взам. инв. №	Име. № дубл.
Подп. и дата	Подп. и дата
Изм.	Лист

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
------	------	----------	-------	------

5. МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИИМИДНОЙ ПЛЕНКИ

Составим материальный баланс для получения самого распространенного в промышленности полиимида.

Пиромеллитовый диангидрид (диангидрид бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислоты):



является наиболее распространенным мономером для синтеза полиимидов. Он представляет собой бесцветные кристаллы с температурой плавления 560 К, температурой кипения 670 К; растворяется в ацетоне и диметилформамиде; при воздействии влаги превращается в моноангидрид, а затем в пиромеллитовую кислоту. Пиромеллитовый диангидрид, свободный от примесей, не разлагается при нагревании его до 583-603 К.

Ниже приведены данные о физических свойствах пиромеллитового диангидрида.

Табл.1 Физические свойства пиромеллитового диангидрида

Т _{пл.} сублимированного продукта, К561-562	Теплота, кДж/моль:
Т _{кип.} , К :	кристаллизации.....77,31
при 7,4 кПа.....670-673	сгорания.....3017
при 0,3 кПа.....578-583	образования..... -913
Т _{возг.} , К.....> 473	Кисл. число, мг КОН/г1028,8
d ₄ ²⁰ , г/см ³1,680	Эквивалент нейтрализ..... 54,53
Уд.объем (газ), нм ³ /кг0,103	Ангидридный эквивал.....109,06
Теплоемкость, Дж/(г·град).....1,09	

В промышленности пиромеллитовый ангидрид получают газофазным или жидкофазным окислением дуrolа – 1,2,4,5-тетраметилбензола. Впервые его про-

Подп. и дата
Име. № дубл.
Взам.име.№
Подп. и дата
Име. № подл.

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
------	------	----------	-------	------

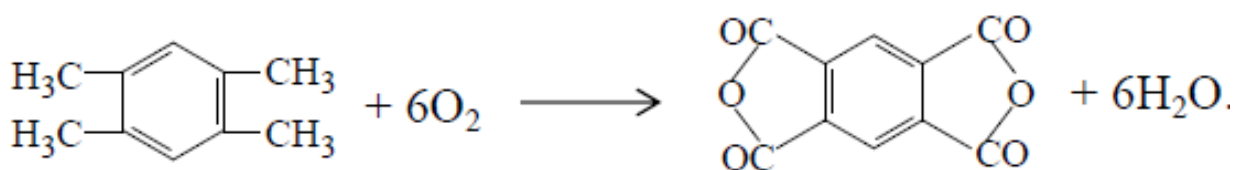
ВЛГУ.180301.08.4.00 КР

Лист
35

изводство в полупромышленном масштабе было организовано в 1960 г. в США фирмой "Дюпон". Несколько позднее по сходной технологии производство этого продукта было налажено фирмой "Гексагон" (США). В дальнейшем производство пиромеллитового диангидрида было освоено в ФРГ, Японии, ЧССР, Советском Союзе и некоторых других странах.

Дурол – 1,2,4,5-тетраметилбензол - сырье для получения пиромеллитового диангидрида. Ценным источником дурола являются фракции C₉-C₁₀ каталитического риформинга и фракции разложения каменноугольной смолы. Содержание псевдокумола во фракции C₉ составляет ~41%, а дурола во фракции C₁₀ риформата - ~ 8%. Начиная с 1961 г. выделение полиметилбензолов из продуктов риформинга в США освоено в промышленном масштабе.

Одним из наиболее распространенных промышленных способов получения пиромеллитового диангидрида является процесс, основанный на каталитическом окислении дурола кислородом воздуха:



Процесс обычно проводят при температуре 683-723 К, концентрации дурола в смеси с воздухом 0,1-0,2% (об.), объемной скорости подачи дуролавоздушной смеси 6000-15000 ч⁻¹.

К настоящему времени разработаны катализаторы парофазного окисления дурола многочисленных типов, состоящие из активной основы, сокатализатора и носителя. В качестве активной основы во всех случаях используется пентоксид ванадия. Обычно активная основа наряду с пентоксидом ванадия содержит также и низшие оксиды ванадия. В качестве сокатализаторов используются оксиды вольфрама, фосфора, олова, титана, серебра, молибдена, меди, итрия, ниобия и др. В качестве носителей используют низкопористые α-оксид алюминия, карбид кремния, оксид титана, алюмосиликаты и др.

Ине. № подл.	Подп. и дата
Взам. инв. №	Ине. № дубл.
Подп. и дата	Подп. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ВлГУ.180301.08.4.00 КР	Лист
						36

Некоторые катализаторы, применяемые в производстве пиромеллитового диангидрида парофазным окислением дурола, условия процесса и полученные при этом выходы продукта представлены в табл. 2.

Табл. 2. Катализаторы, применяемые в производстве пиромеллитового диангидрида

Фирма	Катализатор/носитель	Условия реакции	Выход, % (мол.)
"Ниппон Сё-кубай Кагаку Когё"	Пентоксид ванадия - оксид натрия - диоксид титана/ алунд	693 К $v = 16000 \text{ ч}^{-1}$ $c = 0,2\%$ (об.)	68,6
"Мицубиси"	Пентоксид ванадия - диоксид селена/корунд	673 К (773 К) $v = 18000 \text{ ч}^{-1}$ $c=0,33\%$ (об.)	69
"Принстон Ке-микл Рисерч"	Пентаоксид ванадия - пентаоксид ниобия/корунд	773 К $v = 11\ 000 \text{ ч}^{-1}$ $c=0,15\%$ (об.)	62
"Когё Гидзу-цуин Токоси"	Пентоксид ванадия - фосфорный ангидрид /диоксид титана (анатаз)	713 К (653 К) $v = 15000 \text{ ч}^{-1}$	67

В продуктах реакции парофазного окисления дурола кроме пиромеллитового диангидрида содержится ряд соединений как неполного окисления дурола, так и его более глубокого окисления.

Среди продуктов неполного окисления с сохранившимся углеродным скелетом обнаружены бензолкарбоновые кислоты, их ангидриды, производные бензальдегида, фталида, фталана, дуροхинон. Среди продуктов более глубокого окисления найдены малеиновый, диметилмалеиновый, цитраконовый и фталевый

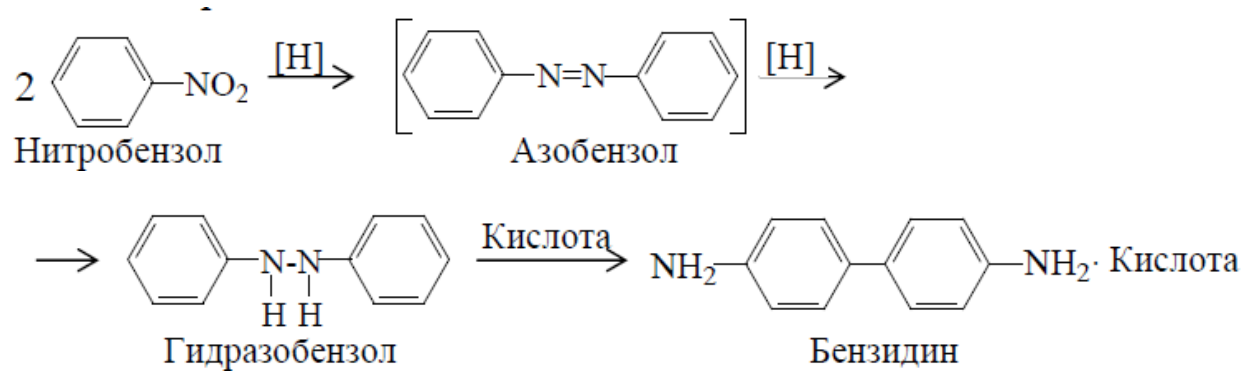
Ине. № дубл.	Подп. и дата
Взам. инв. №	Подп. и дата
Ине. № подл.	Подп. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ВлГУ.180301.08.4.00 КР	Лист
						37

ангидриды, ангидрид тримеллитовой кислоты, уксусная кислота, формальдегид, оксиды углерода.

В качестве амина, который так же широко используется, рассмотрим получение бензидина.

Бензидин (4,4'-диаминодифенил; п,п-дианилин) представляет собой бесцветные кристаллы, темнеющие на воздухе. Единственный метод промышленного производства бензидина основан на бензидиновой перегруппировке, которая заключается в последовательном восстановлении нитробензола до гидразобензола на первой стадии и его перегруппировке в бензидин на второй стадии:



Первую стадию обычно осуществляют в щелочной среде, вторая стадия – собственно бензидиновая перегруппировка - проводится в кислой среде, в результате чего образуются кислые соли бензидина.

Восстановление нитробензола в гидразобензол протекает через промежуточную стадию восстановления с образованием азобензола. Бензидиновая перегруппировка – внутримолекулярная реакция. Механизм перегруппировки гидразобензола включает присоединение к его атомам азота на первой стадии двух протонов. Одновременно происходит гомолиз связи N-N, приводящий к возникновению двух катион-радикалов, а образование связи между атомами углерода в параположениях бензольных циклов, с последующим отрывом от них двух протонов приводит к получению бензидина.

Используя данные о выходе в реакциях синтеза мономеров бензидина и бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислоты рассчитаем необходимые количества химических продуктов для получения 1 кг полиимида.

Име. № подл.	Подп. и дата
Взам. инв. №	Име. № дубл.
Подп. и дата	Подп. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
------	------	----------	-------	------

Молекулярная масса пиромеллитового диангидрида

$$M(C_6H_2(C_2O_3)_2) = 218,12 \text{ г/моль}$$

Молекулярная масса бензидина $M(C_{12}H_{12}N_2) = 184,24 \text{ г/моль}$

Молекулярная масса звена ПАК $M = 402,36 \text{ г/моль}$

Молекулярная масса звена полиимида $M_2 = 366,36 \text{ г/моль}$

В одном килограмме полиимида будет содержаться

$$N_2 = m/M_2 = 1000/366,36 = 2,73 \text{ моль элементарных звеньев полиимида}$$

В соответствии с реакцией имидизации полимера количество моль элементарных звеньев ПАК будет также равно 2,73 моль. При этом в реакции имидизации выделиться $2 * N_2 = 2,73 * 2 = 5,46 \text{ моль воды}$

$$\text{Масса воды: } m(H_2O) = 5,46 * 18 = 98,26 \text{ г.}$$

$$\text{Масса необходимого ПАК: } m(\text{ПАК}) = 2,73 * 402,36 = 1098,26 \text{ г}$$

Для получения ПАК мономеры берут в эквивалентных количествах, поэтому масса бензидина и пирометирового ангидрида пропорциональны их молекулярным массам.

Бензидин получается из нитробензола после реакции с кислотой.

Молекулярная масса нитробензола $M(C_6H_5NO_2) = 123,06 \text{ г/моль}$

$$\text{масса нитробензола } m = N_2 * M(C_6H_5NO_2) = 123,06 * 5,46 = 671,8 \text{ г}$$

Для получения пиромеллитового диангидрида используем процесс фирмы Мицубиси (табл. 2). Выход процесса окисления дуrolа равен 69 мольных %.

Сведем рассчитанные данные в таблицу 3.

Табл. 3. Материальный баланс получения 1 кг полиимида

Расход			Приход		
Вещество	N, моль	m, кг	Вещество	N, моль	m, кг

ВлГУ.180301.08.4.00 КР

Лист

39

Подп. и дата

Име. № дубл.

Взам. име. №

Подп. и дата

Име. № подл.

Изм. Лист № докум. Подп. Дата

1. Получение бензидина					
Нитробензол	5,46	0,6718	H ₂ O	10,92	0,1965
Кислота [H ⁺]	5,46		Бензидин	2,73	0,595
2. Получение пиромеллитового диангида					
Дурол	3,955	0,5309	H ₂ O	5,46	0,2948
Кислород	23,735	0,7595	Пиромеллитовый диангида	2,73	0,502
			Побочные продукты	–	0,4936
3. Получение ПАК					
Бензидин	2,73	0,595			
Пиромеллитовый диангида	2,73	0,502	ПАК	2,73	1,0982
4 Имидизация ПАК					
ПАК	2,73	1,0982	H ₂ O	5,46	0,0982
			полиимид	2,73	1

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В современных областях применения полимерных материалов ощущается потребность в резком повышении их температурных возможностей. Создание циклоцепных полимеров, поддающихся переработке и обладающих ценным комплексом физико-механических свойств, является крупным успехом этой науки.

Ине. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Ине. № дубл.	Подп. и дата
--------------	--------------	--------------	--------------	--------------

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата
------	------	----------	-------	------

ВлГУ.180301.08.4.00 КР

Лист

40

Описанная здесь технология производства полиимидных пленок, может быть применена в разных отраслях промышленности. Так же пленки полиимидов, которые можно получить по этой технологии можно использовать для получения композитных материалов.

Композиты на основе полимеров, в том числе и на основе полиимидов представляют большой интерес и как объекты научных исследований, результаты которых важны для дальнейшего развития химии и физики высокомолекулярных соединений, для развития высокотехнологических сфер промышленности.

Име. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Име. № дубл.	Подп. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата

ВлГУ.180301.08.4.00 КР

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Производство изделий из полимерных материалов. СПб: Профессия, 2004. 460 с.
2. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Мир, 1984. 1056 с.
3. Бессонов, М.И. Полиимиды - класс термостойких полимеров / М. И. Бессонов, М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, Л. А. Лайус – Ленинград: Наука, 1983.– 328 с.
4. Мусина Т.К., Волохина А.В., Щетинин А.М., Оприц З.Г. Полиимидные и арамидные волокна и нити со специальными свойствами // В мире оборудования. 2010. № 2. с. 4–8.
5. О.И. Романко, В.Н. Шаповал. О связи химического строения и термических свойств полиимидов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. “Естественные науки”. 2016. № 2 – с. 103 – 113.
6. Т. К. Мусина, А. В. Волохина, А. М. Щетинин, З. Г. Оприц, В. А. Ивашова, В. Н. Кия-Оглу, Н. В. Педченко. Полиимидные и арамидные волокна и нити со специальными свойствами и изделия на их основе. // В мире оборудования № 2 (91) апрель 2010 – с. 4 – 8.
7. Жукова С. А. Структурные эффекты плазмохимической обработки тонких полиимидных пленок и покрытий в технологии устройств микросистемной техники / Дисс. на соиск. уч. ст. к.т.н. –М., «МАТИ» - РГТУ им. К.Э. Циолковского, 2014. –180 с.
8. Адрова Й.А., Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. / Адрова Й.А., Бессонов М.И., Лайус Л.А., Рудаков А.П. – Л.: Изд. «Наука», 1968. – 211 с.
9. Архипова И.А., Елигбаева Г.Ж. Учебное пособие «Основы технологии переработки полимеров»: – Алматы: КазННТУ, 2015 – 90 с.
10. Астахин В.В. и др, Электроизоляционные лаки, плёнки, волокна, М., Химия, 1986. – 160 с.
11. Крамарев Дмитрий Владимирович. Композиционные материалы на основе термопластичного полиимиды и полиарамидной ткани // Диссертация на соиска-

Ине. № подл.	Подп. и дата	Ине. № дубл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Ине. № дубл.	Подп. и дата
--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------

						ВлГУ.180301.08.4.00 КР	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата			42

ние ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов. Москва, 2018 – 139 с.

12. Власов, И.С. Многослойные полимерные материалы и технология получения листов из ориентированных полиимид-фторопластовых плёнок: автореф. дис. канд. тех. наук: 05.02.01/ Власов Игорь Станиславович. – М., 2000. – 22 с.

13. Корниенко, П.В. Полиимидные пенопласты на основе (мет)акриловых мономеров: автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.06/ Корниенко Павел Владимирович. – Нижний Новгород., 2015. – 23 с.

14. Ивашевский, В.Б. Разработка и исследование полиимидных и полиимидсодержащих пенопластов, получаемых по реакции ангидридов с изоцианатами: автореф. дис. канд. тех. наук: 02.00.06/ Ивашевский Виталий Борисович. – Дзержинск., 1990. – 22 с.

15. Антипов, Ю.В. Новые полимерные системы на основе эпоксидных олигомеров и карбовых полиимидов: автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.06/ Антипов Юрий Валентинович. – М., 1990. – 25 с.

16. Ананьева, О.А. Исследование плёночных полимерных материалов, экспонированных на орбитальной космической станции «Мир»: автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.09/ Ананьева Ольга Александровна. – М., 2007. – 25 с.

17. Марченко, М.С. Абсорбционные характеристики полиимидных плёнок и конденсаторов на их основе: автореф. дис. канд. тех. наук: 05.09.02/ Марченко Марина Сергеевна. – СПб., 1995. – 18 с.

18. Баталова, Т.Л. Анионная полимеризация ε-капролактама в присутствии ароматических полиимидов в качестве активаторов: автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.06/ Баталова Татьяна Леонидовна. – М., 2006. – 20 с.

19. Лазарева, Ю.Н. Влияние химической структуры и надмолекулярной организации ароматических полиимидов на их газотранспортные характеристики: автореф. дис. канд. хим. наук: 05.17.18/ Лазарева Юлия Николаевна. – М., 2010. – 27 с.

Ине. № подл.	Подп. и дата
Взам. инв. №	Ине. № дубл.
Подп. и дата	Подп. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ВлГУ.180301.08.4.00 КР	Лист
						43

20. Русакова, О.Ю. Влияние термообработки полиимидов с гидроксильными группами на их структуру и свойства: автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.06/ Русакова Ольга Юрьевна. – М., 2012. – 27 с.

21. Семенин, С.Н. Исследование и разработка прогрессивной технологии прецизионных гибких полиимидных шлейфов для высокоплотного монтажа: автореф. дис. канд. тех. наук: 05.27.06/ Семенин Сергей Николаевич. – М., 2006. – 30 с.

22. Серов, С.В. Исследование светоиндуцированных откликов органических тонкоплёночных структур с нанобъектами: автореф. дис. канд. физ-мат. наук: 01.04.05/ Серов Сергей Владимирович. – СПб., 2012. – 19 с.

23. Обижаев, Д.Ю. Структура и свойства функциональных слоев нитрида кремния на различных стадиях их формирования в технологии устройств нано- и микросистемной техники: автореф. дис. канд. тех. наук: 05.02.01/ Обижаев Денис Юрьевич. – М., 2008. – 23 с.

24. Потаёноква, Е.А. Синтез и исследование свойств полиимидов и сополиимидов на основе [(2-амино-) или (2-аминометил-)бицикло[2,2,1]гепт-3-ил]анилинов: автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.06/ Потаёноква Елена Александровна. – Волгоград., 2010. – 24 с.

25. Н.А Платэ, Е.В.Сливинский. Основы химии и технологии мономеров: Учеб. пособие / Н.А.. – М.: Наука: МАИК “Наука/Интерпериодика”, 2002. – 696 с.

Ине.№ подл.	Подп. и дата	Взам.инв.№	Ине.№ дубл.	Подп. и дата

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	ВлГУ.180301.08.4.00 КР	Лист
						44