

06.1

## Свойства полиимидного пенокомпозита, полученного на основе соли полиамидокислоты и монтмориллонита

© Г.В. Ваганов, К.С. Полотнянщиков, В.М. Светличный, Е.Н. Попова, В.Е. Юдин

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: konstantin.polotn@gmail.com

Поступило в Редакцию 7 февраля 2024 г.

В окончательной редакции 3 апреля 2024 г.

Принято к публикации 3 апреля 2024 г.

Получены пенополиимиды на основе водорастворимой соли полиамидокислоты из диангирида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилметана с различным содержанием наночастиц монтмориллонита. Исследованы термические и механические свойства пенополиимида и композитов на его основе. Показано, что введение 0.5 mass% монтмориллонита позволяет улучшить как механические свойства, так и термостойкость пенополиимида.

**Ключевые слова:** водорастворимая соль полиамидокислоты, пенополиимид, монтмориллонит, механические свойства, термостойкость.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.14.58308.19883

Одним из приоритетных направлений в области физического материаловедения является разработка новых полимерных композитов на основе термостойких полимеров. Лидирующее положение в классе термостойких полимеров занимают полиимиды. В настоящее время используют различные материалы, получаемые на основе полиимидов. Пенополиимиды (ППИ) широко применяются в микроэлектронике для получения диэлектриков с очень низкой диэлектрической постоянной, защитных сенсорных покрытий, стресс-буферов для компенсации вибронгрузок, многих компонентов интегральных схем, в авиации и космонавтике в качестве теплоизолирующих, звукопоглощающих и гасящих вибрацию материалов благодаря высокой тепло- и термостойкости, а также огнестойкости [1]. Существует несколько основных методов получения ППИ. Чаще всего применяется процесс, основанный на проведении химической реакции эфира тетракарбоновой кислоты с диаминами с образованием соответствующего форполимера [2]. Альтернативой упомянутому выше методу получения ППИ может быть технология формирования пористой полиимидной структуры при термообработке лиофилизатов водорастворимых аммонийных солей полиамидокислот (ПАК) [3]. Ее особенностью является возможность получения изотропных пеноматериалов требуемой формы без применения поверхностно-активных веществ или других добавок, так как образование пористой структуры происходит при замораживании раствора с последующей возгонкой воды. Однако регулирование свойств пеноматериала в таком случае ограничивается подбором концентрации раствора соли ПАК и условий его замерзания. Также одним из возможных способов регулирования свойств является введение различных наполнителей [4]. Особый интерес для повышения термических и механических характеристик полиимидов представляют алюмо-

силикатные слоистые наночастицы [5]. К широко применяемым алюмосиликатным наночастицам относится монтмориллонит благодаря его доступности и высокой степени анизотропии. В связи с этим цель настоящей работы состоит в том, чтобы проанализировать влияние алюмосиликатных наночастиц монтмориллонита на термические и механические свойства пенополиимида, полученного на основе водорастворимой соли ПАК.

В качестве наполнителя использовали природный монтмориллонит Cloisite Na<sup>+</sup> (ММТ) (фирмы Southern Clay Products, Inc.) — природный алюмосиликат, состоящий из слоев толщиной 1 нм, с общей формулой  $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Для получения пенокомпозитов был приготовлен 2 mass% раствор соли ПАК на основе диангирида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты (БЗФ) и 4,4'-диаминодифенилметана (ДАДФМ). Подробно синтез описан в [3]. В полученный раствор вводили 0.5, 1 или 3 mass% ММТ при перемешивании в ультразвуковой ванне в течение получаса. Затем полученную водную дисперсию помещали в фторопластовые формы, замораживали до  $-25^\circ\text{C}$  (скорость охлаждения  $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) и проводили лиофилизацию в вакууме [3]. В результате заморозки водного раствора соли ПАК и мягкой возгонки воды формируется пористая структура. Далее полученные пористые образцы помещали в термостат и прогревали при  $250^\circ\text{C}$  в течение часа.

Термические свойства композитных ППИ исследовали методами термографического анализа (ТГА) на приборе марки TG 209 F1 (фирма NETZSCH, Германия) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием прибора DSC 204 F1 Phoenix (фирма NETZSCH, Германия) в диапазоне температур от 20 до  $800^\circ\text{C}$  при скорости нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  в инертной среде аргона. Механические свойства композитов иссле-

**Таблица 1.** Термические свойства пенополиимидных композитов

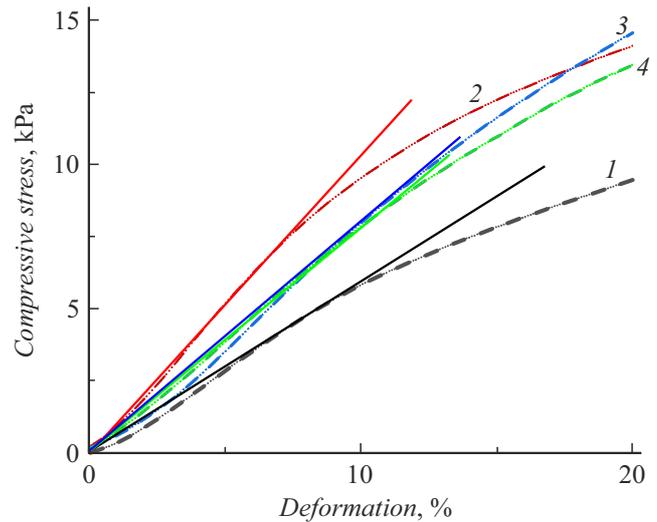
Пенополиимид	$T_g$ , °C	$\tau_5$ , °C
БЗФ–ДАДФМ	271	531
БЗФ–ДАДФМ с 0.5 mass% ММТ	277	537
БЗФ–ДАДФМ с 1 mass% ММТ	278	535
БЗФ–ДАДФМ с 3 mass% ММТ	273	540

довали в режиме сжатия при 10% деформации согласно ГОСТ 23206–2017 на испытательной машине Instron 5940 (США) при 20°C, для испытаний использовали кубические образцы с ребром  $10 \pm 2$  mm. Для исследования механических свойств пеноматериалов делали десять параллельных образцов.

Результаты ТГА и ДСК синтезированных образцов, представленные в табл. 1, показывают, что все полученные ППИ обладают высокой теплостойкостью и термостойкостью, при этом введение ММТ приводит к увеличению значения  $\tau_5$  (температуры 5% потери массы образца) и температуры релаксационного перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое (температуры стеклования  $T_g$ , которая характеризует теплостойкость пенополиимиды). Для образца с 0.5 mass% ММТ значение индекса термостойкости несколько выше, чем для образца с 1 mass% ММТ. Это может объясняться взаимодействием поверхности частиц ММТ и полимера при небольшой концентрации наполнителя и эффективном диспергировании.

Результаты механических испытаний полученных образцов представлены на рисунке и в табл. 2.

На деформационных кривых (см. рисунок) наблюдается характерная упругая область до 10% деформации (показана на рисунке касательными линиями), далее происходит изменение наклона кривых. Введение ММТ повышает механические характеристики ППИ (табл. 2). Максимальное повышение прочности и модуля упругости по сравнению с аналогичными характеристиками немодифицированного ППИ прослеживается при введении 0.5 mass% ММТ (увеличение напряжения с 5.8 до 9.0 kPa, модуля с 60 до 90 kPa) (см. рисунок и табл. 2). Повышение прочности и модуля, вероятно, связано с тем, что частицы монтмориллонита армируют образованную структуру пенополиимиды. По-видимому, в ходе получения нанокompозита, при проведении процесса диспергирования, полимерные молекулы проникают в пространство между слоями частиц ММТ, что приводит к их расслоению. Расслоенные частицы ММТ благодаря высокой удельной поверхности проявляют сильное взаимодействие с полимерной матрицей и, как следствие, армируют образуемый пеноматериал уже при концентрации 0.5 mass% [6]. Дальнейшее повышение содержания ММТ до 1 и 3 mass% приводит к некоторому снижению механических характеристик на сжатие. Вероятно, это обусловлено агрегированием частиц ММТ в



Типичные деформационные кривые синтезированных образцов ППИ БЗФ–ДАДФМ с различным содержанием ММТ. 1 — образец без ММТ, 2 — образец с 0.5 mass% ММТ, 3 — образец с 1 mass% ММТ, 4 — образец с 3 mass% ММТ.

**Таблица 2.** Механические свойства синтезированных ППИ с различным содержанием ММТ

Содержание ММТ, mass%	Напряжение при 10% деформации, kPa	Модуль упругости, kPa
0	$5.8 \pm 0.6$	$60 \pm 20$
0.5	$9.0 \pm 0.9$	$90 \pm 10$
1	$8.0 \pm 0.7$	$70 \pm 10$
3	$7.6 \pm 0.8$	$70 \pm 10$

полиимидной матрицы, что приводит к снижению армирующего эффекта из-за образования в объеме полимера концентраторов напряжения в виде дефектов не нано-, а микроуровня.

Таким образом, в работе получены пенокомпозиты на основе полиимидной матрицы БЗФ–ДАДФМ и ММТ. Все полученные образцы обладают высокой термостойкостью. Показано, что увеличение содержания наполнителя приводит к увеличению теплостойкости и начала термического разложения ППИ. Кроме того, введение уже 0.5 mass% ММТ повышает прочность и модуль на сжатие ППИ более чем в 1.5 раза по сравнению с немодифицированной полиимидной матрицей.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-20001 (<https://rscf.ru/project/23-13-20001/>) и регионального гранта Санкт-Петербургского научного фонда.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] W. Gu, G. Wang, M. Zhou, T. Zhang, G. Ji, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12** (43), 48246 (2020).  
DOI: 10.1021/acsami.0c15771
- [2] L. Ni, Y. Luo, C. Qiu, L. Shen, H. Zou, M. Liang, P. Liu, S. Zhou, *Mater. Today Phys.*, **26** (43), 100720 (2022).  
DOI: 10.1016/j.mtphys.2022.100720
- [3] В.М. Светличный, К.С. Полотнянщиков, Е.М. Иванькова, А.Г. Иванов, Г.В. Ваганов, Л.А. Мягкова, Е.Н. Попова, В.Е. Юдин, *Пластические массы*, № 9-10, 29 (2023).  
DOI: 10.35164/0554-2901-2023-9-10-29-32
- [4] Y. Wang, T. He, Z. Cheng, M. Liu, J. Ji, X. Chang, Q. Xu, Y. Liu, X. Liu, J. Qin, *Composit. Sci. Technol.*, **195** (2), 108204 (2020). DOI: 10.1016/j.compscitech.2020.108204
- [5] D. Li, P. Li, H. Wang, H. Du, L. Liu, B. Li, Y. Xu, M. Li, Y. Zhou, *J. Nanomater.*, **2023**, 3062788 (2023).  
DOI: 10.1155/2023/3062788
- [6] В.Е. Юдин, В.М. Светличный, *Рос. хим. журн.*, **53** (4), 75 (2009).