

ФИЗИКО – МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДА С НАНОСТРУКТУРАМИ

**Н.А. Воронова, А.С. Дробышев, А.И. Купчишин, Р.М. Искаков¹,
А.Д. Мурадов, Б.Г. Таипова²**

НИИЭТФ, Казахский национальный университет им. аль – Фараби, г. Алматы

¹Институт химических наук им. Бектурова, г. Алматы

²Казахский национальный педагогический университет им. Абая, г. Алматы

В работе изучены физико-механические свойства полимерных композиций с наноструктурами на основе полиимида и монтмориллонита, облученного электронами. Исследованы полиимидные пленки (ПИ) толщиной $d = 35$ мкм и его гомогенные композиции с монтмориллонитом (ММ): 1) ПИ:ММ = 99,75%:0,25% ($d = 80$ мкм), 2) ПИ:ММ = 99,5%:0,5% ($d = 90$ мкм), 3) ПИ:ММ = 99%:1% ($d = 70$ мкм). Полимерные композиции были получены на основе полиимидного лака и раствора монтмориллонита.

Образцы облучались на линейном ускорителе электронов ЭЛУ-6 на воздухе в специальных держателях при 25 °С энергией с энергией 2 МэВ при средней плотности тока пучка $0,5$ мкА/см² и длительности импульсов 5 мкс при частоте их повторения 200 Гц. Поглощенные дозы (D) составляли – $50, 100, 250$ кГр. Образцы с длиной рабочей части 50 мм и шириной 5 мм деформировались в режиме одноосного растяжения до разрыва на автоматизированной экспериментальной компьютерной установке. Испытания производились при температуре 20 ± 2 °С и относительной влажности воздуха 45 ± 5 %, скорости раздвижения захватов $36,09 \pm 0,05$ мм/мин. Перемещение захвата связанного с измерителем не превышало $0,1$ мм.

Введение

Придание изделиям из полимеров с наноструктурами необходимых специальных характеристик позволило не только расширить области их практического применения в качестве заменителей традиционных материалов, но и открыть принципиально новые возможности их использования в аппаратах, машинах, приборах и конструкциях, где полимерам просто нет конкурентов. Значительный интерес представляет модификация полиимидов различными полимерами и низкомолекулярными соединениями с целью создания полимеров электрофизического назначения.

Путем целенаправленного изменения условия реакций, структуры и состава мономерной смеси, химической модификации полимерной цепи и многих других факторов были созданы и сконструированы самые различные полимеры с заданными свойствами такими как пластичность и жесткость, прочность при растяжении, гибкость и эластичность, растворимость и смачиваемость, термическая устойчивость, чувствительность к свету, электрическая проводимость, способность к деструкции и др. [1].

Подвижность отдельной макромолекулы в значительной мере определяет релаксационные свойства сложных полимерных систем, от которых зависят их механические, электрические, оптические и другие свойства. Однако данные о влиянии молекулярной подвижности на ионизационную стойкость и процессы механического и электрического разрушения полимеров весьма ограничены и порой противоречивы[2].

Показано, что основной причиной выхода полимерной изоляции из строя является возникновение и развитие в ней ионизационных процессов и локальных разрядов, вызывающих выделение газов, свечение, нагрев изоляции и приводящих к разрушению материала [3].

Постановка задачи и результаты

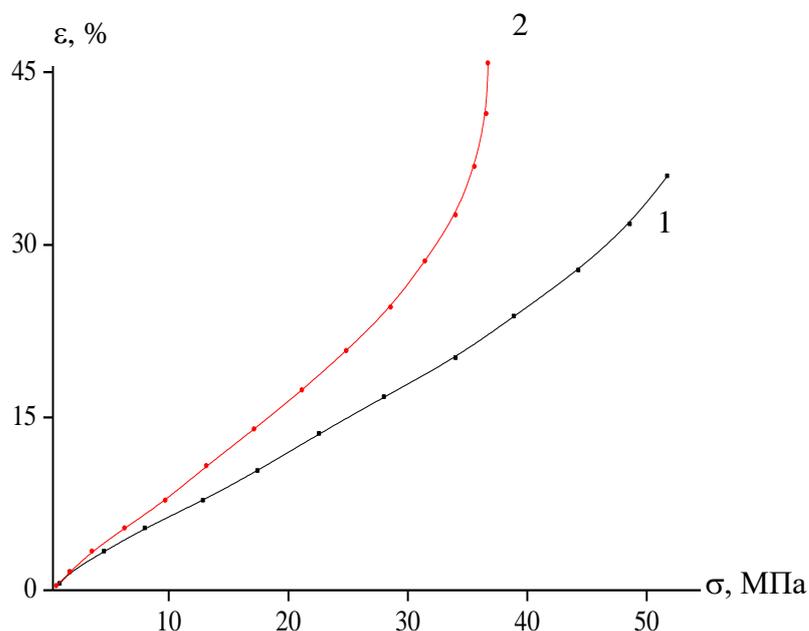
В данной работе изучены физико-механические свойства полимерных композиций с наноструктурами на основе полиимида и монтмориллонита, облученного электронами.

Исследованы полиимидные пленки (ПИ) толщиной $d = 35$ мкм и его гомогенные компо-

зиции с монтмориллонитом (ММ): 1) ПИ:ММ = 99,75%:0,25% ($d = 80$ мкм), 2) ПИ:ММ = 99,5%:0,5% ($d = 90$ мкм), 3) ПИ:ММ = 99%:1% ($d = 70$ мкм). Полимерные композиции были получены на основе полиимидного лака и раствора монтмориллонита.

Образцы облучались на линейном ускорителе электронов ЭЛУ-6 на воздухе в специальных держателях при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ энергией с энергией 2 МэВ при средней плотности тока пучка $0,5\text{ мкА/см}^2$ и длительности импульсов 5 мкс при частоте их повторения 200 Гц. Поглощенные дозы (D) составляли – 50, 100, 250 кГр.

Образцы с длиной рабочей части 50 мм и шириной 5 мм деформировались в режиме одноосного растяжения до разрыва на автоматизированной экспериментальной компьютерной установке. Испытания производились при температуре $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности воздуха $45 \pm 5\%$, скорости раздвижения захватов $36,09 \pm 0,05$ мм/мин. Перемещение захвата связанного с измерителем не превышало 0,1 мм.



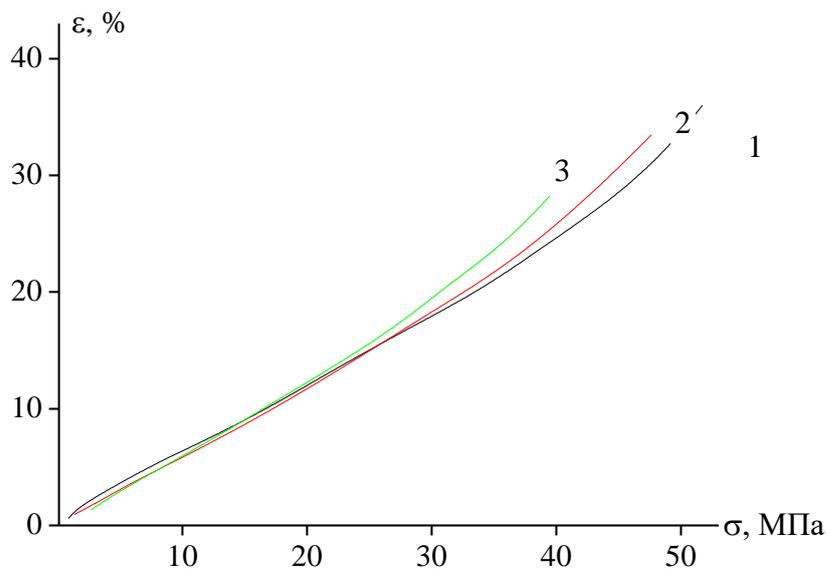
1 - ПИ, 2 – ПИ+1% ММ

Рис. 1. Зависимость относительного удлинения от напряжения необлученной полимерной композиции на основе полиимида (ПИ)

С ростом дозы облучения уменьшается пластичность и прочность полиимидной пленки (рис.2).

ИК спектры образцов были измерены на ИК-спектрометре ИКС – 29 встроенного в установку, описанную в работе [4] с диапазонами спектра $4200\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, $1400\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

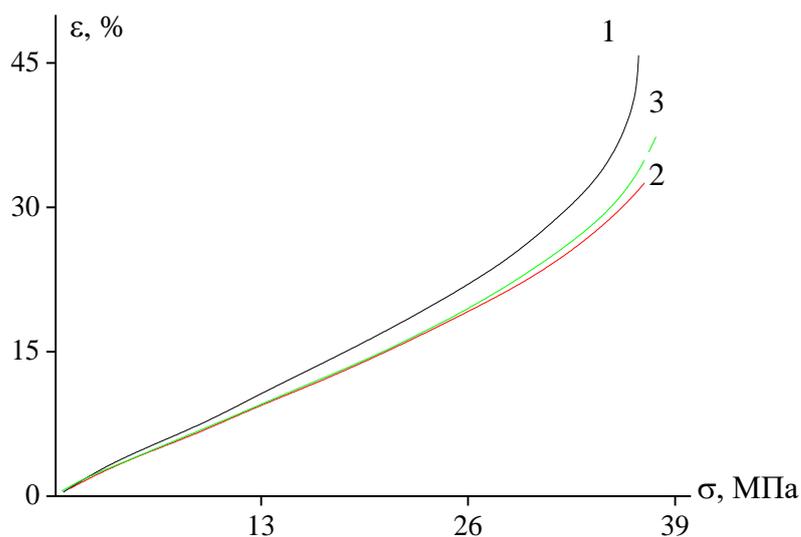
Для необлученных пленок полиимида и композиций с добавкой монтмориллонита (ММ) прослеживается следующая картина: содержание 1 % (ММ) ведет к росту пластичности и уменьшению прочности (рис1).



1- $D = 0$, 2 - $D = 100$ кГр, 3 - $D = 250$ кГр

Рис. 2. Зависимость относительного удлинения от напряжения для облученной полиимидной пленки

На рисунке 3 представлены зависимости ϵ от σ для различных доз с 1% содержанием ММ.. Анализируя данные видно, что при дозе облучения $D = 50$ кГр у композитной пленки с 1% содержанием ММ незначительно увеличивается прочность материала, рост дозы до $D = 250$ кГр приближает пластичность и прочность композиции к необлученной.

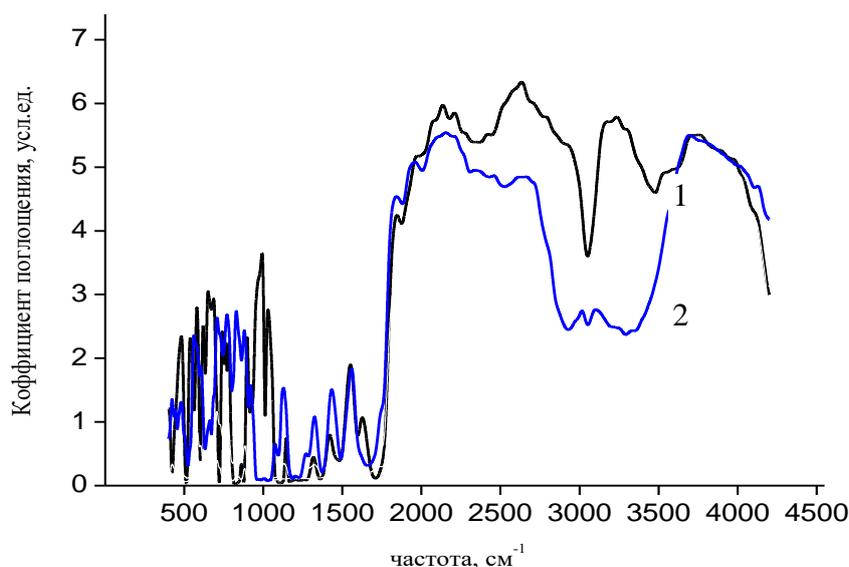


1- $D = 0$, 2 - $D = 50$ кГр, 3- $D = 250$ кГр

Рис. 3. Зависимость относительного удлинения от напряжения для облученной полимерной композиции с 1% содержанием ММ на основе ПИ

В спектрах ПИ пленки имеются максимумы: 402, 484, 535, 577, 620, 647, 689 см^{-1} -это обертоны бензольных колец ПИ; 726 см^{-1} - алифатические группы, 760, 780, 861, 897, 992 см^{-1} - замещенные бензольные кольца ПИ, 1060 -1555 см^{-1} - ассоциированные карбонильные группы ПИ и арены, 2133, 2634 см^{-1} - $\text{C} \equiv \text{C}$ - (алкины), 2952 - 3304 см^{-1} - ассоциированные карбоксильные группы ПИ и $\equiv \text{C}-\text{H}$ связи и широкая полоса поглощения в области 1700 – 4400 см^{-1}

Конфигурации данных пиков относятся к связи $-\text{CH}$ ($\text{RCH} = \text{CHR}$, $\text{R}_2\text{C} = \text{CH}_2$, $\text{R}-\text{CH} = \text{CH}_2$), $-\text{C}-\text{O}$ (вторичные алкогольные группы), $\text{C}-\text{N}$, $-\overset{|}{\text{N}}-\text{H}$ (аминокислоты и ассоциированные группы $=\text{N}-\text{H}$, $-\text{NH}_2$), $-\overset{|}{\text{C}} = \overset{|}{\text{C}}-$ (ароматические группы), $-\text{C} \equiv \text{C}-$ (алкины), $-\text{OH}$ (карбоксильные группы) и др. В области частот 400 – 1760 см^{-1} пики характерные для полиимида сохраняются и для полимерной композиции с монтмориллонитом, при этом амплитуда уменьшается например для 484 см^{-1} в 1,7 раз, для 689 – в 3,8 раз. В интервале частот 2900-3050 и 3150-3400 см^{-1} , характерный для алкинов и ассоциированных групп $=\text{N}-\text{H}$, $-\text{NH}_2$, коэффициент поглощения уменьшается на 2 - 2,5 раза. В частотах 1100-1150 см^{-1} для композиции с концентрацией 1% ММ появляется пик, который характерен для сульфаноамидов, для имеющих пиков 1324 см^{-1} и 1421 см^{-1} коэффициент поглощения увеличивается в 1,5 раза.



1 – ПИ, 2 – ПИ+ 1% ММ

Рис. 4. ИК спектр для полимерной композиции ПИ с монтмориллонитом

Исходя из вышеприведенных данных, можно сделать вывод о существенном влиянии добавок на физико-механические свойства полимерных композиций с наноструктурами на основе полиимида и монтмориллонита, облученного электронами.

Содержание 1% (ММ) ведет к росту пластичности и к уменьшению прочности у необлученных полимерных пленок на основе полиимида.

Рост дозы облучения ведет к уменьшению пластичности и прочности полиимидной пленки.

Изучение ИК-спектра показало, что для концентраций 1 % монтмориллонита в области частот $400-950\text{ см}^{-1}$ и $2900-3050$ и $3150-3400\text{ см}^{-1}$ коэффициент поглощения по сравнению с полиимидом уменьшается. Уменьшение интенсивности свидетельствует об уменьшении содержания радикалов.

Литература

1. Кудайкулова С.К., Искаков Р.М., Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Abadie.M., Жубанов Б.А. и др. Полимеры специального назначения. – Алматы: 2006. – 310 с.
2. Готлиб Ю.Я., Даренский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.272 с.
3. Койков С.Н., Цикин А.Н. Электрическое старение твердых диэлектриков и надежность диэлектрических деталей. Л.: Энергия, 1968. 186 с.
4. Алдияров А., Дробышев А. // Тез. докл. 2-й Межд. науч. конф. «Современные достижения физики и фундаментальное физическое образование». – Алматы, 2001. – С.120.

НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ ПОЛИМИД НЕГІЗІНДЕГІ ПОЛИМЕРЛІК КОМПОЗИЦИЯЛАРДЫҢ ФИЗИКА-МЕХАНИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Н.А. Воронова, А.С. Дробышев, А.И. Купчишин, Р.М. Искаков, А.Д. Мурадов, Б.Г. Таипова

Бұл жұмыста электрондармен сәулеленген полиимид және монтмориллонит негізіндегі наноқұрылымды полимерлік композицияның физика-механикалық қасиеттері зерттелді.

Қалыңдығы $d = 35$ мкм полиимид үлдірлері және оның монтмориллонитпен гомогенді композицияланған 1) ПИ:ММ = 99,75%:0,25% ($d = 80$ мкм), 2) ПИ:ММ = 99,5%:0,5% ($d = 90$ мкм), 3) ПИ:ММ = 99%:1% ($d = 70$ мкм) зерттелді. Полимерлік композициялар полиимидті лак және монтмориллонит ерітіндісі негізінде алынған болатын.

Үлгілер ЭЛУ-6 сызықтық үдеткіште $25\text{ }^\circ\text{C}$ ашық ауада арнайы ұстауышта энергиясы 2 МэВ орташа тығыздықты ток шоғы $0,5\text{ мкА/см}^2$ және импульс ұзақтығы 5 мкс қайталану жиілігі 200 Гц-те сәулеленді.

Жұту өлшемі 50, 100, 250 кГр құрады. Жұмыс бөлігінің ұзындығы 50 мм және ені 5 мм үлгілер автоматтандырылған тәжірибелік компьютерлі құрылғыда үзілуге дейін бірості режимде деформацияланды. Сынақ $20 \pm 2^\circ\text{C}$ температурада және ауаның салыстырмалы ылғалдылығы $45 \pm 5\%$, қармаулардың ажырау жылдамдығы $36,09 \pm 0,05$ мм/мин. жүргізілді. Өлшеуішпен байланысқан қармаулардың жылжуы 0,1 мм асқан жоқ.

PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMERIC COMPOSITIONS ON THE BASIS OF POLYIMIDE WITH NANOSTRUCTURES

N. A. Voronova, A. S. Drobyshev, A. I. Kupchishin, R. M. Iskakov, A. D. Muradov, B. G. Taipova

In this work physical-mechanical properties of polymeric compositions with nanostructures on the basis of polyimide and montmorillonite radiated with electrons are studied. Polyimide films (PF) with thickness $d = 35\text{ mcm}$ and its' homogeneous compositions with montmorillonite (MM) are researched: 1) PF:MM=99.75%: 0.25% ($d = 80\text{ mcm}$), 2) PF:MM=99.5%:0.5% ($d = 90\text{ mcm}$), 3) PF:MM=99%:1% ($d = 70\text{ mcm}$). polymeric compositions were gained on the basis of polyimide lacquer and montmorillonite solution.

Samles were gained in linear electron accelerator ELA-6 in the air in special holders with temperature $25\text{ }^\circ\text{C}$ with energy of 2 MeV under average density of flow of beam 0.5 mcA/sm^2 and impulse longevity of 5 mcs with it's repetition rate 200 Gc. Absorbed doses (D) are 50, 100 and 250 kGc. Samples with test portion longevity 50 mm and width 5 mm were deforming in the mode of monoaxial tension until it's rupture on the automated experimental computer installation. Tests were transacted at temperature $20 \pm 2^\circ\text{C}$ and atmospheric moisture capacity $45 \pm 5\%$, pinchers' speed of separation is $36,09 \pm 0,05$ mm/sec. Movement of pinchers connected with measuring instrument is no more than 0.1 mm.