



Рисунок

Таким образом, анализ полученных данных позволяет проследить динамику осаждения сплава железо-цинк методом импульсного режима. С увеличением длительности катодного импульса увеличивается скорость образования кристаллических зародышей и скорость роста кристаллов. В зависимости от длительности паузы происходит полное или частичное выравнивание концентрации катионов в каталите. Во время продолжительных пауз наблюдается сильное воздействие импульсного тока на электродные процессы. Импульсный режим позволяет обеспечить высокую адгезию покрытия путем регулирования числа и толщины роста зародышей и их образования.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДА МЕТОДОМ ДСК

*А.В. Николайчик*

*Научные руководители – Н.Р. Прокопчук, Э.Т. Крутько  
Белорусский государственный технологический  
университет*

Благодаря уникальному комплексу ценных свойств, сохраняющихся в исключительно широком интервале температур, ароматические полиимиды незаменимы в ряде областей новой техники.

Полиимиды дают широкие возможности для регулирования своих свойств путем введения модифицирующих добавок, что позволяет добиваться максимального соответствия свойств получаемого материала предъявляемым требованиям.

Несмотря на большое число работ, посвященных модификации полиимидов, далеко не все вопросы, касающиеся закономерностей изменения свойств модифицированных полиимидов и механизмов влияния модификаторов на свойства материалов, в достаточной мере выяснены [1-3].

В связи с этим, целью данного исследования являлось изучение влияния ряда модифицирующих добавок на свойства полипиromеллитимида методами дифференциальной сканирующей калориметрии, дериватографии и термомеханического анализа.

Объект исследования - полипиromеллитимид - синтезировали методом классической двухстадийной поликонденсации. ДСК-анализ проводили на приборе DuPont 2100 на воздухе в интервале температур от 20 до 450 °С, скорость подъема температуры 5 °С/мин, масса образца 4-6 мг. Энергию активации термоокислительной деструкции образцов определяли по данным термogravиметрического анализа методом Бройдо [4].

Как следует из анализа термических и энергетических характеристик, являющихся результатами исследования, большинство зависимостей температуры того или иного процесса от количества введенного модификатора имеет экстремальный характер. Так, все использованные в работе модификаторы увеличивают температуру удаления остаточного растворителя. Это свя-

зано с формированием в полимере сетчатых структур, что затрудняет выход растворителя из образца.

Интересно то, что во всех исследованных модифицированных системах, в отличие от немодифицированного полипиромеллитимида, присутствует пик при температурах 200 – 350 °С, причем температура и интенсивность пика зависят от природы и количества модификатора. С нашей точки зрения, данный тепловой эффект обусловлен химическими процессами межмолекулярной сшивки, которые протекают с участием модификатора. Это подтверждают и полученные нами данные термомеханического анализа образцов полипиромеллитимидных пленок, модифицированных фосфорным ангидридом [6]. В области температур 270 – 370 °С формоустойчивость модифицированных образцов существенно выше, чем немодифицированных.

Как известно, гравитация полиамидокислоты в полиимид в процессе термической твердофазной имидизации никогда не протекает полностью, так как в силу увеличивающейся при закрытии имидных циклов конформационной жесткости макромолекулярных цепей необходимая для дальнейшей имидизации сегментальная подвижность не достигается при прогреве образца до 300 °С. Поэтому в интервале температур 300 – 410 °С как для немодифицированного, так и для модифицированных образцов, наблюдается тепловой эффект, соответствующий процессу доимидизации. Используемые в работе модифицирующие добавки, как уже говорилось выше, способствуют формированию пространственных структур, что еще больше увеличивает жесткость системы. Как следствие, процесс доимидизации модифицированных систем наблюдается при более высоких температурах.

Введение модификаторов также влияет на температуру начала процесса термоокисления полипиромеллитимида ( $T_{\text{то}}$ ) и на энергию активации термоокислительной деструкции ( $E_d$ ). Зависимости  $T_{\text{то}}$  и  $E_d$  от концентрации фосфорного ангидрида имеют ярко выраженный экстремальный характер, при этом оптимальной, для достижения наилучшей термостойкости, концентрацией этого модификатора является 3 – 5 %. Введение борного ангидрида в исследованном диапазоне концентраций ведет к монотонному увеличению  $T_{\text{то}}$  и  $E_d$ . Фурфурольный олигомер резко увеличивает температуру начала термоокисления, введение лишь 1 % этого модификатора повышает данный параметр на 65 °С. В то же время  $E_d$  увеличивается сравнительно мало, со 143 до 153 кДж/моль.

Обращает на себя внимание небольшой эндозффект, имеющий место в области температур 120–130 °С для немодифицированного полипиромеллитимида и полипиромеллитимида, модифицированного фурфурольным олигомером. В то же время, для систем, модифицированных ангидридами неорганических кислот, такого пика не наблюдается. Вероятно, данный эндозффект обусловлен удалением остаточной влаги, образовавшейся в процессе термической твердофазной имидизации, и если в первых двух случаях часть этой влаги остается в объеме образца и испаряется при проведении ДСК-анализа, то в третьем случае используемые модификаторы эту влагу активно поглощают, что и приводит к исчезновению соответствующего пика с кривых ДСК.

Таким образом, в работе изучены закономерности влияния химической природы и количества модификаторов на вышеупомянутые термические свойства материала. Изучена зависимость энергии активации термоокислительной деструкции полиимидных композиций от природы и количества модификатора.

Полученные данные позволяют лучше понять механизм влияния модифицирующих добавок на свойства композиций и в известной степени прогнозировать основные характеристики новых полимерных материалов, снижая материальные и временные затраты на их разработку.

#### Литература.

1. Krutko E.T., Prokopchuk N.R., Martsinkevich A.A., Drozdova D.A. Polyimides. Synthesis, properties, application. // -Minsk: BSTU, 2002. 303 p.
2. Martsinkevich A.A., Prokopchuk N.R., Krutko E.T. The influence of the structure of the dianhydride fragment on intermolecular interactions in linear polyimides and their properties // Polymer Degradation and Stability. – 1999. –V.66. –P.1-4.
3. М.И. Бессонов, М.М. Котон, В.В. Кудрявцев, Л.А. Лайус. Полиимиды – класс термостойких полимеров // -Л.: Наука, 1983. –328 с.
4. Broido A.A. Simple Sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data // J. Polym. Sci. Pt. A-2. –1969. –V 7, №10. –P.1761-1773.
5. Мартинкевич А.А., Прокопчук Н.Р., Крутько Э.Т., Паппевко И.Г. / Полипиромеллитимид, модифицированный фосфорным ангидридом // Вести НАНБ Сер.хим. –2000. –№4. –С.23-26.