

EUGENIUSZ HAŁASA

Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny  
Al. Powstańców Warszawy 6, 35-329 Rzeszów

## Poliimidy

### Cz. II. PRZETWÓRSTWO, WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWE I ZASTOSOWANIE<sup>\*)</sup>

#### POLYIMIDES. Part II. PROCESSING, FUNCTIONAL PROPERTIES AND APPLICATION

**Summary** — Processing, basic properties and the directions of applications of some kinds of polymers from polyimides (PI) group, industrially manufactures, were discussed. PI are modern products characterized with high thermal stability, good mechanical and dielectric properties as well as chemical resistance. In the review the following subject were presented: polyimide films, electroinsulating varnishes, glues and adhesives for composites, polyamide acids (PAA) powders sintering, two types of polyetherimides (PEI) — Ultem (by GE Plastics) and P-IP (by Mitsui-Toatsu), polyamideimides (PAI) and polybismaleateimides (PBMI).

**Key words:** polyimides, kinds and types, functional properties, processing, application.

Głównym celem przetwórstwa poliimidów (których syntezie i właściwościom fizykochemicznym została poświęcona cz. I niniejszego opracowania [1]), podobnie jak w przypadku innych polimerów, jest otrzymywanie w sposób racjonalny, ekonomiczny i ekologiczny wyrobów typu folii, lakierów, kompozytów lub kształtek technicznych o wymaganych wymiarach, charakterystyce geometrycznej i warstwie wierzchniej. Oplacalne, wydajne i mało pracochłonne jest przetwarzanie poliimidów (PI) metodami wtryskiwania albo wytłaczania, ale tymi metodami można przetwarzać tylko PI termoplastyczne typu „Ultem” lub „Torlon”. PI usieciowane typu „Vespeł” przetwarza się w postaci roztworu lub w wyniku spiekania proszków. Podczas przetwórstwa PI przebiegają złożone reakcje imidyzacji, degradacji oraz polikondensacji w połączeniu ze zjawiskami fizykochemicznymi (np. adhezją i absorpcją) [2, 3].

Przetwórstwo wszystkich typów poliimidów jest niekorzystne pod względem ekologicznym. Wynika to z konieczności odparowywania znacznych ilości rozpuszczalników amidowych o wysokiej temperaturze wrzenia w trakcie otrzymywania kompozytów, folii, proszków do napyłania i spiekania lub wtryskiwania. W celu zmniejszenia ilości rozpuszczalników emitowanych do atmosfery, przemysł jest zmuszony inwestować

w coraz doskonalsze urządzenia zabezpieczające, co zwiększa koszty wytwarzania.

#### FOLIE

##### Otrzymywanie

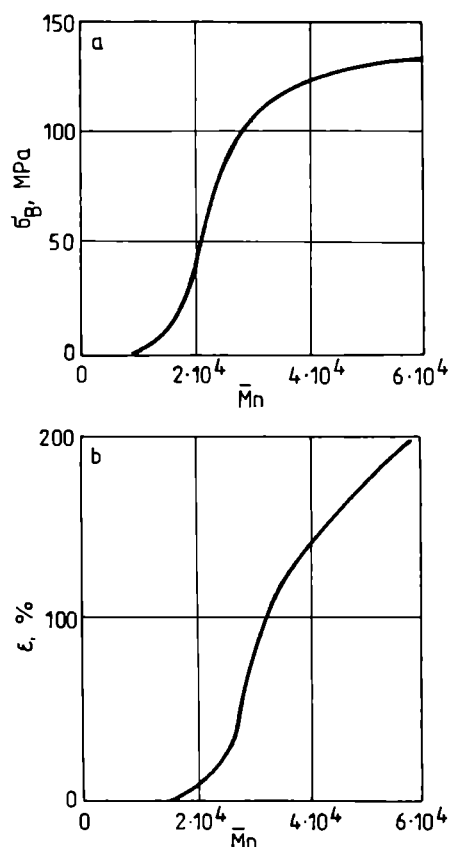
Najczęściej do wytwarzania folii metodą wylewania stosuje się roztwory poliamidokwasów (PAA) otrzymywanych z bezwodnika piromelitowego i 4,4'-oksydianiliny (PMDA/ODA). Proces prowadzi się metodą ciągłą. Około 30-proc. roztwór PAA w rozpuszczalniku amidowym wylewa się na cienkie podłoże poliimidowe nanesione na taśmę metalową i rozpuszczalnik usuwa się w tunelu komory suszarniczej, w której przesuwają się taśmy bez końca; suszenie prowadzi się w temp. 100°C w strumieniu bezwodnego azotu. Folia w tej temperaturze jest krucha, natomiast ogrzewana w temp. 230–300°C oraz dodatkowo — krótko — w temp. 400°C staje się sprężysta, wytrzymała i ma barwę złotawożółtą lub czerwonawą, w zależności od grubości (13–125 μm). Ostatecznie folię poddaje się orientacji w temp. 250°C [4, 5].

##### Właściwości użytkowe i zastosowanie

Folie PI z PMDA/ODA różnej grubości i o rozmaitych wymiarach produkuje się pod nazwami handlowy-

<sup>\*)</sup> Cz. I. — por. [1].

mi „Kapton” (DuPont) lub „Arimid PM” (Rosja). Folie o dobrych właściwościach użytkowych można uzyskać stosując do ich syntezy wyłącznie PAA o ciężarze cząsteczkowym  $\geq 2 \cdot 10^4$ . Z rysunku 1 wynika, że naprężenie



Rys. 1. Zależność: a — naprężenia zrywającego ( $\sigma_B$ ) i b — wydłużenia przy zerwaniu ( $\epsilon$ ) od ciężaru cząsteczkowego ( $\bar{M}_n$ ) PAA z PMDA/ODA [6]

Fig. 1. Stress at break ( $\sigma_B$ , Fig. a) and elongation at break ( $\epsilon$ , Fig. b) versus molecular weight ( $\bar{M}_n$ ) of PAA based on PMDA/ODA [6]

zrywające tych folii gwałtownie rośnie wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego wyjściowego PAA począwszy od wartości  $M = 2 \cdot 10^4$  aż do  $4 \cdot 10^4$ . Dalsze zwiększanie ciężaru cząsteczkowego PAA powoduje już tylko nieznaczny wzrost naprężenia zrywającego, podczas gdy wydłużenie przy zerwaniu rośnie liniowo.

Absorpcja wilgoci przez tego typu folie zależy od temperatury procesu imidyzacji. W przypadku temperatury imidyzacji wynoszącej  $230^\circ\text{C}$  jest ona największa, a temp.  $400^\circ\text{C}$  — najmniejsza w wyniku pełniejszej cykliczacji.

Folie z PMDA/ODA typu „Kapton HA” zachowują dobre właściwości mechaniczne i elektryczne zarówno w niskiej, jak i w wysokiej temperaturze. Temperatura ciągłego ich użytkowania mieści się w przedziale  $240\text{--}260^\circ\text{C}$ , a krótkotrwałego do  $480^\circ\text{C}$ . Nie topią się one, zachowują elastyczność w bardzo niskiej (krioge-

nicznej) temperaturze i charakteryzują się dobrą odpornością chemiczną (z wyjątkiem odporności na zasady oraz wrzącą wodę). Tabela 1 zawiera porównanie typowych właściwości użytkowych omawianych typów folii PI i folii PET.

Tabela 1. Porównanie typowych właściwości użytkowych folii PI z PMDA/ODA i folii z PET [4, 7, 8]

Table 1. Comparison of typical functional properties of PI films based on PMDA/ODA, with PET film [4, 7, 8]

Właściwości	Folie PI typu „Kapton 100 HN” (firmy DuPont)	Folia PI typu „Arimid PM” (Rosja)	Folia PET typu „Estrofol ET” (Polska)
Ciężar właściwy, $\text{g}/\text{cm}^3$	1,42	1,43	1,40
Temperatura zeszklenia, $^\circ\text{C}$	385	420	80
Temperatura topnienia, $^\circ\text{C}$	nie topi się	nie topi się	265
Współczynnik rozszerzalności cieplnej w przedziale temp. $20\text{--}250^\circ\text{C}$ , $\mu\text{m}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$	20—40	—	25—30 ( $20\text{--}50^\circ\text{C}$ )
Dolna i górna temperatura długotrwałego użytkowania, $^\circ\text{C}$	od $-195$ do $+260$	do 300	od $-60$ do $+130$
Naprężenie zrywające, MPa	175	170	160
Wydłużenie przy zerwaniu, %	75	70	100
Absorpcja wody (24 h, $23^\circ\text{C}$ ), %	2,8	2,8	0,3
Stała dielektryczna (100 kHz)	3,5	3,5	3,2
Współczynnik strat dielektrycznych (100 kHz)	0,009	0,008	0,006
Rezystywność skrośna, $\Omega \cdot \text{cm}$	$1,5 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{16}$	$4 \cdot 10^{16}$
Wytrzymałość dielektryczna, $\text{kV}/\text{mm}$ (próbka grubości 25 $\mu$ )	276	280	200

Doskonała odporność termiczna, a także dobre właściwości dielektryczne i mechaniczne pozwalają na zastosowanie folii PI w elektrotechnice i elektronice. Są one używane z powodzeniem do izolacji żłobkowej i nawojowej w silnikach elektrycznych, generatorach, transformatorach pracujących w podwyższonej temperaturze (huty, dźwigi, obrabiarki, lokomotywy, samoloty, wirówki). Zaletą izolacji z PI jest to, że nie topią się one, nie kapią, są samogasnące i zachowują dobre parametry elektryczne w temp. od  $-195$  do  $260^\circ\text{C}$ . Izolacje z PI dobrze odprowadzają ciepło, co zapobiega gwałtownemu przegrzaniu. Korzyści ekonomiczne ze stosowania urządzeń elektrycznych z izolacją z PI są oczywiste — wynikają z oszczędności masy i objętości.

Laminowane i nielaminowane folie z PI stosuje się z sukcesem w elektronice do wyrobu giętkich obwodów drukowanych oraz wielożyłowych kabli.

Bardzo istotna jest tu hermetyzacja układów scalonych (IC). Połączenia elektryczne IC znajdujące się na powierzchni płytki krzemowej wymagają zabezpieczenia przed wilgocią, wysoką temperaturą, parami rozpuszczalników, mechanicznymi uszkodzeniami. Często do hermetyzacji IC stosuje się zalutowane puszkki. Są one

objętościowo duże, bardzo drogie, ale niezastąpione np. w przemyśle zbrojeniowym, lotniczym, kosmicznym, tj. wszędzie tam, gdzie niezawodność jest sprawą zasadniczą [9]. Natomiast w elektronice powszechnego użytku do hermetyzacji i miniaturyzacji IC stosuje się z powodzeniem folie z fluorowanych PI typu „Kapton 100HN” o małej przepuszczalności par, gazów i wilgoci.

Foliowane miedzią i napyłane próżniowo cienką warstwą chromu oraz złota grubości 2–3 Å folie z PI są stosowane w mikroelektronice. Folie z PI można poddawać obróbce wodzianem hydrazyny i otrzymywać selektywne, kapilarne otwory; takie folie stosuje się w przemyśle komputerowym. Można również uzyskiwać światłoczułe folie potrzebne do łączenia kompensatorów [6]. Folie PI pokryte warstwą aluminium były stosowane w konstrukcjach kosmicznych do ochrony silników przed ciepłem promieniowania słonecznego, a PI modyfikowane miką wytwarza się pod nazwą handlową „Micamid” i stosuje w elektrotechnice oraz elektronice do temp. 280°C [10].

### LAKIERY ELEKTROIZOLACYJNE

Lakiery elektroizolacyjne z usieciowanych PI występują w handlu pod nazwą „Pyre ML” (DuPont), „Kerimid E” (Rhone-Poulenc), PAK-1 (Rosja). Są to roztwory reaktywnych PAA najczęściej z PMDA/ODA w rozpuszczalnikach amidowych. Lakiery te, zaliczane do klasy izolacji H i C, służą do pokrywania uzwojeń urządzeń elektrycznych, są one odporne na wysoką temperaturę i iskrenia. Ich suszenie i imidyzacja odbywa się w temp. 150–300°C i krótko w temp. 400°C. Niestety, przetwórstwo z roztworu jest uciążliwe dla środowiska ze względu na konieczność odparowywania dużych ilości rozpuszczalnika i dlatego ostatnio do impregnacji wielogabarytowych układów elektrycznych próbuje się stosować proszkowe lakiery PI. Są one energo- i materiałoszczędne, a także mniej szkodliwe dla środowiska.

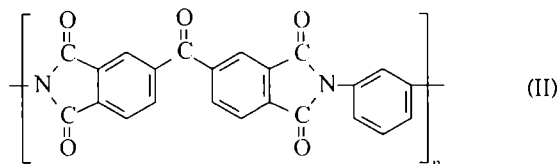
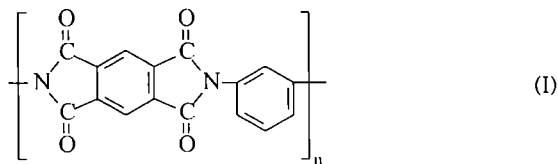
Lakiery PI suszone na gorąco mogą być również wykorzystywane jako lakiery ochronne, służące do pokrywania powierzchni samolotów naddźwiękowych. Roztwory tych lakierów stanowią też dobre syciwa do produkcji cienkich, termicznie i mechanicznie trwałych taśm elektroizolacyjnych na podłożach z tkanin szklanych i włókien węglowych. Syciwa PI odpowiadają klasie izolacji podłoża.

### KLEJE POLIIMIDOWE

Kleje PI stanowią roztwory PAA, którymi laminuje się cienkie tkaniny szklane i w tej postaci używa do klejenia metali. Są to utwardzane na gorąco kleje konstrukcyjne do stali nierdzewnej oraz stopów tytanu [11].

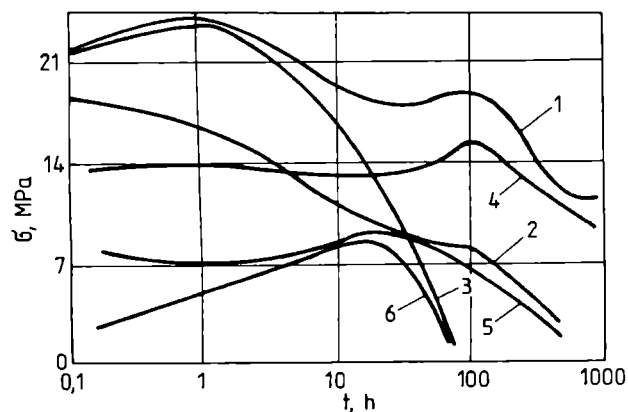
Złącza z tych klejów cechują się dużą wytrzymałością mechaniczną w podwyższonej temperaturze i jednocześnie dużą adhezją do metali. Największą adhezję do metali wykazują kleje z poliamidokwasów otrzymywa-

nych z bezwodnika piromelitowego (PMDA) lub dibezwodnika kwasu benzofenonotetrakarboksyowego (BTDA) i *m*-fenylenodiaminy; ich budowę po utwardzeniu ilustrują, odpowiednio, wzory (I) i (II). Warto tu



wspomnieć, że kleje uzyskane z PMDA i BTDA oraz 4,4'-metylenodianiliny lub 4,4'-oksydianiliny nie mają dobrej adhezji do metali. Kleje I i II nie wymagają stosowania gruntu, utwardza się je w temp. 260°C i nie ma potrzeby ich wygrzewania po utwardzeniu. Proces utwardzania prowadzi się wg następującego programu: 1 h w temp. 100°C, po 15 minut w temp. 150°C, 200°C, 250°C i wreszcie 5 minut w temp. 300°C.

Niekiedy kleje PI modyfikuje się z dodatkiem stabilizatorów cieplnych, np. 5% pentatlenku diarsenu [11]. Obecność As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w mieszaninie klejowej powoduje ośmiokrotne zwiększenie wytrzymałości spoiny w porównaniu z wytrzymałością spoiny z kleju niemodyfikowanego. Zależność wytrzymałości złącza z kleju II na ścinanie od czasu i temperatury starzenia ilustruje rys. 2.



Rys. 2. Zależność wytrzymałości na ścinanie ( $\sigma$ ) spoiny klejowej tytan/tytan z kleju „b” od czasu ( $t$ ) i temperatury starzenia [11]: 1, 4 — 290°C, 2, 5 — 330°C, 3, 6 — 370°C; 1–3 pomiar w temperaturze pokojowej, 4–6 pomiar w temperaturze starzenia

Fig. 2. Dependences of shear strength ( $\sigma$ ) of adhesive-bonded joint titanium/titanium, of type “b” glue, on time ( $t$ ) and temperature of ageing [11]: 1 and 4 — 290°C, 2 and 5 — 330°C, 3 and 6 — 370°C; 1–3 measurements at room temperature, 4–6 measurements at ageing temperature

Kleje PI produkuje pod nazwami handlowymi FM-34B (American Cyanamid), „Metalbond” (Armaco), PAK-1 (Rosja). Cechują się one m.in. małym wewnętrznym naprężeniem i stabilnością złącz na termooksydację. Są stosowane głównie w lotnictwie, do klejenia na gorąco konstrukcji ze stali nierdzewnej, stopów tytanowych i berylowych, stopów aluminiowych, a także laminatów borowo- i węglowo-poliimidowych ze stopami tytanu. Oprócz tego są używane do klejenia metalowych i polimerowych konstrukcji przekładkowych, a także do przyklejania blach berylowych.

Obecnie istnieją programy komputerowe służące do wyboru kleju poliimidowego stosownie do wymagań technicznych.

Kleje PI zalicza się do grupy klejów sztywnych i stąd wynika potrzeba odpowiedniego zaprojektowania połączeń klejowych w różnych typach konstrukcji. Połączenia klejowe mogą przenosić największe obciążenia wówczas, gdy są zaprojektowane tak, że w ich spoinach dominują naprężenia styczne, tak jak w połączeniach zakładkowych.

#### SPOIWA DO KOMPOZYTÓW

Duże zainteresowanie przemysłowe spoiwami poliimidowymi do wyrobu kompozytów wynika głównie z ich wysokiej odporności termicznej i dużej adhezji do włókien. Stosuje się dwa typy spoiw PI:

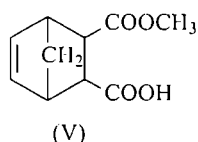
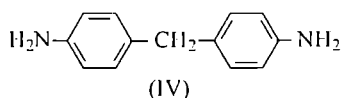
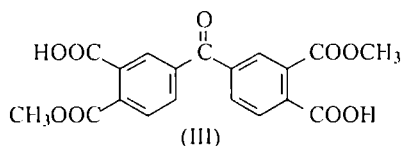
— roztwory klasycznych PAA w rozpuszczalnikach amidowych,

— roztwory mieszaniny *o*-estrów kwasów tetrakarboksylowych i diamin aromatycznych.

Roztwory PAA są bardzo niestabilne w temp.  $> 0^{\circ}$ , co stwarza duże trudności technologiczne podczas impregnowania włókien. Włókna muszą być suche i suszenie na gorąco prepregów również musi odbywać się w bezwodnej atmosferze. Prepregi charakteryzują się krótkim czasem magazynowania.

Trudności te są mniejsze, jeżeli do impregnacji włókien stosuje się drugi typ spoiw. Są one stabilne i mają małą lepkość, co pozwala na dobre przesycanie włókien i otrzymywanie prepregów o stosunkowo dużej zawartości objętościowej włókien [6].

NASA stosując roztwory typu *o*-estrów otrzymała *in situ* kompozyty z następujących substratów [12]:



Substrat (V) pełni tu rolę regulatora ciężaru cząsteczkowego.

Wysuszone, reaktywne prepregi prasuje się pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 200–300°C, a po ochłodzeniu i wyjęciu z formy wygrzewa je jeszcze w temp. 200°C w ciągu 24–48 h w celu uzyskania optymalnych właściwości [1].

Kompozyty PI/włókna szklane, zwłaszcza zaś PI/włókna węglowe cechują się znakomitymi właściwościami użytkowymi i są doskonałymi materiałami konstrukcyjnymi. Na przykład, kompozyty z włókien grafitowych mają wytrzymałość na zginanie w temp. 23°C 770 MPa i w temp. 280°C 570 MPa, ich moduł sprężystości przy zginaniu wynosi odpowiednio 17 800 MPa i 16 800 MPa. Są one odporne na chemikalia, rozpuszczalniki, oleje smarne i materiały pędne.

Wadą kompozytów PI jest porowatość, co oczywiście pogarsza ich właściwości mechaniczne; wadą jest też wysoka cena. Są one stosowane przede wszystkim w konstrukcjach przekładkowych w lotnictwie. Na przykład, po wygrzewaniu w ciągu 10 000 h w temp. 204°C ich moduł sprężystości podczas ścinania, praktycznie biorąc, nie zmienia się.

#### SPIEKANIE PROSZKÓW PAA

##### Sposób postępowania

Lite wyroby z PI usieciowanych otrzymuje się w wyniku spiekania proszków PAA, które powinny być uprzednio pozbawione rozpuszczalników i wilgoci, co stwarza ogromne trudności technologiczne. Istnieje kilka sposobów wyodrębniania PAA z roztworu w postaci proszku. Jednym z nich jest suszenie rozpyłowe zdyspergowanego roztworu PAA w strumieniu azotu w temp. 250–300°C [17]; w tych warunkach następuje częściowa (do 80–90%) imidyzacja PAA. Jednak uzyskany w ten sposób proszek zawiera jeszcze ok. 0,03% rozpuszczalnika.

Duże trudności technologiczne sprawia także uzyskiwanie proszków o wysokim stopniu rozdrobienia; powinny one charakteryzować się powierzchnią właściwą 100 m<sup>2</sup>/kg.

Proste, uformowane uprzednio kształtki z proszków PAA spieka się następnie w formach w piecu w temp. 300°C pod zmniejszonym ciśnieniem, po czym powoli je chłodzi. Uzyskuje się produkt barwy brązowo-czerwonej.

Otrzymywane tą techniką w małych seriach kształtki o skomplikowanej charakterystyce geometrycznej poddaje się jeszcze obróbce mechanicznej. Kształtki produkowane w długich seriach są traktowane jako gotowe lub co najmniej półgotowe, zakłada się bowiem, że ich obróbka mechaniczna wiązałaby się ze stratą bardzo drogiego polimeru.

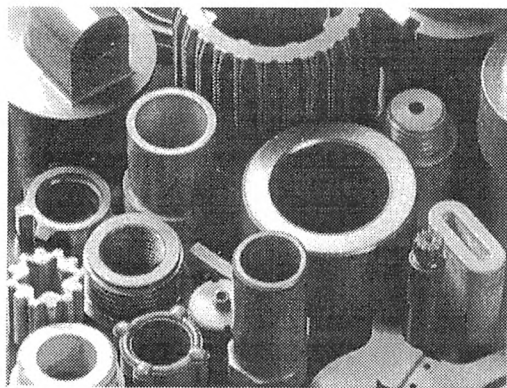
##### Właściwości użytkowe

Najbardziej cenne właściwości mają wyroby otrzymane w wyniku spiekania proszku PAA typu „Vespele”

SP'' otrzymanego z bezwodnika piromelitowego i 4,4'-oksydianiliny (PMDA/ODA). Cechują się one szeregiem właściwości fizycznych zbliżonych do odpowiednich właściwości metali i ceramiki. Są mianowicie odporne na ścieranie i pełzanie oraz, praktycznie biorąc, nie topią się; ponadto są wytrzymałe mechanicznie. Mogą być ciągle użytkowane w przedziale temperatury od  $-190^{\circ}\text{C}$  do  $288^{\circ}\text{C}$ , a krótkotrwale do  $480^{\circ}\text{C}$  [14]. Wykazują odporność na paliwa, smary, oleje, rozpuszczalniki i kwasy, natomiast są nieodporne na alkalia, gorącą wodę oraz parę wodną.

Części z tego typu PI można użytkować bez smarowania w warunkach dużego obciążenia. Są odporne na odkształcenia trwałe, charakteryzują się dużą stabilnością wymiarów, małą zmianą współczynnika tarcia w zakresie temp.  $150\text{--}300^{\circ}\text{C}$ , można je poddawać obróbce mechanicznej podobnie jak brąz. Wytwarza je koncern DuPont pod nazwą handlową „Vespeł” w postaci nienapełnionej lub napełnionej grafitem, PTFE, disiarczkiem molibdenu [14].

Stosuje się je na mechaniczne i elektryczne części pracujące w podwyższonej temperaturze (do  $260^{\circ}\text{C}$ , a nawet  $300^{\circ}\text{C}$ ), takie jak gniazda zaworów, łożyska ślizgowe przeznaczone do dużych obciążeń, pierścienie uszczelniające różnych typów i rozmiarów, tulejki, podkładki termiczne i izolatory elektryczne (rys. 3).



Rys. 3. Kształtki techniczne wykonane z PI metodą spiekania proszków PAA [14]

Fig. 3. Fittings made of PI via sintering of PAA powders [14]

Stosowanie pierścieni uszczelniających z PI spiekanych typu „Vespeł” przynosi duże korzyści ekonomiczne. Mianowicie, twardość i elastyczność pozwala na łatwiejsze ich montowanie w porównaniu z pierścieniami z żeliwa lanego oraz eliminuje potrzebę specjalnego montażu, są mniej łamliwe, zwłaszcza w przypadku mniejszych średnic. Pierścienie te charakteryzują się często większą stałością wymiarów i szorstkością, co obniża koszty obróbki mechanicznej; ponadto mogą pełnić jednocześnie funkcję materiału zarówno ślizgowego, jak i uszczelniającego.

Wprowadzenie kompresorów w silnikach z pierścieniami uszczelniającymi z PI spiekanych zamiast tłoków stalowych platerowanych chromem daje duże korzyści. Próby wykazały, że tłoki z takimi pierścieniami nie wykazują wad po 205 000 cyklach pracy w temp.  $315^{\circ}\text{C}$ . Przynosi to ogromne korzyści ekonomiczne w postaci zmniejszenia zużycia chromu i ograniczenia obróbki mechanicznej [14]. Części z PI są w wielu przypadkach bardziej użyteczne niż części z ceramiki, albowiem lepiej i dokładniej uszczelniają pod mniejszym naciskiem. Są też mniej kruche, odporne na pełzanie, radiolizę, płomień, materiały pędne, rozpuszczalniki. Zmniejszają zużycie metali kolorowych, są więc chętnie stosowane w postaci różnych detali i części.

## POLIETEROIMIDY

### Polieteroimidy typu „Ultem”

#### Ogólna charakterystyka

Polieteroimidy (PEI) termoplastyczne pod nazwą handlową „Ultem” (GE Plastics) są znane od dawna. Produkuje się je aż w 83 gatunkach: nienapełnione oraz napełnione ciętym włóknem szklanym i węglowym, grafitem samym lub z dodatkiem PTFE, siarczkiem molibdenu, a także jako mieszaniny PC/PEI. Podstawowy gatunek stanowi „Ultem 1000”. W latach 90. cena PEI tego typu wynosiła  $16,5\text{--}22$  USD/kg [15].

#### Przetwórstwo

Przetwórstwo omawianego typu PEI prowadzi się metodami wtryskiwania i wytłaczania. Najważniejsze parametry tych procesów przetwórczych to temperatura formy wtryskowej mieszcząca się w przedziale  $120\text{--}140^{\circ}\text{C}$  oraz temperatura fazy stopionej ograniczona przedziałem  $316\text{--}400^{\circ}\text{C}$ , w którym polimer ma odpowiednią płynność i dokładnie wypełnia kanały formy.

Według danych prospektowych [15, 16] nienapełniony i napełniony PEI typu „Ultem” w stanie stopionym wykazuje dobrą płynność i wysuszony nie jest wrażliwy na działanie podwyższonej temperatury. Masowy wskaźnik płynięcia (MFR) nienapełnionego i napełnionego włóknem szklanym polimeru mieści się w przedziale od  $3,1$  g/10 minut do  $5,0$  g/10 minut w temp.  $335^{\circ}\text{C}$  i pod obciążeniem  $6,6$  kg (ASTM D 1238). Te reologiczne właściwości PEI pozwalają na otrzymywanie metodą wtryskiwania i wytłaczania kształtek i profili różnych się wymiarami i charakterystyką geometryczną.

Przetwórstwo PEI z fazy stopionej nie powoduje korozji, natomiast problemem jest tu zużywanie się części maszyn przetwórczych, podobnie jak w przypadku wszystkich termoplastów przetwarzanych w wysokiej temperaturze, zwłaszcza napełnionych włóknem szklanym.

Ponieważ PEI, zwłaszcza napełnione włóknem szklanym, chłoną wilgoć z powietrza, przed przetwórstwem konieczne jest suszenie granulatu w temp.  $149^{\circ}\text{C}$

w ciągu 3 h. Najskuteczniej można usunąć wodę w próżniowych suszarkach szafkowych; prawidłowy przebieg tego procesu ocenia się na podstawie jakości uzyskanych kształtek (brak zagłębień, pęcherzy, uszkodzeń, itp.). Do usuwania i czyszczenia cylindra, dyszy oraz formy z pozostałego polimeru można użyć polietylenu dużej gęstości o małej wartości *MFR* (0,3 g/10 min).

Odpady technologiczne PEI, ale odpowiednio oczyszczone z kurzu, rozdrobnione i starannie wysuszone, można poddać powtórnemu przetwórstwu, jednak odpady z polimeru napełnionego włóknami nadają się do tej operacji tylko w ograniczonym stopniu ze względu na skracanie się włókien.

#### Właściwości i zastosowanie

Polieteroimidy typu „Ultem” cechują się dobrą udatnością bez karbu, wytrzymałością mechaniczną (zwłaszcza napełnione) i ciągliwością, natomiast mają złą udatność z karbem. PEI stanowią polimery bezpieczne dla środowiska i wyjątkowo odporne na płomień. Podczas palenia wydziela się mała ilość nietoksycznych dymów. Są doskonałymi izolatorami elektrycznymi o niewielkiej stratności, wysokiej rezystywności skrośnej i skrajnie małej zawartości zanieczyszczeń [15]. Charakteryzują się dobrą odpornością na hydrolizę, UV, promieniowanie jonizujące, parę wodną i gorące powietrze; odporność chemiczna obejmuje tlenek etylenu, ketony, etery, alkohole, węglowodory alifatyczne, detergenty wodne, wybielacze, kwasy, alkalia, węglowodory aromatyczne i chlorowane. Rozpuszczają się w chlorku metylenu i *N*-metylopirolidonie [15]. Górna granica ich użytkowania, w zależności od gatunku, wynosi 171–210°C.

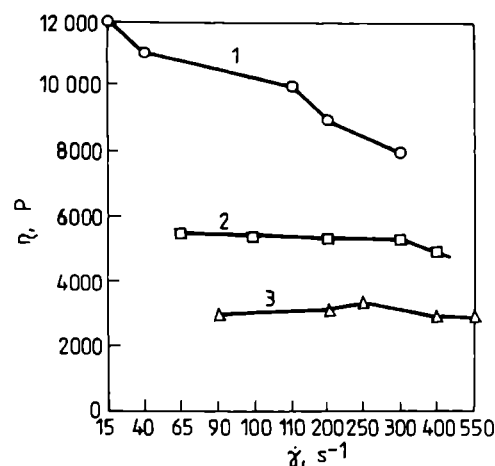
PEI znalazły zastosowanie w zaawansowanej technologicznie elektronice, mianowicie na cienkie kaptury chroniące przed wysoką temperaturą sensory i konektory, na wsporniki chipów, trudnopalne gniazda, oprawki, tulejki, obwody drukowane, kondensatory, twarde dyski, giętkie przewody. Są polecane zwłaszcza do wyrobu elektrycznych oprawek przeciwybuchowych odpornych na iskrzenie oraz komponentów w technice transmisyjnej.

Gatunki wzmocnione włóknem szklanym o dużej sztywności i stabilności wymiarów stosuje się do wytwarzania detali samochodowych o skomplikowanej charakterystyce geometrycznej, odpornych na paliwa do temp. 150°C. Inne gatunki, o małym współczynniku tarcia, służą do produkcji elementów łożysk, tulei, kółek zębatach. W medycynie PEI używa się na różnego rodzaju armaturę, osprzęt, konektory.

#### Polieteroimidy typu P-IP

Polieteroimidy firmy Mitsui-Toatsu są produkowane pod skrótową nazwą handlową P-IP i stanowią alternatywę wobec polieteromidów typu „Ultem”. Mimo, że koncern GE wprowadził na rynek więcej typów, firma Mitsui bardziej udoskonaliła swój wyrób.

P-IP wytwarza się klasyczną metodą w roztworze, w którym jednocześnie prowadzi się proces imidyzacji i następnie wyodrębnia polimer w postaci proszku. Suchy proszek tabletkuje się i granulatu przetwarza techniką wytłaczania. Lepkość fazy stopionej polimeru o małym, średnim i dużym ciężarze cząsteczkowym w warunkach szybkości ścinania 90/s wynosi odpowiednio 3000, 4900 i 10 000 P w temp. 397°C [17]. Rysunek 4 ilustruje zależność lepkości stopionego PE i typu P-IP od



Rys. 4. Zależność lepkości ( $\eta$ ) stopionego PEI typu P-IP (temp. 397°C) od szybkości ścinania ( $\dot{\gamma}$ ) i od ciężaru cząsteczkowego (*M*); *M*: 1 — duży, 2 — średni, 3 — mały [17]

Fig. 4. Dependences of viscosity ( $\eta$ ) of PEI, type P-IP, melt (temp. 397°C) on shear rate ( $\dot{\gamma}$ ) and on the molecular weight (*M*); *M*: 1 — big, 2 — medium, 3 — small [17]

szybkości ścinania. Dla porównania warto podać, że lepkość stopionego PET w warunkach szybkości ścinania w przedziale 500–1000/s wynosi 1500–2000 P. Duża lepkość fazy stopionej stwarza poważne trudności w wytłaczaniu z P-IP folii grubości  $\leq 25$   $\mu$ m. P-IP wytłacza się w następujących warunkach temperaturowych: głowica 390–400°C, faza stopiona 380–420°C.

Do przetwórstwa stosuje się pastylki amorficznego lub częściowo krystalicznego polimeru podsuszone w temp. 150°C w ciągu 4 h. Zwykle przetwórstwo prowadzi się w wytłaczarkach jednoślismakowych ze ślimakiem o stosunku *L/D* = 20–30. Powierzchnie wewnętrzne cylindra maszyny powinny być powlekane stopami metali, które nie powodują utleniania stopionego polimeru. Pożądane jest, aby wytłaczarki były wyposażone w specjalny układ chłodzenia i ogrzewania wszystkich elementów cylindra i głowicy.

Folie z polieteroimidów typu P-IP charakteryzują się dobrymi parametrami użytkowymi (tabela 2), poszerzając asortyment folii odpornych na wysoką temperaturę. Stosuje się je przede wszystkim w elektronice i do wyrobu odpornych na ścieranie, pracujących w wysokiej tem-

peraturze części precyzyjnych w przemyśle maszynowym, samochodowym, kosmicznym.

**Tabela 2.** Typowe właściwości folii z polieteroamidu typu P-IP [17]

**Table 2.** Typical functional properties of polyetheramide type P-IP film [17]

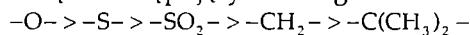
Właściwości	Folia nieorientowana	Folia orientowana
Ciężar właściwy, g/cm <sup>3</sup>	1,33	1,41
Temperatura topnienia, °C	388	388
Temperatura zeszklenia, °C	250	250
Temperatura odkształcenia cieplnego (1,82 MPa), °C	237	231
Naprężenie zrywające, MPa	120	259
Wydłużenie przy zerwaniu, %	110	30
Moduł sprężystości, MPa	3087	4987
Przepuszczalność światła, %	64 (35 μm)	—
Stała dielektryczna (1 kHz)	3,1	3,1
Współczynnik strat dielektrycznych (1 kHz)	0,0009	0,0009
Wytrzymałość dielektryczna, V/μm	280	280
Absorpcja wody (23°C/24 h), %	0,24	0,20

### POLIAMIDOIMIDY

Poliamidoimidy (PAI) stanowią jeden z ważniejszych rodzajów termostabilnych polimerów wytwarzanych w skali przemysłowej. Są to amorficzne, termoplastyczne produkty barwy żółtej, łączące w sobie pewne cechy poliimidów i poliamidów aromatycznych.

Wpływ obecnych w łańcuchu cyklicznych pierścieni imidowych na odporność termiczną PAI jest bardzo wyraźny. Mianowicie, ubytek ciężaru ogrzewanych w temp. 400°C poliamidów aromatycznych wynosi 90%, poliamidoimidów 10%, a poliimidów 5% [18].

W zależności od budowy mostków pomiędzy pierścieniami aromatycznymi diamin stosowanych do syntezy PAI ich odporność termiczna i termooksydacyjna zmniejsza się w następującym szeregu:



Poliamidoimidy są łatwiej przetwarzalne i tańsze niż PI, a przewyższają je pod względem niektórych właściwości. Wyczerpujące informacje dotyczące właściwości i przetworstwa PAI przedstawiono w pracy [19].

PAI topią się w bardzo wysokiej temperaturze (ok. 350°C), a lepkość fazy stopionej wynosi ok. 900 Pa · s. Przetwarza się je metodami wtryskiwania (w temp. 350–360°C), wytłaczania lub prasowania tłocznego (w temp. ok. 250°C), a także z roztworu.

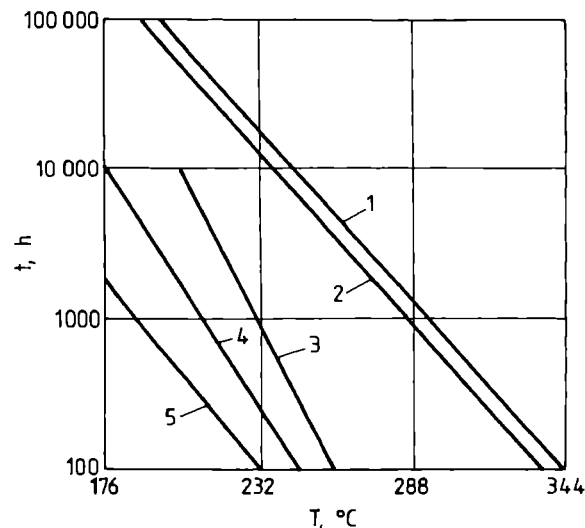
Jeżeli do przetworstwa stosuje się w pełni zimidyżowane PAI, to nie ma potrzeby obróbki cieplnej kształtek, w przeciwnym zaś razie jest konieczne ich wygrzewanie w temp. 250°C w ciągu kilkunastu godzin w celu polepszenia właściwości polimeru.

Przetworstwo poliamidoimidów z roztworu jest łatwiejsze niż w przypadku roztworu PI ponieważ lepkość

roztworów PAA stanowiących prekursorów PAI jest znacznie stabilniejsza od lepkości roztworów PAA — prekursorów PI.

W odróżnieniu od PI usieciowanych, PAI łatwo rozpuszczają się w rozpuszczalnikach amidowych (NMP, DMAc, DMF).

Bardzo dobra odporność termiczna oraz dobre właściwości fizyczne, mechaniczne i elektryczne sprawiają, że poliamidoimidy są chętnie stosowane do wyrobu izolacji elektrycznych, kompozytów i klejów (por. rys. 5).



**Rys. 5.** Wpływ temperatury ( $T$ ) na czas użytkowania ( $t$ ) emalii pigmentowanych z: 1 — poliimidów, 2 — poliamidoimidów, 3 — silikonów, 4 — poliestrów, 5 — epoksydów [18]

**Fig. 5.** Effect of temperature ( $T$ ) on time of use ( $t$ ) of pigmented varnishes based on: 1 — polyimides, 2 — polyamideimides, 3 — silicones, 4 — polyesters, 5 — epoxy resins [18]

Izolacje elektryczne z lakierów PAI są wytrzymałe mechanicznie, giętkie, gładkie, odporne na ścieranie, wilgoć, wysoką temperaturę. Przewody izolacji z PAI mogą być użytkowane w temp. 240°C w powietrzu w ciągu 20 000 h i wytrzymują okresowe przeciążenia.

Istotną zaletę lakierów poliamidoimidowych otrzymywanych z prekursorów PAA metodą gorącego suszenia stanowi wyjątkowo duża przyczepność do stali, miedzi oraz szkła, natomiast wadą takich lakierów elektroizolacyjnych jest to, że topią się i kapią. Są stosowane w produkcji silników, transformatorów, generatorów pracujących w klasie izolacji H i C, a także do izolowania przewodów elektrycznych w lotnictwie, kolejnictwie, w technice atomowej.

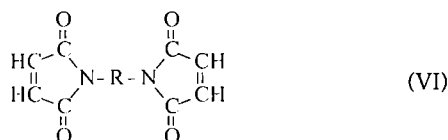
Z powodzeniem stosuje się materiały z PAI wzmocnione ciętym włóknem szklanym lub węglowym otrzymane techniką wtryskiwania i wytłaczania. Są one wytrzymałe mechanicznie, odporne na pęcznienie i wyróżniają się stabilnością w szerokim zakresie temperatury; mogą być użytkowane długotrwale do temp. 260°C.

PAI są odporne na słabe kwasy i zasady, parę wodną, węglowodory alifatyczne i aromatyczne, ketony, eter, alkohole, światło słoneczne, promieniowanie jonizujące, natomiast nie wytrzymują działania silnych kwasów i zasad; rozpuszczają się w NMP i DMAc.

Ogólnie biorąc, PAI konkurują z PI usieciowanymi zarówno ceną, jak i właściwościami.

### POLIBISMALEINOIMIDY

Polibismaleinoimidy (PBMI) są to nierozpuszczalne, nietopliwe polimery o barwie żółtoczerwonej uzyskiwane w wyniku ogrzewania w wysokiej temperaturze uprzednio otrzymanego topliwego bismaleinoimidu [BMI, wzór (VI)] jako prekursora:



W pracy [20] szczegółowo opisano charakterystykę chemiczną i właściwości oraz przetwórstwo tych polimerów.

PBMI niewzmocnione są kruche i nie mają znaczenia praktycznego, natomiast wzmocnione włóknem szklanym lub węglowym stają się sprężyste, wytrzymałe mechanicznie i charakteryzują się dużą odpornością termiczną oraz termooksydacyjną w powietrzu. Sprzedaje się je w postaci napełnionego granulatu pod nazwą handlową „Kinel”. Najczęściej stosowane są odmiany „Kinel 5504” i „Kinel 5514” różniące się zawartością i długością odcinków ciętego włókna szklanego. Pierwszy typ jest napełniony włóknem szklanym długości 6 mm, a drugi typ — długości 3 mm.

Całkowicie zimidyzowany prekursor BMI topi się w temp. 250°C tworząc fazę stopioną o stosunkowo małej lepkości. Podczas jego utwardzania nie wydzielają się substancje lotne. BMI przetwarza się na PBMI metodą prasowania tłocznego lub przetłocznego.

Parametry prasowania tłocznego [21] to: temperatura 220–250°C, ciśnienie 10–30 MPa, czas (w temp. 250°C) 2 min na 1 mm grubości. Do rozdzielania od form stosuje się silikon lub PTFE.

Parametry prasowania przelocznego są następujące [21]: temperatura 200°C, ciśnienie 30–80 MPa, czas 1 minuta na 1 mm grubości.

Stosunkowo niedawno opracowano kompozyty bismaleinoimidowe w postaci prepregów gotowych do prasowania. Podstawowe właściwości użytkowe PBMI zawiera tabela 3. Ponadto są one odporne na rozcieńczalne kwasy, węglowodory alifatyczne i aromatyczne, estry, alkohole i gorącą wodę, natomiast nieodporne na alkalia.

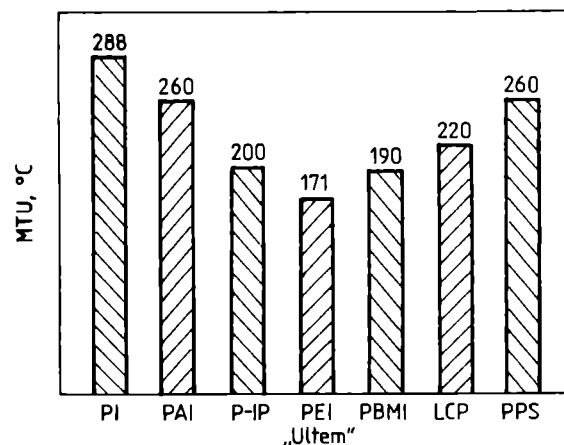
PBMI są stosowane przede wszystkim w konstrukcjach samolotów, raket, w przemyśle elektronicznym i elektrotechnicznym. Ich kompozyty są odporne na

tworzenie się rys i mikropęknięć w niskiej temperaturze. Obecnie uważa się bismaleinoimidy za najważniejszy wyjściowy półprodukt do wyrobu kompozytów o dużej wytrzymałości mechanicznej.

T a b e l a 3. Porównanie typowych właściwości polibismaleinoimidu typu „Kinel 5514” i innych duroplastów wzmocnionych włóknem szklanym [21]

T a b l e 3. Comparison of typical properties of polybismaleimide, type Kinel 5514 with other glass fiber reinforced hardening plastics [21]

Właściwości	„Kinel 5514”	Żywica fenolowa	Żywica epoksydowa
Ciężar właściwy, g/cm <sup>3</sup>	1,71	1,78	1,8
Wytrzymałość na zginanie (MPa) w temp.:			
25°C	150	112	420
200°C	130	40	140
250°C	125	—	—
Moduł przy zginaniu (MPa) w temp.:			
25°C	13 100	16 100	21 700
200°C	11 500	6300	9100
250°C	10 000	—	—
Naprężenie zrywające, MPa	45	50	180
Współczynnik liniowej rozszerzalności termicznej · 10 <sup>5</sup> , 1/°C	1,3	—	2,8
Stała dielektryczna (1 MHz)	4,5	—	3,7
Współczynnik strat dielektrycznych (1 MHz)	0,009	—	0,008
Wytrzymałość dielektryczna, kV (próbka grubości 9 mm)	18	—	18



Rys. 6. Maksymalna temperatura użytkowania (MTU) różnych typów poliimidów [LCP = polimery ciekłokrystaliczne, PPS = poli(sulfid fenylenu)]

Fig. 6. Maximal temperature of use (MTU) of various types of polyimides [LCP = liquid crystalline polymers, PPS = poly(phenylene sulfide)]

Rysunek 6 porównawczo przedstawia wartości maksymalnej temperatury użytkowania wszystkich omówionych uprzednio typów poliimidów.



## LITERATURA

1. Halasa E.: *Polimery* 2003, 48, 171.
2. Sikora R.: „Podstawy przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych”, WPL, Lublin 1992, str. 30—120.
3. Feger C., Khojasteh M., McGrath J. E.: „Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization”, Elsevier, Amsterdam 1989, str. 453.
4. Korszak V. V. (red.): „Technologia tworzyw sztucznych” (tłum. z ros.), WNT, Warszawa 1981, str. 595.
5. Sanker C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 82, 976.
6. Bühler K.: „Teplo- i termostoikie polimery” (tłum. z niem.), wyd. Khimiya, Moskwa 1984, str. 673.
7. Prospekt firmy DuPont, folia „Kapton”.
8. Prospekt Zakładów Włókien Sztucznych w Gorzowie, folia „Estrofol ET”.
9. Fabianowski W.: *Prace naukowe, Chemia*, z. 61, Politechnika Warszawska, Warszawa 1998, str. 39.
10. Anonim: *Modern Plastics Int.* 1993, 23, nr 7, 47.
11. Petrova L. P.: „Termostoikie klei”, wyd. Khimiya, Moskwa 1977, str. 81.
12. Szlezyngier W.: „Tworzywa sztuczne”, T. I., Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1996, str. 320.
13. *Pat. ZSSR* 294 843 (1971).
14. Prospekt firmy DuPont „Vespeł SP”.
15. MatWeb, „GE Plastics Ultem”, dane internetowe 2001.
16. Prospekt GE Plastics „Ultem”, materiały inżynierskie.
17. Sroog C. w: „Application of High Temperature Polymers” (red. Luise R. R.), CRC Press, Nowy Jork 1996, str. 108.
18. Chudina L. I.: *Plast. Massy* 1970, nr 8, 12.
19. Billerbeck C. J., Henke S. J.: „Torlon, Poly(amide-imide)” w: „Engineering Thermoplastics” (red. Margolis J. M.), Marcel Dekker, Nowy Jork 1985, str. 373.
20. Winter H., Loontjens J. A.: w „Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization” (red. Feger C.), Elsevier, Amsterdam 1989, str. 229.
21. Anonim: *Kunststoffe* 1972, 62, nr 7, 424.

Otrzymano 11 II 2002 r.

## GLIWICKIE SEMINARIUM POLIMEROWE 2003

Gliwice, 3 lipca 2003 r.

**Organizatorzy Seminarium:** Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów Politechniki Śląskiej i Zakład Karbochemii Polskiej Akademii Nauk.

**Patronat nad Seminarium** objęło Europejskie Studium Doktoranckie „Nowoczesne Materiały Polimerowe” i Sekcja Polimerów Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

**Celem Seminarium** jest prezentacja wyników badań w dziedzinie polimerów oraz materiałów polimerowych, swobodna dyskusja i wymiana poglądów, a także integracja środowiska.

**Program Seminarium** obejmuje referaty wygłoszone przez zaproszonych gości oraz sesję posterową, na której będą prezentowane prace uczestników Seminarium.

**Organizatorzy Seminarium** sugerują, aby postery były przygotowane w języku angielskim lub przynajmniej zawierały streszczenia w tym języku.

**Opłata za udział** w Seminarium wynosi 80 zł, dla studentów i doktorantów 40 zł.

**Zgłoszenia** uczestnictwa należy dokonać w terminie do 30 kwietnia 2003 r.

**Informacje:** sekretarz Seminarium, dr Barbara Trzebicka, tel.: (0-32) 2380760, fax: (0-32) 2312831, e-mail: [gsp2003@karboch.gliwice.pl](mailto:gsp2003@karboch.gliwice.pl), oraz na stronie internetowej <http://www.karboch.gliwice.pl/gsp2003>