

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

2 (66)

АПРЕЛЬ – ИЮНЬ 2019 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2019

М. Б. УМЕРЗАКОВА, В. Д. КРАВЦОВА, Р. Б. САРИЕВА

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРОЙНОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА С ПОЛИМЕРНЫМИ ДОБАВКАМИ

Аннотация. Методами ТГА и ДСК анализа были определены основные физико-химические свойства новых тройных композиций на основе алициклического полиимида с добавками полиакриламида и полиэтиленгликоля. Установлено, что при оптимальных соотношениях пластифицирующих добавок в полиимиде проявляется хорошая совместимость компонентов смеси. При этом наблюдается улучшение термических и увеличение прочностных свойств, а эластичность композиционного материала не ухудшается.

Ключевые слова: алициклический полиимид, полиакриламид, полиэтиленгликоль, термические свойства, ТГА и ДСК анализ.

Одним из перспективных направлений в химии полимеров является разработка смесевых композиций на основе термопластов для получения новых конструкционных полимерных материалов, используемых в машиностроении, сельском хозяйстве, пищевой промышленности, приборостроении, электротехники, электроники и других отраслях [1, 2]. Для конструкционных материалов также широко применяются различные термостойкие полиимиды. В начале 90-х годов в США (NASA) разработаны полиимидные композиты для гиперзвуковых авиационных конструкций. Для этой цели использованы частично кристаллические полиимиды [3]. Позитивными свойствами, которые позволяют применение полиимидов в качестве основы или так называемой матрицы с целью получения композиционных материалов, является то, что кроме растворимости они обладают способностью к течению или образованию расплава при температурах, превышающих температуру размягчения полимера.

В лаборатории синтеза и физико-химии полимеров АО ИХН им. А.Б. Бектурова ведутся систематические исследования по созданию полиимидных смесей с регулируемыми механическими и диэлектрическими свойствами [4, 5]. Нами разработаны полимерные пленки из тройных композиций на основе алициклического полиимида с добавками полиакриламида и полиэтиленгликоля. В настоящей работе приведены результаты по изучению их термических и механических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиимид (ПИ) синтезировали одностадийной поликонденсацией диангирида трициклодецентетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифениловым эфиром в N-метил-2-пирролидоне (40 мас.%) в присутствии

пиридина (6 мас.%) в качестве катализатора, процесс проводили при постепенном подъеме температуры от 80–90 до 140 °С в течение 5 ч.

Полиэтиленгликоль (ПЭГ) молекулярной массы (ММ) 2000 и полиакриламид (ПАА) ММ = 210000 фирмы Aldrich (США) марки «х.ч.» использовали без дополнительной очистки.

Тройные композиции на основе ПИ получали следующим образом: предварительно готовили гомогенные растворы ПАА+ПЭГ из 1% раствора ПЭГ в МП с добавками различных количеств сухого ПАА, чтобы их соотношение в полученном растворе составляло 1:1,0; 1:1,4; 1:2,0; 1:2,5 и 1:3,0 мас.%. Затем его перемешивали в течение 1 ч при 50 °С и образовавшиеся смеси в определенных пропорциях добавляли в 30 % растворы полиимида, чтобы указанные соотношения добавок сохранить в тройной композиции с полиимидной матрицей, и далее перемешивали в течение 1 ч при 50 °С.

Композиционные пленки формировали методом полива растворов полиимида и композиций на его основе на стеклянные поверхности. С целью удаления растворителя пленки предварительно высушивали нагреванием в сушильном шкафу при температуре 90 °С в течение 0,3 ч, затем проводили дополнительную термообработку при ступенчатом подъеме температуры от 140 до 225 °С на воздухе в течение 1,5 ч.

Термические свойства полиимидных и композиционных пленок на основе полиимида исследованы методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе «Mettler Toledo» TGA/SDTA 851^с и FP85 TA Cell при постоянной скорости нагрева 4 и 8 °С/мин.

Механические свойства пленок – прочность на разрыв (σ_{ps}) и относительное удлинение (l), для образцов размером 10x10 мм², толщиной 0,45–0,55 мкм, изучали на разрывной машине Com-Tem Testing Equipment (USA).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разработка новых композитов введением в полимерную матрицу модифицирующего компонента, способствующего изменению физико-химических характеристик полимерной основы в определенно заданных направлениях, улучшению термических свойств матрицы и др., на протяжении последних десятилетий остается одним из актуальных областей исследований в материаловедении [1, 6, 7]. При модификации полимеров различными добавками других высокомолекулярных соединений возможна корректировка в зависимости от количества модификатора таких свойств конструкционных термопластов, как ударная теплостойкость, хемостойкость и стабильность размеров, технологичность и др. [8]. Использование в качестве модификаторов небольших количеств поверхностно- активных и полифункциональных полимеров приводит к проявлению в композиции их пластифицирующего действия, в частности изменению эластичных свойств. К числу

важнейших пластификаторов относятся эфиры ароматических и алифатических карбоновых кислот, эфиры гликолей и монокарбоновых кислот, полиамиды и др. [9]. Наряду с расширением ассортимента и повышением качества изделий из полимерных материалов целью исследователей является стремление к улучшению потребительских свойств. В зависимости от назначения и условий эксплуатации полимерные материалы должны отвечать предъявляемым к ним требованиям, например, по механическим (прочности и эластичности) и термическим свойствам.

Нами ранее проведены работы по получению двойных композиций на основе алициклического полиимида, полифункциональных полимеров ПЭГ и ПАА, проявляющие хорошую совместимость с ПИ [10, 11]. Пленки на их основе обладают улучшенными термическими свойствами по сравнению с исходным ПИ. Поэтому представляло интерес получение тройной композиции на основе алициклического ПИ и двух данных полимеров, имеющих различную функциональность и относящихся к неионогенным поверхностно-активным веществам, при их одновременном присутствии.

На данном этапе исследованы основные физико-механические и термические свойства полученных пленок на основе тройных композиций из ПИ, ПАА и ПЭГ.

На рисунке 1 приведены кривые ТГА, отражающие термодеструкцию композиционных пленок на основе полиимида. Известно, что началом разложения полиимидных материалов является деструкция имидных циклов [13, 14]. Термодеструкция полиимидных циклов происходит в пределах 370–400 °С. Для исходного ПИ на кривой ТГА этот скачок наблюдается при 380 °С, что соответствует началу его разложения. Добавление в полиимид 1,4 мас.% ПАА и различное количество ПЭГ (от 1 до 3 мас.%) сдвигает этот скачок температуры начала разложения от 416 до 400 °С в зависимости от концентрации ПЭГ соответственно.

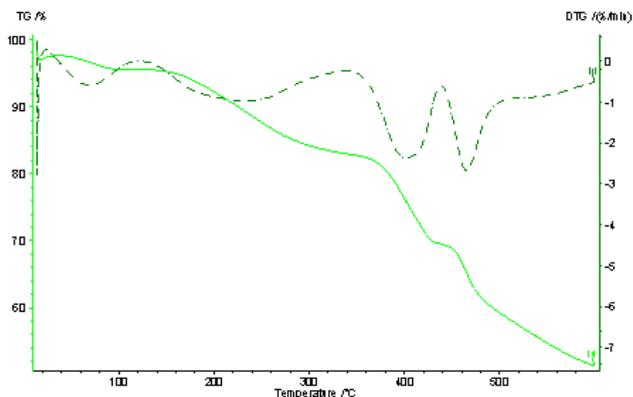


Рисунок 1 – Термогравиметрический анализ композиционной пленки на основе ПИ+1,4мас.%ПАА+1мас.%ПЭГ (ТГА). Кривая изменения массы образца от температуры (—), деривативная термогравиметрическая диаграмма (---)

На термогравиметрической кривой, на начальном участке до 100 °С, где изменение веса незначительно, происходит выделение из образца остатков воды. Второй участок со скачком на кривой ТГА в области свыше 200° до 300 °С [11] соответствует выделению остатков растворителя и воды, выделяющейся при циклизации оставшихся амидокислотных групп, а также фрагментов ПАА. Дальнейшее воздействие температуры на образец до 350 °С соответствует, по-видимому, разложению агрегативных структур ПЭГ, а последующий подъем температуры приводит к распаду имидного цикла с образованием малеимидные фрагментов и бензола. Хотя весь процесс имеет более сложный характер, который при температурах более 500 °С связан с рекомбинацией радикалов, обусловленных участием дифенилоксидного звена в радикальных процессах и распадом шарнирной связи в ароматической компоненте [14].

Известно, что в продуктах разложения присутствуют малеимидные, сукцинимидные фрагменты, а также продукты, связанные с термоллизом ароматического фрагмента. Поэтому процесс разложения алициклического полиимида можно рассматривать как процесс термического распада сшитых полибисмалеимидов, одновременно с процессом распада алициклической составляющей и имидного цикла.

По диаграммам изменения теплоемкости образцов от температуры (рисунок 2, 3) определены температуры стеклования (T_g), полученных композиционных пленок на основе тройных композиций ПИ+ПАА+ПЭГ различного состава.

Как видно из рисунка 2, плавный характер (без скачков) диаграммы изменения теплоемкости от температуры соответствует единой температуре стеклования ($T_g=315$) и свидетельствует о совместимости компонентов в композиционной смеси при соотношении ПИ+1,4мас.%ПАА+1мас.% ПЭГ [15]. При увеличении содержания ПЭГ от 2 до 3 мас.% в композиционной смеси ПИ+1,4мас.%ПАА диаграмма теплоемкости прописывается с двумя

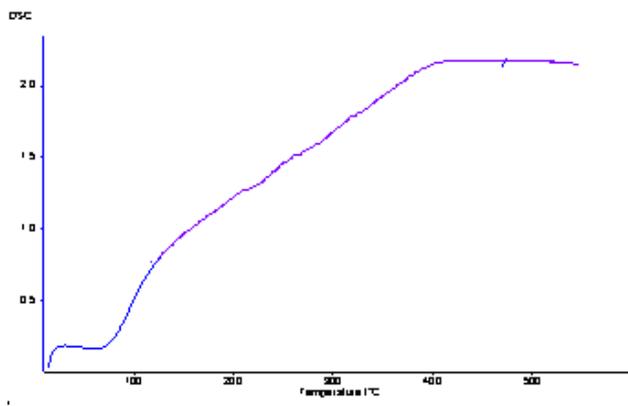


Рисунок 2 – Изменение теплоемкости композиционной пленки на основе ПИ+ 1,4 мас.%ПАА+1мас.%ПЭГ от температуры

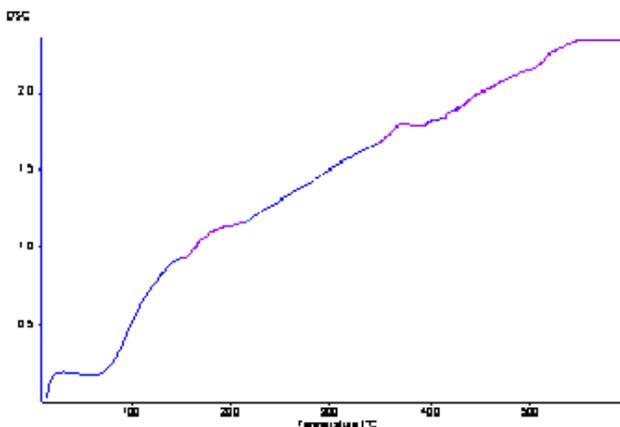


Рисунок 3 – Изменение теплоемкости композиционной пленки на основе ПИ+1,4 ПАА+2мас.% ПЭГ от температуры

пологими скачками в области температур от 85 до 150 и от 170 до 230 °C, и более резким скачком при температуре 365-375 °C (рисунок 3). Пологий вид изменения теплоемкости от температуры свидетельствует об аморфных участках в композиционных пленках с двумя скачками теплоемкости, соответствующими двум температурам стеклования (рисунок 3). Резкий скачок на диаграмме теплоемкости относится к температуре плавления (T_m) и говорит о наличии кристаллических участков в композиционных пленках.

На основании данных термогравиметрического анализа были определены основные термические и механические характеристики исследуемых композиционных пленок (таблица). Как видно, только для одного соотношения ПИ+1,4мас.%ПАА+1мас.%ПЭГ проявляется единая температура стеклования $T_g=315^{\circ}\text{C}$, а также наблюдаются максимальные значения как термических ($T_{н,р}=416^{\circ}\text{C}$), так и механических свойств композиционного

Термические и механические свойства композиционных пленок на основе ПИ, ПАА и ПЭГ

Пленка	$T_g, T_m, ^{\circ}\text{C}$	$T_{н,р}, ^{\circ}\text{C}$	$\sigma_{рз}, \text{МПа}$	$l, \%$
ПИ+1,4 мас.%ПАА+1мас.% ПЭГ	$T_g=315$	416	166	25
ПИ+1,4 мас.%ПАА+2 мас.% ПЭГ	$T_{g1}=114$ $T_{g2}=205$ $T_m=369$	410	155	23
ПИ+1,4 мас.% ПАА+2,5 мас.% ПЭГ	$T_{g1}=115$ $T_{g2}=207$ $T_m=375$	408	149	20
ПИ+1,4 мас.%ПАА+3 мас.% ПЭГ	$T_{g1}=115$ $T_{g2}=203$ $T_m=373$	400	144	20
Исходный ПИ	$T_g=114$	380	71	30

материала ($\sigma_{p3}=166$ МПа и $l=25$ %). Это хорошо совпадает с данными ИК- спектроскопии, на основании которых выявлено, что только для оптимального соотношения ПИ+1,4мас.%ПАА+1мас.%ПЭГ имеет место совместимость в материале, обусловленная Н-комплексобразованием [13]. При увеличении содержания ПЭГ в тройной композиции ПИ+ПАА+ПЭГ полиэтиленгликоль проявляет поверхностную активность к полиимидной матрице с образованием агрегативных структур [17,18]. Это приводит к расслоению композиционной пленки, в результате чего, в пленках появляются как аморфные, так и кристаллические участки, характерные для исходных ПАА и ПЭГ соответственно [19].

Таким образом, показано, что улучшенные на 36 °С термические и в 2,4 раза прочностные свойства тройных композиций на основе полиимида с пластифицирующими наблюдаются при оптимальном соотношении вводимых компонентов, а именно ПАА=1,4 мас.% и ПЭГ=1мас.%, при котором имеет место хорошая совместимость компонентов смеси, при этом эластичность пленки не ухудшается.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кравченко Т.П., Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Косягина В.А. Научно-технические проблемы получения композиционных материалов на основе конструкционных термопластов // Пластические массы. – 2010. – № 10. – С. 32-36.
- [2] Мелешко Т.К. Электропроводящие пленкообразующие композиции на основе смеси полианилина и полиимида // Высокомолек. соед. – 2009. – Сер. А. – Т. 51, № 3. – С. 447-450.
- [3] Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. Перспективные пути создания новых термостойких материалов на основе полиимидов // Химия и технология органических веществ, материалов и изделий. – 2013. – № 4. – С. 145-149.
- [4] Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Бекмагаметова К.Х., Ахметтаев Д.Д. Электрические свойства алициклических полиимидов. – Алматы: Научное издание ТОО «Print-S», 2010. – 225 с.
- [5] Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Iskakov R.M., Korobova N. Electrical properties of fluorocontaining alicyclic polyimides // J. Chem. and Chem. Engineer. – 2015. – Vol. 9, N 1. – P. 31-37.
- [6] Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Новый подход к созданию нанокмозитов с полимерной матрицей // Высокомолек. соед. – 2011. – Т. 53, № 7. – С. 1203-1216.
- [7] Chvalun S.N. Polymer nanocomposites // Nature. – 2000. – N 7. – P. 1-13.
- [8] Мэнсон Дж. Полимерные смеси и композиты. – М.: Химия, 1989. – 258 с.
- [9] Богданов В.В., Торнер Р.В. Смешение полимеров. – М.: Химия, 1990. – 198 с.
- [10] Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Iskakov R.M., Sariyeva R.B. Polymeric composites based on alicyclic polyimide and Poly(ethylene glycol) // Russ. J. Appl. Chem. – 2013. – Vol. 86, N 10. – P. 1605-1609.
- [11] Инновационный патент РК № 20266. Полимерная композиция для получения пленки на основе алициклического полиимида и полиакриламида / Жубанов Б.А., Умерзакова М. Б., Кравцова В. Д., Исакаев Р. М., Сариева Р.Б.; опубл. 15.12.2014, Б. № 12.
- [12] Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., О.А. Алмабеков, Бекмагамбетова К.Х. Галогенсо-держачие полиимиды. – Алматы: ТОО «Эвер», 2004. – С. 218.
- [13] Жубанов Б.А., Архипова И.А., Алмабеков О.А. Новые термостойкие гетероциклические полимеры. – Алма-Ата: Наука, 1979. – 252 с.
- [14] Жубанов Б.А., Кожабеков С.С., Алмабеков О.А., Кравцова В.Д., Кожабекова Т.К. Термическая и термоокислительная деструкция полиимидов арилалициклического строения

// Исследования высокомолекулярных соединений // Труды ИХН АН КазССР. – Алма-Ата, 1990. – С. 37-62.

[15] Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. – М.: Мир, 1983. – Т. 1. – 381 с. – Т. 2. – 479 с.

[16] Пол Д., Ньюмен С. Полимерные смеси. – М.: Мир, 1981. – Т. 1. – 549 с. – Т. 2. – 450 с.

[17] Краткая химическая энциклопедия. – М.: Сов. Энциклопедия, 1965. – Т. 4. – С. 96, 102.

[18] Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. – Алма-Ата: Наука, 1977. – 263 с.

[19] Энциклопедия полимеров. – Т. 1. – М.: Сов. Энциклопедия, 1972. – С. 30. – Т. 2. – 1974. – С. 430.

REFERENCES

[1] Kravchenko T.P., Ermakov S.N., Kerber M.L., Kosgyagina V.A. Nauchno-tehnicheskie problemy polucheniya kompozicionnyh materialov na osnove konstrukcionnyh termoplastov // Plasticheskie massy. 2010. N 10. P. 32-36.

[2] Meleshko T.K. Elektroprovodyashchie plenkoobrazuyushchie kompozicii na osnove smesi polianilina i poliimida // Vysokomolek. soed. Ser. A. 2009. Vol. 51, N 3. P. 447-450.

[3] Krut'ko E.H.T., Prokopchuk N.R. Perspektivnye puti sozdaniya novyh termostojkih materialov na osnove poliimidov // Himiya i tekhnologiya organicheskikh veshchestv, materialov i izdelij. 2013. N 4. P. 145-149.

[4] Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Bekmagametova K.H., Ahmettaev D.D. Elektricheskie svoystva aliciklicheskih poliimidov. Almaty: Nauchnoe izdanie, TOO «Print-S», 2010. 225 p.

[5] Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Iskakov R.M., Korobova N. Electrical properties of fluorocontaining alicyclic polyimides // J. Chem. and Chem. Engineer. 2015. Vol. 9, N 1. P. 31-37.

[6] Volynskiy A.L., Bakeev N.F. Novyy podkhod k sozdaniyu nanokompozitov s polimernoyi matritseyi // Vysokomolek. soed. 2011. Vol. 53, N 7. P. 1203-1216.

[7] Chvalun S.N. Polymer nanocomposites // Nature. 2000. N 7. P. 1-13.

[8] Mehnson Dzh., Spering L. Polimernye smesi i kompozity. M.: Himiya, 1979. 439 p.

[9] Bogdanov V.V., Torner R.V. Smeshenie polimerov. M.: Himiya, 1990. 198 p.

[10] Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Iskakov R.M., Sarieva R.B. Polymeric composites based on alicyclic polyimide and Poly(ethylene glycol) // Russ. J. Appl. Chem. 2013. Vol. 86, N 10. P. 1605-1609.

[11] Innovacionnyy patent RK № 20266. Polimernaya kompoziciya dlya polucheniya plenki na osnove aliciklicheskogo poliimida i poliakrilamida / Zhubanov B.A., Umerzakova M. B., Kravtsova V. D., Iskakov R. M., Sarieva R.B.: opubl. 15.12.2014, B. № 12.

[12] Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Almabekov O.A., Bekmagambetova K.H. Galogensoderzhashchie poliimidy. Almaty: TOO «Evero», 2004. P. 218.

[13] Zhubanov B.A., Arhipova I.A., Almabekov O.A. Novye termostojkie geterociklicheskie polimery. Alma-Ata: Nauka, 1979. 252 p.

[14] Zhubanov B.A., Kozhabekov S.S., Almabekov O.A., Kravtsova V.D., Kozhabekova T.K. Termicheskaya i termookislitel'naya destrukciya poliimidov arilaliciklicheskogo stroeniya // Studies of Macromolecular Compounds: Works IKhN AN KazSSR. Alma-Ata, 1990. P. 37-62.

[15] Rabek YA. Eksperimental'nye metody v himii polimerov. M.: Mir, 1983. Vol. 1. 381 p.; Vol. 2. 479 p.

[16] Pol D., N'yumen S. Polimernye smesi. M.: Mir, 1981. Vol. 1. 549 p.; Vol. 2. 450 p.

[17] Kratkaya himicheskaya enciklopediya. Vol. 4. M.: Sov. enciklopediya, 1965. P. 96, 102.

[18] Bekturov E.A., Bimendina L.A. Interpolimernye komplekсы. Alma-Ata: Nauka, 1977. 263 p.

[19] Enciklopediya polimerov. Vol. 1. M.: Sov. enciklopediya, 1972. P. 30; Vol. 2. 1974. P. 430.

Резюме

М. Б. Өмірзақова, В. Д. Кравцова, Р. Б. Сариева

**АЛИЦИКЛДІ ПОЛИИМИДТІҢ ПОЛИМЕР ҚОСЫНДЫЛАР НЕГІЗІНДЕГІ
ҮШТІК КОМПОЗИЦИЯЛАРДЫҢ ТЕРМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ**

Полиакриламид пен полиэтилен гликоль қосындылары бар алициклді полиимид негізіндегі жаңа үштік композициялардың басты физико-химиялық қасиеттері ТГА мен ДСК сараптама әдістерімен анықталды. Полиимидтегі пластифицирлеуші қосындылардың оптимальді қатынасы кезінде қоспа компоненттерінің жақсы үйлесімділігі байқалатындығы көрсетілді. Осы кезде термиялық қасиеттер жақсарып, беріктік артқанмен, композициялық материалдың иілгіштігі өзгермейді.

Түйін сөздер: алициклді полиимид, полиакриламид, полиэтиленгликоль, термиялық қасиеттер, ТГА және ДСК сараптама.

Summary

M. B. Umerzakova, V. D. Kravtsova, R. B. Sarieva

**THE THERMAL PROPERTIES OF TRIPLE COMPOSITIONS BASED
ON ALICYCLIC POLYIMIDE POLYMER ADDITIVES**

The basic physical and chemical properties of new triple compositions based on polycyclic polyimide with additives of polyacrylamide and polyethylene glycol were determined by TGA and DSC analysis. It was found that for the optimal ratio of plasticizing additives in polyimide there is a good compatibility of the mixture components and there is an improvement of 36°C thermal and 2.4 times increase in strength properties, while the elasticity of the composite material as a whole does not deteriorate.

Key words: polycyclic polyimide, polyacrylamide, polyethylene glycol, thermal properties, TGA and DSC analysis.