

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»

1 (65)

ЯНВАРЬ – МАРТ 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 имени А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан

АРИЛАЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОПОЛИИМИДЫ И МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ИХ ОСНОВЕ

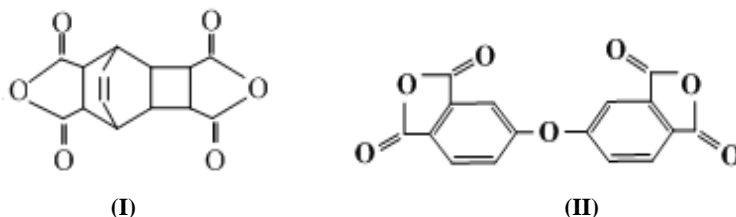
Аннотация. Получены новые сополиимиды на основе диангидридов трициклодеценттетракарбоновой и дифенилоксидтетракарбоновой кислот с диаминодифениловым эфиром при соотношении диангидридов 90:10 и 85:15 моль % соответственно, а также металлсодержащие (железо, кобальт, никаль) композиции на их основе. Подобраны оптимальные условия синтеза сополимеров и композиций, изучены их основные свойства. Найдено, что полученные сополимеры растворимы в амидных растворителях, их растворы (5–25 мас. % раствор в метилпирролидоне) в интервале температур от –25 до +35 °С стабильны в течение длительного времени (6–18 мес.). Пленки на их основе обладают прочностью на разрыв 155–160 МПа, удлинением 30–37 % и высокими диэлектрическими показателями. Синтезированные арилалициклические сополимеры и их металлсодержащие композиции характеризуются более высокой термической устойчивостью по сравнению с алициклическим полиимидом, наличие в структуре сополиимидов фрагментов ароматического диангидрида повышает температуры потери массы образцов в сравнении на 15–20 °С. Установлено, что они обладают большей стабильностью к действию водных растворов щелочей по сравнению с полиимидом на основе ароматического диангидрида.

Ключевые слова: сополиимид, металлсодержащая композиция, вязкость, полимерная пленка, термическая устойчивость.

В последние годы разработаны новые полиимидные материалы, обладающие высокой гидролитической стойкостью, устойчивые к действию агрессивных сред, с высоким уровнем электрофизических характеристик на основе полигетероциклов алициклического строения, в том числе из диангидридов трициклодеценттетракарбоновых кислот и различных диаминов [1–5]. Однако эти полимеры характеризуются более низкой термической стойкостью по сравнению с ароматическими аналогами.

С целью улучшения свойств полимеров проводят их химическую модификацию и создают различные композиции. К настоящему времени разработаны разные способы модификации, один из них основан на введении другого полимера или низкомолекулярной добавки, что позволяет получить новые полимерные системы с более высокими относительно исходных компонентов эксплуатационными характеристиками и существенно расширяет практические возможности и алициклических, и ароматических (со)полиимидов [6–9]. Кроме того, модификация (со)полиимидов различными органическими и неорганическими металлсодержащими соединениями способствует успешному их применению в микро- и нанoeлектронике, электротехнике, интегральной оптике, в качестве изделий с необычными светочувствительными, магнитными, теплопроводящими свойствами [10–12].

В настоящей работе с целью повышения термической устойчивости алицилического полиимида получены сополиимиды (СПИ) на основе диангидридов трицикло-(4,2,2,0^{2,5})дец-7-ен-3,4,9,10-тетракарбоновой (аддукт бензола и малеинового ангидрида – АБ, I) и 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой (ДФО, II) кислот с 4,4'-диаминодифениловым эфиром, а также металлсодержащие композиции на их основе.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистку исходных веществ и растворителей проводили по стандартным методикам. N-метил-2-пирролидон (МП) и N,N'-диметилформамид (ДМФА) сушили над гидридом кальция и перегоняли в токе аргона, отбирая фракции с т. кип. 199 и 150°C/692 мм рт. ст. соответственно. 4,4'-диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ) очищали сублимацией в вакууме при 210°C и давлении $2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., т. пл. составляла 200–202°C. Диангидриды трицикло-(4,2,2,0^{2,5})дец-7-ен-3,4,9,10-тетракарбоновой и 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислот очищали прогреванием в вакууме при $2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. и температурах 200 и 230 °C соответственно. Т. пл. диангидридов составляла 350–352 и 220–221 °C соответственно [3, 13].

Синтез сополимеров на основе АБ+ДФО (0,01 моль) и ДАДФЭ (0,01 моль) проводили при исходном соотношении АБ:ДФО=90:10 (СПИ1) и 85:15 (СПИ2) мол% методом одностадийной поликонденсации в МП в присутствии 6 мас.% пиридина при ступенчатом подъеме температуры от 90 °C (при этой температуре реакционную смесь выдерживали в течение часа) до 140 °C и реакцию продолжали еще 4,5–5 ч, общая концентрация мономеров в растворе составляла 25 мас.%. Металлсодержащие композиции получали поликонденсационным методом при проведении синтеза сополиимидов в МП в присутствии FeCl₃, CoCl₂ и NiCl₂ при температуре 140 °C в течение 5,0–6,5 ч через стадию предварительного перемешивания реакционного раствора при 90 °C в течение 1 ч.

Степень имидизации i в соответствии с методикой, описанной в [6], рассчитывали по формуле:

$$i_{1380} = (D_{1380})_t / (D_{1380})_0,$$

где $(D_{1380})_t$ – оптическая плотность на полосе 1380 см⁻¹ при прогреве образцов при заданной температуре и продолжительности t , $(D_{1380})_0$ – мак-

симальная оптическая плотность, при этой же полосе, пленок, прогретых до 275 °С. Установлено, что при этой температуре интенсивность полосы 1380 см⁻¹ для обоих СПИ является максимальной. ИК- спектры записывали на образцах пленок толщиной 3–5 мкм на ИК-спектрометре “Nicolet 5700 FT-IR” производства Thermo Electron Corporation (США) в области 4000–400 см⁻¹.

Приведенные вязкости (η_{np} , $\eta_{уд}/C$) 0,5 % растворов (со)полиимидов измеряли в вискозиметре Уббелодде в ДМФА при 25 °С. Термогравиметрический анализ (со)полиимидных пленок проведен на термоанализаторе фирмы Mettler Toledo (Швейцария) со скоростью подъема температуры 8 град·мин⁻¹. Температуры потери 5, 10, 25 и 50 % массы образцов (со)полиимидных пленок определены из кривых ТГА. Механические свойства – прочность на разрыв (σ_{ps}) и относительное удлинение (l), образцов (со)полиимидных пленок размером 10x100 мм², толщиной 0,45–0,55 мкм, определяли на разрывной машине SGT94V, Tester Model 952 KVT1000(USA), скорость разрыва 0,05 м/мин. Электрические характеристики – тангенс угла диэлектрических потерь ($tg \delta$), удельное объемное и поверхностное сопротивление (ρ_v и ρ_s), пробивное напряжение (E_{np}) измеряли и рассчитывали по методикам [14, 15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополиимиды получали одностадийной (со)поликонденсацией диангидридов АБ и ДФО с ДАДФЭ при исходном соотношении АБ:ДФО=90:10; 85:15 мол.%. Сополимеры, включающие в макромолекулу более 15 мол.% ароматического диангидрида, в работе не исследовали. Это было обусловлено нарушением однородности реакционного раствора, появлением мутности, что препятствовало получению качественных пленок.

Синтез СПИ проводили в растворе МП, в котором обычно проводят синтез исходного алициклического полиимида и его композиций [16]. С целью получения СПИ с более высокими вязкостными, физико-механическими характеристиками и степенью имидизации в работе проведен поиск оптимального температурного режима реакции (со)поликонденсации.

Сополиконденсацию мономеров проводили двумя способами: в первом случае реакционный раствор предварительно перемешивали при 90 °С в течение часа, затем температуру в течение 20 мин поднимали до 140 °С и продолжали реакцию в этом режиме 3,5–4 ч. Во втором случае реакционный раствор прогревали при 140 °С в течение 8 ч без стадии предварительного прогрева. В конце реакции сополиконденсации в обоих случаях определяли η_{np} . На рисунке 1 показано изменение значений $\eta_{уд}/C$ СПИ1 и СПИ2 в зависимости от способа получения, из которого видно, что в конце процесса, осуществляемого по первому способу, сополимер образуется с более высокими значениями вязкости по сравнению с полимером, полученным при проведении синтеза по второму способу.

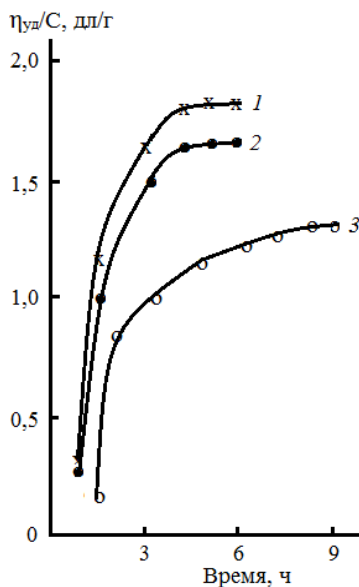


Рисунок 1 – Изменение вязкости СПИ1 (2) и СПИ2 (1,3) в процессе синтеза с предварительным (1,2) и без предварительного (3) прогрева

Степень имидизации, определенная по ИК-спектрам в соответствии с известной методикой [6], для обоих СПИ, полученных по первому способу, выше и достигает 93–95 %, во втором случае она на 7–10 % ниже. Это может быть обусловлено протеканием деструктивных процессов за счет воздействия растворителя при длительном выдерживании реакционной смеси при 140 °С. Далее все исследования проводились с сополиимидами, синтезированными по первому способу.

Из растворов СПИ были получены пленки, для которых подбирали условия термообработки. Экспериментальным путем было найдено, что во избежание так называемого вспучивания в результате быстрого испарения растворителя, пленочные образцы предварительно следует сушить при температуре 85–90 °С на воздухе в течение 20 мин, а затем повысить температуру до 270–275 °С и выдерживать при этом в течение 1 ч. Визуально пленки на основе сополимеров исследуемых соотношений диангидридов (АБ:ДФО = 90:10; 85:15 мол.%) получались прозрачные, гладкие, без дефектов, и сохраняли прозрачность и целостность после термообработки. Спектральными исследованиями пленок показано, что в результате термообработки при температуре ~275 °С степень имидизации полимеров достигает количественной величины. На это указывает отсутствие в спектрах сополимеров полосы поглощения валентных колебаний амидокислотных групп [6].

Для определения областей практического применения были изучены основные свойства пленок. Методом термогравиметрического анализа

Таблица 1 – Температуры потери массы (со)полиимидов в воздушной среде

№ образца	Полимер	Потеря массы образцов, мас.%			
		Температура, °С			
		5	10	25	50
1	СПИ1	385	415	500	577
2	СПИ2	386	420	505	580
3	ПИ _{АБ}	370	400	490	570
4	ПИ _{ДФО}	390	445	525	597

определена термическая стабильность СПИ1 и СПИ2. В таблице 1 приведены температуры 5, 10, 25 и 50 % потери массы сополимеров в сравнении с полиимидами из диангидридов алициклического (ПИ_{АБ}) и ароматического (ПИ_{ДФО}) строения. Из табличных данных видно, что наличие в структуре сополиимидов фрагментов ароматического диангидрида повышает температуры потери массы образцов в сравнении с ПИ_{АБ} на 15–20 °С.

Помимо термической стабильности для применения сополиимидов большое значение имеет их гидролитическая устойчивость.

Проведены исследования по определению стойкости СПИ, ПИ_{ДФО}, ПИ_{АБ} к действию 0,1 и 0,5 н водных растворов КОН. Пленка из ПИ_{ДФО} полностью разрушается в растворах щелочи при комнатной температуре за 10–12 ч, пленка из ПИ_{АБ} сохраняет целостность при воздействии растворов щелочи до 30 ч, пленки из СПИ1 и СПИ2 – до 18 и 25 ч соответственно. Из этого следует, что устойчивость СПИ выше по сравнению с гомополимером ПИ_{ДФО} и ниже, чем у ПИ_{АБ}. Полученные данные сравнимы с результатами исследований аналогичных свойств полиимидов, включающих в основную структуру родственные алициклическим адамантиленовые (адамтановые) компоненты [7], или несимметричный алициклический диангидрид, разработанный авторами [17].

Одним из основных преимуществ полученных СПИ является их растворимость, которую определяли при различной концентрации сополимеров в интервале температур от –25 до +35 °С, и по значениям η_{sp} контролировали их устойчивость при хранении. Исследования показали, что синтезированные СПИ образуют растворы концентраций от 5 до 25 мас.% в полярных растворителях амидного типа, м-крезоле, которые стабильны в течение длительного времени (от 6 мес до 1,5 лет). В таблице 2 показано изменение η_{sp}/C при хранении растворов сополиимидов (5 и 25 мас.% в МП).

Из данной таблицы следует, что более устойчивыми являются концентрированные растворы, разбавленные растворы сополимеров (5 %) дестабилизируются при хранении свыше 6 мес – вязкость начинает снижаться при комнатной температуре и для получения пленок становятся непригодными.

Для синтезированных СПИ были определены механические свойства и основные диэлектрические характеристики (таблица 3). Полученные данные

Таблица 2 – Изменение вязкости растворов (со)полиимидов при хранении

№ образца	Полимер	С, мас. %	Сроки хранения, мес							
			$\eta_{пр}$, 0,5%, ДМФА, 25°С, дл/г							
			0	1	3	6	9	12	15	18
1	СПИ1	25	1,65	1,65	1,65	1,60	1,47	1,30	1,05	0,62
2	- « -	5	0,83	0,74	0,50	0,35	-	-	-	-
3	СПИ2	25	1,85	1,85	1,85	1,80	1,65	1,45	1,15	0,70
4	- « -	5	1,00	0,90	0,68	0,50	-	-	-	-
5	ПИ _{АВ}	25	1,32	1,32	1,28	1,25	1,18	1,00	0,98	0,65
6	- « -	5	0,75	0,72	0,70	0,40	-	-	-	-

Таблица 3 – Свойства арилалициклических сополиимидов

Свойство	СПИ1	СПИ2
$\eta_{пр}$, 0,5%, ДМФА, 25°С, дл/г	1,65	1,85
$\sigma_{рз}$, МПа	155	160
l , %	30	37
ε (25°С)	3,2	3,3
$tg \delta$, (1 кВт)	0,001–0,003	0,001–0,003
ρ_v , Ом·м	$3,4 \cdot 10^{15}$	$3,5 \cdot 10^{15}$
ρ_s , Ом	$2,6 \cdot 10^{14}$	$3,4 \cdot 10^{14}$
$E_{пр}$, кВ/мм	150	180

свидетельствуют о том, что синтезированные сополиимиды характеризуются высокими диэлектрическими и физико-механическими показателями и являются перспективным материалом в первую очередь в качестве термостойкой электрической изоляции.

В настоящей работе с целью формирования композиций с меньшими значениями удельного объемного и поверхностного сопротивлений проводились исследования по получению металлсодержащих арилалициклических сополиимидов. Известно, что такие композиции могут стать основой для создания широкого ассортимента изделий, в том числе и так называемых smart-материалов, реагирующих на внешние воздействия и изменяющих при этом свои характеристики и функциональную активность [18-20].

Металлсодержащие композиции получали поликонденсационным методом при проведении синтеза сополиимидов в МП в присутствии $FeCl_3$, $CoCl_2$ и $NiCl_2$. Исследования показали, что при проведении процесса в присутствии указанных солей, в случае $FeCl_3$ процесс образования СПИ заметно ускоряется, что можно объяснить более сильными кислотными свойствами данного соединения. Полученные данные по синтезу СПИ1 в присутствии солей металлов сведены в таблицу 4. Из данной таблицы следует, что по влиянию на процесс образования сополиимидов используемые соли металлов можно расположить в следующий ряд: $FeCl_3 > CoCl_2 \approx NiCl_2$.

Таблица 4 – Приведенная вязкость 0,5% растворов СПИ1, полученных в присутствии солей

№ образца	Соль металла	С _{соли} , мас.%	Продолжительность синтеза, ч	$\eta_{пр}$, 0,5 %, ДМФА, 25 °С, дл/г
1	–	–	6,5	0,74
2	FeCl ₃	2,0	5,0	1,32
3	CoCl ₂	3,5	6,0	1,04
4	NiCl ₂	4,0	6,0	0,97

Данный ряд активности солей металлов, полученный при синтезе СПИ, аналогичен ряду активности, выявленному нами ранее для процесса получения алициклического гомополиимида.

Подобные результаты получены и для СПИ2, который в присутствии соли железа при продолжительности процесса 5,5 ч образуется с большей вязкостью (1,63 дл/г) в сравнении с хлоридами кобальта и никеля. Термическая устойчивость металлсодержащих композиций по сравнению с исходными СПИ практически не меняется, температуры начала разложения находятся в пределах 385 °С.

Установлено, что при получении ариналициклических сополиимидов в присутствии FeCl₃ меняется микроструктура поверхности композиционной пленки в сравнении с исходным СПИ, как показано на рисунке 2. После прогрева (рисунок 2б, в) на поверхности полимерной пленки виден выход другой фазы, наиболее проявляющейся при 275 °С (рисунок 2в), при этом морфология пленки сохраняется. Новую фазу можно отнести к оксиду железа, образуемому из FeCl₃. Это возможно в присутствии небольших количеств влаги, которая присутствует в растворе полиимида, из которого отливалась пленка.

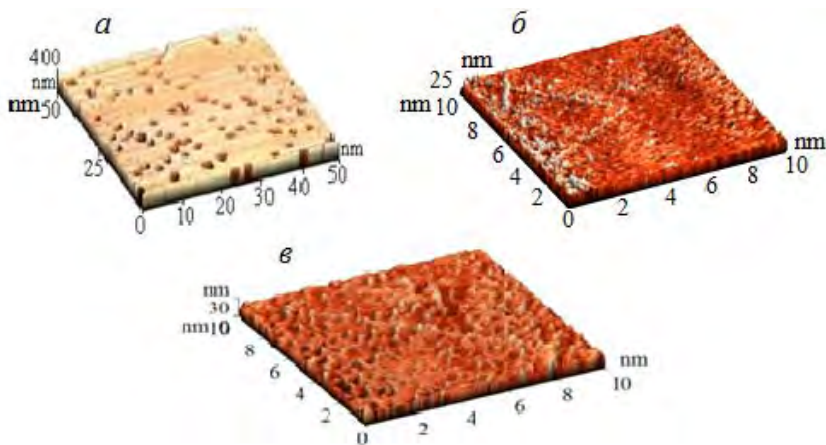


Рисунок 2 – АСМ изображение поверхности пленок СПИ1 (а) и композиции СПИ1 с FeCl₃ (б, в); б – пленка, прогретая при 200, в – при 275 °С

Таким образом, в результате модификации синтезированных сополиимидов солями железа, кобальта, никеля получены новые полимерные композиции с термической устойчивостью, не уступающей исходным гомополиимидам.

Заключение. Установлено, что введение в алициклический полиимид до 15 мол.% диангида ароматической тетракарбоновой кислоты приводит к образованию сополимеров с большей термической устойчивостью ($T_{н.п.} = 385 \text{ }^\circ\text{C}$) и улучшенными механическими свойствами ($\sigma_{пз} = 160 \text{ МПа}$; $l = 37 \%$) по сравнению с исходным алициклическим полиимидом ($T_{н.п.} = 370 \text{ }^\circ\text{C}$, $\sigma_{пз} = 70 \text{ МПа}$; $l = 30 \%$). Полученные сополиимиды также характеризуются повышенной устойчивостью к действию водных растворов щелочей по сравнению с полиимидом на основе ароматического диангида.

Учитывая технологичность получения и доступность исходных соединений новые полимеры могут быть рекомендованы для практического применения в качестве термостойкой электрической изоляции, материалов для нано- и микроэлектроники, получения электро- и теплопроводящих композиций и других изделий.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Matsumoto T., Mikami D., Hashimoto T., Kaise M., Takahashi R., Kawabata Sh. Alicyclic polyimides – a colorless and thermally stable polymer for opto-electronic devices // J. of Physics: conf. ser. – 2009. – Vol. 187. – P. 3-11.
- [2] Cosutchi A.I., Nica S.-L., Hulubei C., Homocianu M., Ioan S. Effects of the aliphatic/aromatic structure on the miscibility, thermal, optical, and rheological properties of some polyimide blends // Polym. Eng. Sci. – 2012. – Vol. 52, N 7. – P. 1429-1439.
- [3] Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Mukhamedova R.F., Bekmagambetova K.Kh. New polymer systems based on alicyclic polyimides // Russ. J. Appl. Chem. – 2006. – Vol. 79, N 11. – P. 1869-1874.
- [4] Hulubei C., Popovici D. Novel polyimides containing alicyclic units. Synthesis and characterization // Rev. Roum. Chim. – 2011. – Vol. 56. – P. 209-215.
- [5] Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Iskakov R.M., Sarieva R.B., Alpysraeva B.E. Compositions on the basis of alicyclic polyimide with polyurethane // Хим. журн. Казахстана. – 2014. – № 2. – С. 54-59.
- [6] Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р., Глоба А.И. Химическая модификация полипиромеллитимида // Полимерные материалы и технологии. – 2017. – Т. 3, № 1. – С. 33-46.
- [7] Novakov I.A., Orlinson B.S., Brunilin R.V., Potaenkova E.A. Soluble polyimides and copolyimides with increased hydrolytic stability that are based on [(2-amino)- and (2-aminomethyl)bicyclo[2.2.1]hept-3-yl]anilines // Polymer Science. Ser. B. – 2010. – Vol. 52, N 9-10. – P. 609-613.
- [8] Okabe T., Morikawa A. Synthesis of polyimides from 3,3'-dihydroxybenzidine and conversion to polybenzoxazoles // High Perform. Polym. – 2008. – Vol. 20, N 1. – P. 53-66.
- [9] Lan Ying Jiang, Yan Wang, Tai-Shung Chunga, Xiang Yi Qiao, Jun-Yih La. Polyimides membranes for pervaporation and biofuels separation // Progress in Polymer Science. – 2009. – Vol. 34. – P. 1135-1160.
- [10] Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. Перспективные пути создания новых термостойких материалов на основе полиимидов // Химия и технология органических веществ, материалов и изделий: труды БГТУ. – 2013. – № 4. – С. 145-149.

- [11] Кардаш М.М., Артеменко С.Е. Физико-химические особенности процесса получения ПКМ при поликонденсационном наполнении // Пласт. массы. – 2008. – № 1. – С. 6-8.
- [12] Yudin V.E., Bugrov A.N., Didenko A.L., Smirnova V.E., Gofman I.V., Kononova S.V., Kremnev R.V., Popova E.N., Svetlichnyi V.M., Kudryavtsev V.V. // Polym. Sci. Ser. B. – 2014. – Vol. 56, N 6. – P. 859-866.
- [13] Мономеры для поликонденсации / Пер. с англ. Выгодского Я.С. под ред. Коршака В.В. – М.: Мир, 1976.
- [14] Kravtsova V.D., Umerzakova M., Iskakov R., Korobova N. Electrical properties of fluoro-containing alicyclic polyimides // J. Chem. and Chem. Engin. – 2015. – Vol. 9, N 1. – P. 31-37.
- [15] Blythe E.R., Blur D. Electrical Properties of Polymers. – London-N.Y.: Cambridge Univ. Press, 2005.
- [16] 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.
- [17] Kudo K., Yoshizawa T., Hamada T., Li J., Sakamoto S., Shiraishi S. One-pot synthesis of an alternating copolyimide based on regioselective reaction of a non-symmetrical alicyclic dianhydride // Macromol. Rapid Commun. – 2006. – Vol. 27, N 17. – P. 1430-1436.
- [18] Yanovsky Yu.G., Semenov N.A., Sidorov G.Ya., Karnet Yu.N. Smart materials with electrically controlled properties electrorheological suspensions with a nanosized polymeric dispersed phase. Part 2. Experimental investigation of electrorheological suspensions based on polyimides // Nanomechanics Science and Technology: An Int. J. – 2012. – Vol. 3. – P. 239-281.
- [19] Бруданов А.М. Практическое применение smart-материалов и smart-конструкций // Молодой ученый. – 2015. – № 24. – С. 101-104.
- [20] Kuznetsov A.A., Shlyakhtin O.A., Brusentsov N.A., Kuznetsov O.A. Smart Mediators for Self-Controlled Inductive Heating // J. European Cells and Material. – 2002. – № 3(2). – P. 75-77.

REFERENCES

- [1] Matsumoto T., Mikami D., Hashimoto T., Kaise M., Takahashi R., Kawabata Sh. Alicyclic polyimides – a colorless and thermally stable polymer for opto-electronic devices // J. of Physics: conf. ser. 2009. Vol. 187. P. 3-11.
- [2] Cosutchi A.I., Nica S.-L., Hulubei C., Homocianu M., Ioan S. Effects of the aliphatic/aromatic structure on the miscibility, thermal, optical, and rheological properties of some polyimide blends // Polym. Eng. Sci. 2012. Vol. 52, N 7. P. 1429-1439.
- [3] Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Mukhamedova R.F., Bekmagambetova K.Kh. New polymer systems based on alicyclic polyimides // Russ. J. Appl. Chem. 2006. Vol. 79, N 11. P. 1869-1874.
- [4] Hulubei C., Popovici D. Novel polyimides containing alicyclic units. Synthesis and characterization // Rev. Roum. Chim. 2011. Vol. 56. P. 209-215.
- [5] Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Iskakov R.M., Sarieva R.B., Alpyspaeva B. E. Compositions on the basis of alicyclic polyimide with polyurethane // Khim. zhur. Kazakhstana. 2014. N 2. P. 54-59.
- [6] Krutko E.T., Prokupchuk N.R., Globa A.I. Khimicheskaya modifikatsiya polipiromellitida // Polimernye materialy i tekhnologii. 2017. Vol. 3, N 1. P. 33-46.
- [7] Novakov I.A., Orlinson B.S., Brunilin R.V., Potaenkova E.A. Soluble polyimides and copolyimides with increased hydrolytic stability that are based on [(2-amino- and (2-aminomethyl)bicyclo[2.2.1]hept-3-yl)anilines // Polymer Science. Ser. B. 2010. Vol. 52, N 9-10. P. 609-613.
- [8] Okabe T., Morikawa A. Synthesis of polyimides from 3,3'-dihydroxybenzidine and conversion to polybenzoxazoles // High Perform. Polym. 2008. Vol. 20, N 1. P. 53-66.
- [9] Lan Ying Jiang, Yan Wang, Tai-Shung Chunga, Xiang Yi Qiao, Jun-Yih La. Polyimides membranes for pervaporation and biofuels separation // Progress in Polymer Science. 2009. Vol. 34. P. 1135-1160.

- [10] Krutko E.T., Prokupchuk N.R. Perspektivnye puti sozdaniya novykh termostoikikh materialov na osnove poliimidov // Khimiya i tekhnologiya organicheskikh veshchestv, materialov i izdeleyi: trudy BGTU. 2013. N 4. P. 145-149.
- [11] Kardash M.M., Artemenko S.E. Fiziko-khimicheskie osobennosti protsessa polucheniya PKM pri polikondesatsionnom napolnenii // Plast. Massy. 2008. N 1. P. 6-8.
- [12] Yudin V.E., Bugrov A.N., Didenko A.L., Smirnova V.E., Gofman I.V., Kononova S.V., Kremnev R.V., Popova E.N., Svetlichnyi V.M., Kudryavtsev V.V. // Polym. Sci. Ser. B. 2014. Vol. 56, N 6. P. 859-866.
- [13] Monomery dlya polikondensatsii / Perevod s angl. Vygodskogo Ya.S. pod red. Korshaka V.V. M.: Mir, 1976.
- [14] Kravtsova V.D., Umerzakova M., Iskakov R., Korobova N. Electrical properties of fluoro-containing alicyclic polyimides // J. Chem. and Chem. Engin. 2015. Vol. 9, N 1. P. 31-37.
- [15] Blythe E.R., Blur D. Electrical Properties of Polymers. London-N.Y.: Cambridge Univ. Press, 2005.
- [16] 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.
- [17] Kudo K., Yoshizawa T., Hamada T., Li J., Sakamoto S., Shiraishi S. One-pot synthesis of an alternating copolyimide based on regioselective reaction of a non-symmetrical alicyclic dianhydride // Macromol. Rapid Commun. 2006. Vol. 27, N 17. P. 1430-1436.
- [18] Yanovsky Yu.G., Semenov N.A., Sidorov G.Ya., Karnet Yu.N. Smart materials with electrically controlled properties electrorheological suspensions with a nanosized polymeric dispersed phase. Part 2. Experimental investigation of electrorheological suspensions based on polyimides // Nanomechanics Science and Technology: An Int. J. 2012. Vol. 3. P. 239-281.
- [19] Brudanov A.M. Prakticheskoe primeneniye smart-materialov i smart-konstruktsiy // Molodoye ucheye. 2015. N 24. P. 101-104.
- [20] Kuznetsov A.A., Shlyakhtin O.A., Brusentsov N.A., Kuznetsov O.A. Smart Mediators for Self-Controlled Inductive Heating // J. European Cells and Material. 2002. N 3(2). P. 75-77.

Резюме

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

АРИЛАЛИЦИКЛДІК СОПОЛИМИДТЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ НЕГІЗІНДЕГІ МЕТАЛЛ ҚҰРАМДЫ КОМПОЗИЦИЯЛАР

Трициклдецентетракарбоксил және дифенилоксидтетракарбоксил қышқылдар диангидридтері мен диаминодифенил эфирі негізінде диангидридтердің әр түрлі қатынасында жаңа сополимидтер, сондай-ақ олардың негізінде металлқұрамды композициялар алынған. Сополимерлерді синтездеудің оңтайлы шарттары таңдап алынды, олардың негізгі қасиеттері зерттелді. Полимерлердің метилпирролидондағы ерітінділердің ұзақ уақыт бойы тұрақты екендігі көрсетілді. Алынған сополимидтер және олардың металлқұрамды композициялары алициклді полиимидпен салыстырғанда жоғары термиялық тұрақтылығымен сипатталады және ароматты құрылымды полиимидтермен салыстырғанда сілтілік ортада үлкен тұрақтылығымен ерекшеленеді.

Түйін сөздер: сополимид, металл құрамды композиция, тұтқырлық, полимерлі қабыршақ, термиялық тұрақтылық.

Summary

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

**ARYLALICYCLIC COPOLYIMIDES AND
METAL-CONTAINING COMPOSITIONS BASED ON THEM**

New copolyimides were obtained on the basis of tricyclodecentetracarboxylic and diphenyloxidytetracarboxylic acid dianhydrides with diaminodiphenyl ether with a different ratio of dianhydrides and metal compositions based on them. Optimal conditions for synthesis of the copolymers were selected, their basic properties were studied. It is shown that their solutions in methylpyrrolidone are stable for a long time. The copolyimides obtained and their metal-containing compositions are characterized by higher thermal stability comparatively with alicyclic polyimide and greater stability when exposed to alkaline media as comparatively with polyimide of aromatic structure.

Key words: copolyimide, metal-containing composition, viscosity, polymer film, thermal stability.