

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, Ж. Н. КАЙНАРБАЕВА

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

ТРОЙНАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА С ПОЛИМЕРНЫМИ ДОБАВКАМИ

Аннотация. Приведены результаты исследований по получению тройных композиций на основе алициклического полиимида с пластифицирующими добавками полиакриламида и полиэтиленгликоля, показаны особенности их получения. Получены двойные полимерные смеси при различных исходных соотношениях полиакриламида и полиэтиленгликоля методом механического смешения. На основании данных ИК-спектроскопии были найдены оптимальные соотношения вводимых компонентов (ПАА = 1,4 и ПЭГ = 1,0 мас.%). Только для этих концентраций полимеров, добавляемых в тройную композицию с алициклическим полиимидом, получены прозрачные пленки, для полисмесей с большим содержанием ПЭГ (2–3 мас.%) в композиционном материале наблюдалось расслоение.

Ключевые слова: алициклический полиимид, полиакриламид, полиэтиленгликоль, Н-комплекс, совместимость.

В настоящее время полимерные смеси являются не только одним из направлений в модификации полимеров для расширения ассортимента марок уже существующих полимеров и областей их применения. Полимер-полимерные композиции могут рассматриваться как новые полимеры, которые образуют собственный класс и разнообразный ассортимент материалов, используемых в различных областях [1-3].

Многочисленные материалы на основе термостойких полиимидов, а именно пленки, волокна и пластмассы, используемые в электротехнической отрасли, в том числе энергосберегающих технологиях, постоянно требуют модификации их свойств применительно к конкретно поставленным задачам потребления [4].

В последние годы разработаны новые полиимидные материалы, обладающие высокой гидролитической стойкостью, устойчивые к действию агрессивных сред, паров воды с высоким уровнем электрофизических характеристик на основе полигетероциклов алициклического строения из диангида трициклодецентетракарбоновой кислоты и ароматического диамина [5-8]. Однако эти полимеры характеризуются недостаточной термической стойкостью, которую можно улучшить введением в алициклический полиимид полифункциональных полимеров, способных взаимодействовать с амидокислотными группами, содержащимися в полиимиде. При термической обработке таких материалов могут произойти частичные сшивки полимер-полимерных композиций по реакционноспособным группам. Это сопровождается улучшением деформационно-прочностных и термических свойств материала [9, 10].

Цель работы – получение тройных композиционных материалов на основе алициклического полиимида с добавками полиакриламида и полиэтиленгликоля, а также исследование взаимодействий компонентов в композиционной смеси, обуславливающих их совместимость в материале.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиимид (ПИ) синтезировали одностадийной поликонденсацией диангирида трициклодецентетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифениловым эфиром в N-метил-2-пирролидоне (МП, 40 мас.% раствор) 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 ММ=2000 (ПЭГ) и полиакриламид ММ = 210 000 (ПАА) 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 расчетного количества сухого ПАА, чтобы получить их необходимое соотношение. Смесь перемешивали в течение 1 ч при 50 °С, затем ее в определенных пропорциях добавляли в 30% растворы полиимида (с сохранением соотношения ПЭГ: ПАА = 1:1,0; 1:1,4; 1:2,0; 1:2,5 и 1:3,0 мас.% в расчете на 100 мас.% ПИ) и перемешивали в течение часа 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 ступенчатым подъемом температуры от 140 до 225 °С на воздухе в течение 1,5 ч.

ИК-Фурье спектры растворов полисмесей, полиимидных пленок и композиционных пленок на его основе снимали на спектрометре «Nicolet 5700» производство Thermo Electron Corporation.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [9, 10] были получены положительные результаты по получению композиционных пленок на основе алициклического полиимида с полифункциональными полимерами, такими как ПЭГ и ПАА, проявляющие хорошую совместимость с ПИ в двойных системах. Пленки на их основе обладают улучшенными термическими свойствами по сравнению с исходным ПИ. В данной работе представляло интерес получение тройной композиции на основе алициклического ПИ, включающие оба этих полимера с различной функциональностью. ПАА и ПЭГ относятся к неионо-

генным поверхностно-активным веществам, в которых амидные и полиоксиэтиленовые блоки в соответствующих полимерах могут образовывать Н-комплексы с фрагментами остатков незациклизованной в имидный цикл амидокислотных групп в полиимиде. Благодаря этому, проявляется совместимость в композиционном материале, определяющая прочностные свойства композита [9].

Каким образом будет проявляться активность вводимых полимеров, а также для определения их оптимальных концентраций в композиционной смеси с ПИ были получены двойные полимерные смеси при различных исходных соотношениях на основе ПЭГ:ПАА = 1:0,25-1,5 мас.% методом механического смешения при $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч (для устранения возможной сшивки полифункциональных полимеров и утрате в данном случае растворимости).

Композиционные смеси ПЭГ+ПАА анализировали методом ИК- спектроскопии (рисунки 1, 2). Как видно из спектров исходных полимеров, характеристические полосы для ПЭГ (рисунок 1, кривая 1) прописываются острым пиком в области $1683,7\text{ см}^{-1}$ и соответствуют валентным колебаниям С-О связи [11]. В спектрах ПАА (рисунок 1, кривая 2) характеристическая полоса, ответственная за деформационные колебания амидных групп, прописывается дублетом. Такое проявление характеристических полос ПАА, по-видимому, связано с образованием самоассоциатов между амидными группами в сегментах полимера [11-13].

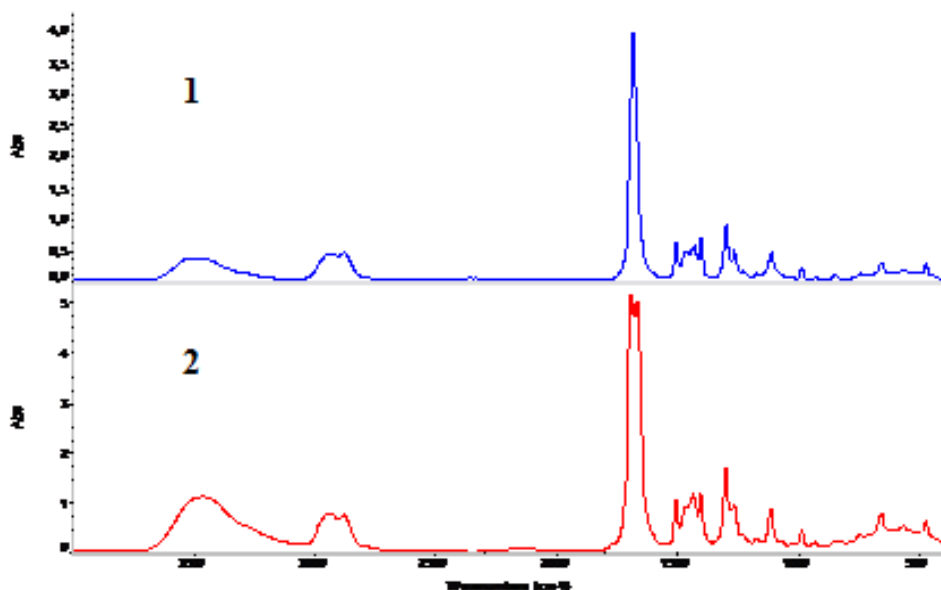


Рисунок 1 – ИК-спектры растворов полимеров на стеклах КВг:
1 – ПЭГ, 2 – ПАА

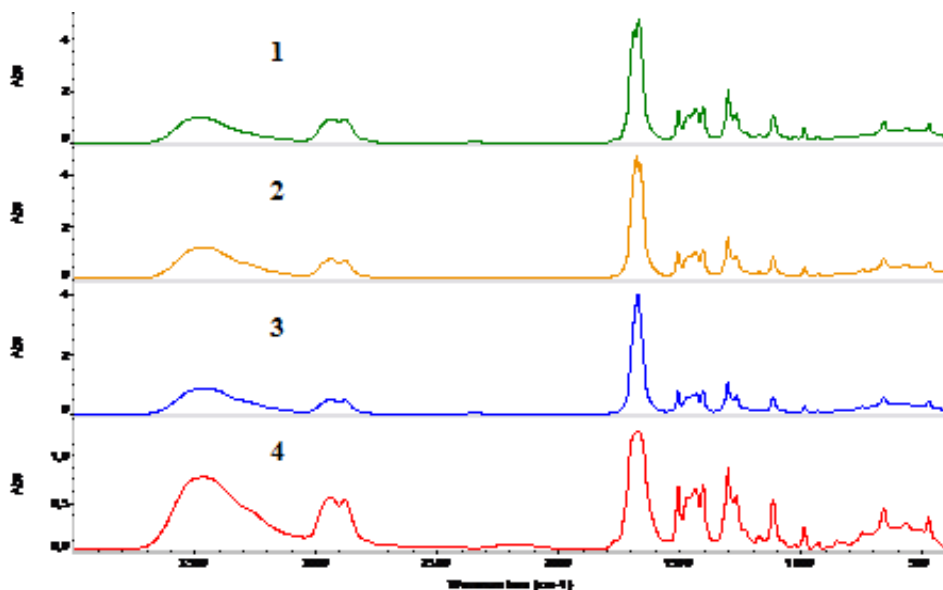


Рисунок 2 – ИК-спектры растворов полимерных смесей на стеклах KBr при соотношении ПЭГ:ПАА = 1:0,25 (1), 1:0,5 (2), 1:1 (3), 1:1,5 мас.% (4)

На спектрах смеси ПЭГ+ПАА различного состава (рисунок 2) по мере увеличения содержания ПАА от 0,5 до 1,5 мас.% наблюдается уширение характеристической полосы валентных колебаний в области 1672 см^{-1} , соответствующие как карбонильным группам ПЭГ, так амидным группам ПАА (рисунок 2, кривые 3, 4). Это происходит в результате образования водородных связей между функциональными группами полимеров, что способствует увеличению совместимости компонентов композиционной смеси [12, 13], т. е. соотношение полимеров ПЭГ:ПАА = 1:1,5 мас.% можно считать оптимальным для введения в ПИ для получения материала с хорошей совместимостью.

В работе были получены тройные композиции с различным исходным соотношением полимеров ПЭГ:ПАА = 1:1,0; 1:1,4 или 2,2; 2,5; 3,0 мас.% в расчете на 100 мас.% ПИ. Композиции на основе тройной смеси из ПИ+ПАА+ПЭГ получали механическим смешением при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Более высокая температура способствует гелеобразованию, в результате сшивок полифункциональных полимеров, образующих композиционную смесь [14].

На рисунках 3, 4 представлены ИК-спектры растворов исходного ПИ (рисунок 3) и композиций ПИ+ПАА+ПЭГ различного состава (рисунок 4).

Как видно из рисунка 4, при оптимальном соотношении в спектрах композиции ПИ+1,4мас.%ПАА+1мас.%ПЭГ происходит уширение и сдвиг на 10 см^{-1} полосы валентных колебаний при $1677,1\text{ см}^{-1}$, относящийся к амидокислотным группам ПИ, в сравнении со спектрами исходного ПИ, где эта полоса валентных колебаний кислотных групп прописывается при

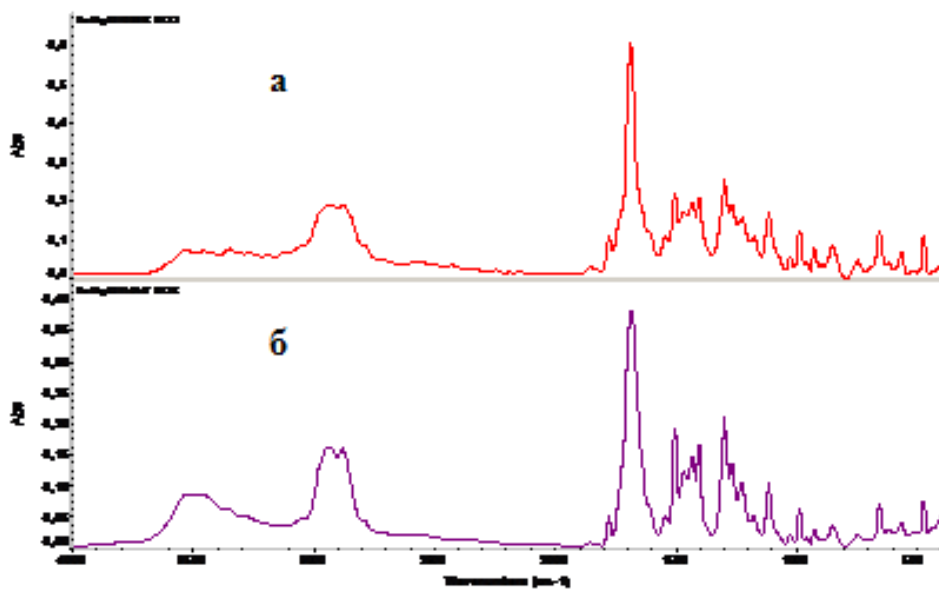


Рисунок 3 – ИК-спектры исходного ПИ (30-35 %) в растворе диметилацетамида (а) и метилпирролидона (б) на стеклах КВг

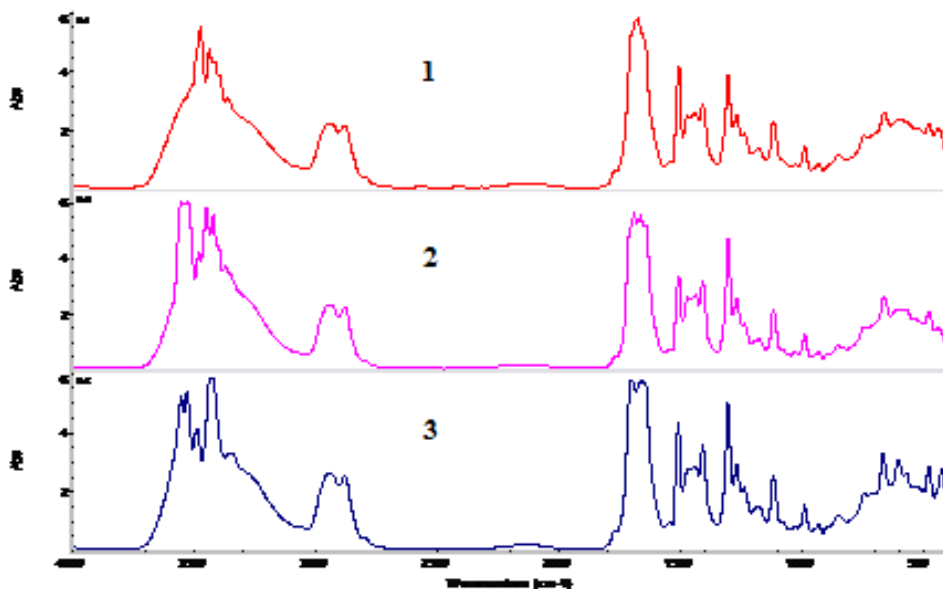


Рисунок 4 – ИК спектры тройных композиций на основе ПИ+1,4мас.% ПАА+1мас.%ПЭГ (1), ПИ+1,4мас.% ПАА+2мас.%ПЭГ (2), ПИ+1,4мас.% ПАА+2,5мас.% ПЭГ (3)

1667,7 см^{-1} (рисунок 3). Это свидетельствует об образовании водородных связей [11–13] в полимерной смеси между амидокислотными группами ПИ с функциональными группами ПАА. Можно также заметить, что в высоко-частотной области, где прописываются валентные колебания, помимо ОН-групп амидокислоты ПИ и остатков H_2O (выделившейся в процессе поликонденсации), полосы валентных колебаний для концевых гидроксильных групп ПЭГ в области 2885,1–2935,1 и 3366,7–3475,5 см^{-1} подвергаются некоторой деформации. И по мере увеличения содержания ПЭГ до 2,5–3 мас.% на спектрах наблюдается деформация характеристической полосы амидокислотных групп при 1639,3–1687,9 см^{-1} (рисунок 4, кривая 2); 1647,1–1699,7 см^{-1} (рисунок 4, кривая 3). Это, возможно, происходит в результате поверхностных явлений [15], проявляющихся у полиэтиленгликоля по отношению к ПИ, так как ПЭГ относится к неионогенным поверхностно-активным веществам [16]. В частности, поверхностно-активные вещества способны изменять молекулярные свойства поверхности раздела и характер межфазных молекулярных взаимодействий [15]. А именно: ориентация адсорбированных молекул наружу полярными группами приводит к гидрофилизации поверхности и сближению ее свойств с водной фазой (присутствующая в данном случае в реакционном растворе ПИ в результате дегидратации H_2O в процессе равновесной поликонденсации). Ориентация наружу углеродными цепями вызывает гидрофобизацию поверхности. В данном случае ПЭГ в результате этих явлений, по-видимому, концентрируется на поверхности раздела фаз, вследствие чего и происходит деформация валентных колебаний характеристических полос на спектрах.

Из образующихся смесей были получены композиционные пленки. Как показал эксперимент, только для оптимальной концентрации компонентов тройной композиции ПИ+1,4мас.%ПАА+1мас.%ПЭГ были получены прозрачные пленки, т. е. термодинамически совместимые композиционные пленки. Для полисмесей с большим содержанием ПЭГ от 2 до 3 мас.% наблюдалось расслоение в композиционном материале (пленка мутнеет), что также свидетельствует об уменьшении совместимости компонентов в композиционном материале и что совпадает с данными ИК-спектроскопии. Расслоение в пленках происходит, по-видимому, вследствие образования агрегативных структур ПЭГ на поверхности ПИ.

Таким образом, нами получены тройные композиции на основе алициклического полиимида, полиэтиленгликоля и полиакриламида с хорошей совместимостью компонентов в материале.

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] Баранов А.О., Котова А.В., Прут Э.В. Влияние характера химической реакции на структуру и свойства смесей при реакционном смешении полимеров // *Успехи химии*. – 1997. – Т. 66, № 10. – С. 972-984.
- [3] Мелешко Т.К. Электропроводящие пленкообразующие композиции на основе смеси полианилина и полиимида // *Высокомолек. соед.* 2009. Сер. А. – Т. 51, № 3. – С. 447-450.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Korobova N.Ye., Sariyeva R.B. Obtaining and investigation of new metal-containing polymer compositions based on acyclic polyimide // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2017. – Vol. 90, N 11. – P. 1833-1839.
- [8] Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Коробова Н.Е., Вертянов Д.В. Медьсодержащие композиции на основе алициклического полиимида для микроэлектроники // *Изв. вузов. Электроника*. – 2017. – № 6. – С. 509-517.
- [9] 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.
- [10] Инновационный патент РК №20266. Полимерная композиция для получения пленки на основе алициклического полиимида и полиакриламида / Жубанов Б.А., Умерзакова М. Б., Кравцова В.Д., Исаков Р.М., Сариева Р.Б.; опубл. 15.12.2014; Б. № 12.
- [11] Гордон А., Форд Р. *Спутник химика*. – М.: Мир, 1976. – С. 202, 208.
- [12] Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. *Комплексно-радикальная полимеризация*. – М.: Мир, 1987. – 256 с.
- [13] Пимментел Дж., Мак-Клеллан О. *Водородная связь*. – М.: Мир, 1964. – 462 с.
- [14] Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А. *Основы химии высокомолекулярных соединений*. – М.: Химия, 1975. – С. 219.
- [15] *Краткая химическая энциклопедия*. – М.: Сов. Энциклопедия, 1965. – Т. 4. – С. 96, 102.
- [16] *Энциклопедия полимеров*. – М.: Сов. Энциклопедия, 1974. – Т. 2. – С. 430; – 1972. – Т. 1. – С. 30.

REFERENCES

- [1] Kravchenko T.P., Ermakov S.N., Kerber M.L., Kosgjagina V.A. Nauchno-tehnicheskie problemy poluchenija kompozicionnyh materialov na osnove konstrukcionnyh termoplastov // *Plasticheskie massy*. 2010. N 10. P. 32-36.
- [2] Baranov A.O., Kotova A.V., Prut Je.V. Vlijanie haraktera himicheskoj reakcii na strukturu i svojstva smesej pri reakcionnom smeshenii polimerov // *Uspehi himii*. 1997. Vol. 66, N 10. P. 972-984.
- [3] Meleshko T.K. Elektroprovodyashchie plenkoobrazuyushchie kompozicii na osnove smesi polianilina i poliimida // *Vysokomol. soed. Ser. A*. 2009. Vol. 51, N 3. P. 447-450.
- [4] Krut'ko Je.T., Prokopchuk N.R. Perspektivnyye puti sozdaniya novykh termostojkih materialov na osnove poliimidov // *Himija i tehnologija organicheskikh veshhestv, materialov i izdelij*. 2013. N 4. P. 145-149.
- [5] Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Bekmagametova K.H., Ahmettaev D.D. *Jelektricheskie svojstva aliciklicheskih poliimidov*. Almaty: Nauchnoe izdanie TOO «Print-S», 2010. 225 p.

- [6] 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.
- [7] Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Korobova N.Ye., Sarieva R.B. Obtaining and investigation of new metal-containing polymer compositions based on acyclic polyimide // Russ. J. Appl. Chem. 2017. Vol. 90, N 11. P. 1833-1839.
- [8] Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Korobova N.E., Vertyanov D.V. Medsoderzhashch kompozitsii na osnove alitsiklicheskogo poliimida dlya mikroelektroniki // Izv. vuzov. Elektronika. 2017. N 6. P. 509-517.
- [9] 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.
- [10] Innovacionnyj patent RK №20266. Polimernaja kompozicija dlja poluchenija plenki na osnove alitsiklicheskogo poliimida i poliakrilamida / Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Iskakov R.M., Sarieva R.B.; opubl. 15.12.2014. B. # 12.
- [11] Gordon A., Ford R. Sputnik himika. M.: Mir, 1976. P. 202,208.
- [12] Kabanov V.A., Zubov V.P., Semchikov Ju.D. Kompleksno-radikal'naja polimerizacija. M.: Mir, 1987. 256 p.
- [13] Pimmentel Dzh., Mak-Klellan O. Vodorodnaja svjaz'. M.: Mir, 1964. 462 p.
- [14] Strepiheev A.A., Derevickaja V.A. Osnovy himii vysokomolekuljarnyh soedinenij. M.: Himija, 1975. P. 219.
- [15] Kratkaja himicheskaja jenciklopedija. M.: Sov. Jenciklopedija, 1965. Vol. 4. P. 96, 102.
- [16] Jenciklopedija polimerov. M.: Sov. Jenciklopedija. 1974. Vol. 2. P. 430; 1972. Vol. 1. P. 30.

Резюме

*М. Б. Өмірзақова, В. Д. Кравцова,
Р. Б. Сариева, Ж. Н. Қайнарбаева*

ПОЛИМЕРЛІК ҚОСПАЛАРЫ БАР АЛИЦИКЛДІ ПОЛИИМИД НЕГІЗІНДЕГІ ҮШТІК КОМПОЗИЦИЯЛАР

Жұмыста полиакриламид кен полиэтиленгликольдің классификациялы қоспаларынан алициклді полиимид негізінде үштік композициялар алу бойынша зерттеулер нәтижелері келтірілген. Олардың алыну ерекшеліктері көрсетілген механикалық араластыру әдісімен полиакриламид пен полиэтиленгликольдің әртүрлі қатынастарда қос полимерлі қоспалар алынды. ИҚ-спектроскопия мәліметтері негізінде енгізілетін компоненттердің оптималды қатынастары (ПАА = 1,4 мен ПЭГ = 1,0 мас.%) табылды.

Түйін сөздер: алициклді полиимид, полиакриламид, полиэтиленгликоль, Н-кешені, үйлесімділік.

Summary

*M. B. Umerzakova, V. D. Kravtsova,
R. B. Sarieva, J. N. Kaynarbayeva*

TRIPLE COMPOSITION ON THE BASIS OF ALICYCLIC POLYIMIDE WITH POLYMERIC ADDITIVES

The paper studies the production of triple compositions based on polycyclic polyimide with plasticizing additives of polyacrylamide and polyethylene glycol. The features received, and it was obtained the double polymer mixture at different initial ratios of polyacrylamide and polyethylene glycol by the method of mechanical mixing. On the basis of data of IR spectroscopy of the studied polismata has been found the optimum ratio of the input components, PAA=1,4 wt.% and PEG=1wt.%. Only for these concentrations of added polymers in a triple composition with polycyclic polyimide were obtained transparent films for mixtures with a high content of PEG from 2 to 3 wt.% stratification in the composite material was observed.

Key words: polycyclic polyimide, polyacrylamide, polyethylene glycol, H-complex, compatibility.