

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»

4 (68)

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2019 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2019

УДК 541.6+678.021.16

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

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

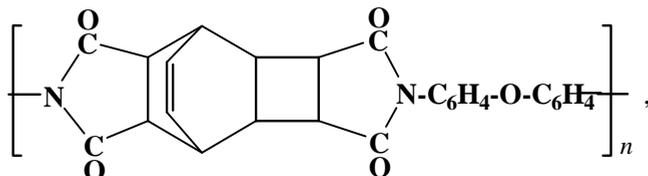
КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА И ПРИРОДНОГО МИНЕРАЛА МОНТМОРИЛЛОНИТА

Аннотация. В обзоре представлены исследования по получению новых термостойких композиционных материалов на основе алициклического полиимида и монтмориллонита, а также, в присутствии пластифицирующих добавок, полиэтилентерефталатом, полиэтиленгликолем, полиакриламидом, обладающих повышенными термическими и прочностными свойствами по сравнению с исходным алициклическим полиимидом.

Ключевые слова: алициклический полиимид, монтмориллонит, композиция, полисмеси.

К настоящему времени перспективным направлением в области модификации высокомолекулярных соединений является создание полимерных композитов с добавками природных минералов таких, как каолин, цеолит и монтмориллонит [1-3].

В работе приведены результаты исследования особенностей получения композиций из алициклического полиимида на основе диангида трициклодецентетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилового эфира:



модифицированного добавками монтмориллонита (ММ).

Исследования проводились в несколько этапов, а именно, в начале определены особенности формирования достаточно простых по составу, двойных, композиций на основе алициклического полиимида с монтмориллонитом [4, 5], затем тройных на основе алициклического полиимида и полимера пластификатора с добавками монтмориллонита. В качестве пластифицирующего полимера, используемого преимущественно для улучшения физико-механических свойств неароматических полиимидов, использовали полиэтилентерефталат, полиэтиленгликоль, полиакриламид [6-10]. Композиции на основе алициклического полиимида с монтмориллонитом получали механическим и реакционным методами смешения. При получении композиций на основе полиимида реакционным смешением изучено каталитическое влияние некоторых форм модифицированного ММ на реакцию поликонденсации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиимид (ПИ) получали одностадийной поликонденсацией диангирида трициклодецентетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифениловым эфиром в N,N'-диметилацетамиде (ДМАА) и N-метил-2-пирролидоне (МП) без катализатора и в присутствии монтмориллонита (1 мас.%), а синтез полиамидокислоты осуществляли при температуре 20°C в соответствии с методиками [11]. Кинетические исследования проводились в ДМАА и МП при концентрации исходных мономеров – 7 мас. %.

Композиции получали введением монтмориллонита в 30 %-ные растворы полиимида в МП; содержание минерала варьировали в интервале 0,1–2 мас. %. Для достижения гомогенности растворы в каждом случае перемешивали в течение часа.

Пленки формировали методом полива растворов полиимида и полиимид-органических композиций на стеклянные поверхности; с целью удаления растворителя пленки предварительно высушивали нагреванием в сушильном шкафу при температуре 90°C в течение 0,5ч, затем проводили дополнительную термообработку постепенным подъемом температур от 140 до 250-300°C в воздушной среде в течение часа, 250°C для композиций с пластифицирующими добавками к ПИ+органическому минералу.

Исходный ММ и (АММ) алкилированный $\{Al_2O_3 \cdot (H_2O)_x \cdot Si(OCH_3)_4\}$ монтмориллониты предоставлены проф. G.W Beal (Nanophase Research Center Texas, San-Marcos, USA). Модифицированная форма алкилированного монтмориллонита (АОММ) получена в соответствии с методикой [12] $\{Al_2O_3 \cdot (H_2O)_x \cdot Si(OCH_3)_4 \dots H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3\}$

Расслоенная пленка, отлитая из раствора композиции сразу после ее получения, обозначена как АОММ₁, пленка, отлитая из раствора ПИ+органического минерала, полученного в условиях равновесной поликонденсации, выдержанного в течение 2-3 дней, обозначена АОММ₂.

Кинетические исследования процесса поликонденсации в присутствии модифицированного монтмориллонита осуществляли методом ИК-спектроскопии по методике [11]. Спектральным методом на спектрофотометре «Nicolet 5700 FT-IR» проводили изучение растворов композиций и полученных из них пленок на основе полиимидов с различными полимерными добавками и природным минералом монтмориллонитом.

Идентификацию исходных веществ определяли рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре «ДРОН 3».

Температуры плавления (T_m) и стеклования (T_g) композиционных пленок определяли методом термического анализа на приборах TGA SDTA «Metler Toledo» и на приборе NETZCH 409 PC/PG при скорости нагрева 4 град.·мин⁻¹.

Механические свойства пленок – прочность на разрыв (σ_b) и относительное удлинение (l), для образцов размером $10 \times 10 \text{ мм}^2$, толщиной 0,45–0,55 мкм изучали на разрывной машине Com-Tem Testing Equipment (USA), ошибка измерений $\pm 1,2\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали, что исходный ММ не растворяется в воде и органических растворителях. Модифицированные формы АММ и АОММ вводятся в полиимид реакционным и механическим методами смешения от 0,1 до 2 мас.%. Увеличение концентрации модифицированных форм монтмориллонита в ПИ приводит к выпадению вводимого компонента из реакционного раствора [13].

Из полимер-неорганических композиционных систем ПИ и АММ были получены пленки. Обнаружено, что на поверхности пленок, полученных механическим смешиванием компонентов с течением времени (5–6 мес.) появляются кристаллические образования наполнителя, происходит так называемое выпотевание низкомолекулярного соединения. При использовании АОММ этого эффекта удастся избежать, что позволило провести кинетические исследования реакции поликонденсации алициклического ПИ с добавками АОММ методом ИКС и оценить влияние минерала на ход образования полиимида. С этой целью изучены особенности протекания реакций ацилирования и циклодегидратации образования ПИ в отсутствие и в присутствии АОММ, определены их кинетические параметры и оценены возможности использования различных форм органоминералов в качестве катализаторов органических реакций для получения наполненных систем. Установлено, что скорость реакции в ДМАА выше, чем в МП, что коррелирует с ранее проведенными фундаментальными исследованиями [11].

Присутствие АОММ не влияет на скорость образования полиамидокислоты. На стадии имидизации (превращение амидокислотных групп в имидные циклы) в присутствии АОММ процесс ускоряется примерно в 2 раза (таблица 1). Это может быть обусловлено тем, что при дегидратации форполимера в присутствии молекул воды при достаточно высоких температурах (100–120°C), по-видимому, происходит гидролиз АОММ с образованием кислотного остатка $[\text{HSiO}_4]^-$ [5] и органического оксисилана $(\text{SiO}_3)(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$.

Это предположение совпадает с литературными данными [1], о том, что в водно-органических средах при выделении воды при аналогичной температуре возможен гидролиз частиц наполнителя до вышеназванного кислотного остатка. И, таким образом, силикат-ион $[\text{HSiO}_4]^-$ инициирует процесс имидизации амидокислотных фрагментов по известному механизму кислотного катализа [11].

Вследствие этих причин, возможно, на поверхности пленки, сформированных сразу после синтеза ПИ с добавками АОММ при термообработке до 200°C, проявляются кристаллические образования.

Таблица 1 – Кинетические параметры реакции имидизации при получении алициклического полиимида в отсутствие (1) и в присутствии АОММ (2), растворитель ДМАА

Т, °С	$K_{им}, n \cdot 10^5, c^{-1}$			
	$i_{728 \pm 2}^{-1} cм^{-1}$		$i_{1772 \pm 2}^{-1} cм^{-1}$	
	1	2	1	2
80	9,11	18,50	0,66	15,60
100	15,50	23,11	12,10	19,00
120	22,12	32,14	14,70	28,00
140	27,30	38,51	23,31	37,40
Е, кДж·моль ⁻¹	55±1	33,4±1	50±1	32,4±1

ИК-спектроскопические исследования полученных композиций показали следующее, а именно, гидратированный ион Si-OH в спектрах АОММ₁ проявляется в области валентных колебаний 3592 см⁻¹, которые не совпадают с валентными колебаниями OH-групп остатков поликислоты 3400–3600 см⁻¹. Предположение о том, что АОММ гидролизуеться до силикат-иона подтверждается отсутствием в спектрах пленки АОММ₁ полосы валентных колебаний Si-O-Alk при 1100–1050 см⁻¹. На основании анализа спектральной картины исследуемой системы и данных по органосиликатным соединениям [1] можно сделать вывод, что аминоорганосилан является достаточным стабильным соединением [14], который равномерно распределяется в исследуемой системе.

Публикации [12] по модификации алкилированного монтмориллонита органометоксисиланом позволили устранить дефекты в композиционных материалах и получить термодинамически совместимые системы на основе алициклического полиимида. Установлено, что присутствие минеральной составляющей способствует повышению устойчивости полимерной композиции в воздушной среде в течение длительного времени. Раствор композиционной смеси в МП в течение года остается прозрачным, вязкость раствора при этом практически, он обладает хорошими пленкообразующими свойствами. С другой стороны, получен положительный результат при хранении раствора полиимида с частицами АОММ (30 % раствор) в течение 2-3 дней, из которого получены прозрачные пленки, имеющие повышенные термические и прочностные свойства по сравнению с исходным ПИ (таблица 2). Продукты гидролиза АОММ с раствором полиимида в течение 2-3 дней образуют гомогенную смесь, по-видимому, за этот период времени в системе устанавливается равновесие между конденсационно выделяющейся Н₂О в процессе синтеза ПИ и комплексно связанной Н₂О, присутствующей в модифицированной форме монтмориллонита.

Полученные результаты согласуются с ИК-спектроскопическими данными. Для пленки (АОММ₂) обнаружена за 2-3 дневной временной период гидратная форма алюмосиликатного комплекса Al₂[Si₂O₅](OH)₄ [15].

Таблица 2 – Некоторые свойства пленок на основе ПИ и различных форм ММ

Характеристики	ПИ (без kt и ММ)	ПИ+АММ, 0,5 мас. %	ПИ+АОММ (2 мас. %)
$T_{н.р.}$ на воздухе, °С	375	375	405
T_{50} – потери 50 % потери массы образца, °С	535	540	565
T_g на воздухе, °С	113	113	172
Прочность на разрыв, σ_b , МПа,	70	88	96
Удлинение, l, %	25	–	17-19

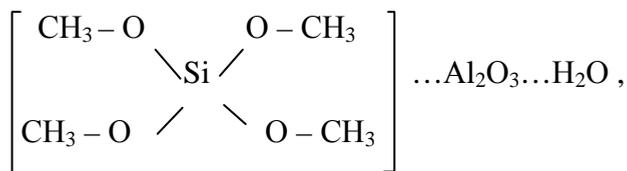
При сравнении спектров ПИ, ПИ+АОММ₁ и ПИ+АОММ₂, в последнем были найдены полосы валентных колебаний Si-O при 520 см^{-1} . Известно [16], что эта полоса поглощения соответствует группам Si-O, которые связаны с ионизированными атомами алюминия в монтмориллоните. По-видимому, в течение этого времени происходит гидратация атомов Al, находящегося в кристаллической решетке ММ, т.е. кроме силикат-иона $[\text{HSiO}_4]^-$ в присутствии воды, выделившейся в процессе имидизации, образуется гидратная форма алюмосиликатного комплекса $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$, которая присутствует в процессе хранения в растворе ПИ и стабилизирует композит в целом.

Калориметрическое изучение пленок ПИ+АОММ₁ и ПИ+АОММ₂ показало, что в случае несовместимости компонентов (ПИ+АОММ₁) наблюдается 2 скачка теплоемкости, свидетельствующий об отсутствии единой температуры стеклования (T_g), которая является критерием оценки их совместимости [17, 18].

Для пленки на основе композиции ПИ+АОММ₂ наблюдается плавный ход кривой теплоемкости от температуры, без резких переломов с единой температурой стеклования $T_g=172\text{ }^\circ\text{C}$. Полученные результаты не противоречат литературным данным, где частицы кремния в композите повышают температуру стеклования на $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ [5, 19]. Единая температура стеклования (T_g), возможно, обусловлена тем, что в данном случае алюмосиликатный комплекс не распался, а образовалась его гидратная форма $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$, стабилизирующий композит.

Таким образом, получены композиции на основе алициклического полиимида с разными формами монтмориллонита и показано, что их термическая устойчивость на $30\text{--}40\text{ }^\circ\text{C}$ выше по сравнению с исходным полиимидом, прочностные свойства новых систем также превышают аналогичные значения алициклического ПИ.

На основании анализов, проведенных методами ИК, ДСК, РФ и теории [20], структуру модифицированного монтмориллонита АММ можно представить следующим образом:



который является химическим соединением с ковалентными связями.

АОММ представляет собой комплекс, образующийся по атомам кремния с кислородом 3-аминопропил-3-метоксисилана. Известно, что в оксидах кремния (когда кремний проявляет четырехвалентность) в реакциях присоединения с кислородсодержащими веществами, кремний может проявлять координационное число 5 [19].

Комплекс, образовавшийся в АОММ, подтверждается методом ДСК. На кривой изменения теплоемкости от температуры АММ наблюдается один скачок с $T_g = 260^\circ\text{C}$, характер которого соответствует кристаллическому состоянию вещества и указывает на наличие одной фазы в АММ, где метильные группы с оксидом кремния связаны непосредственно, тогда как на кривых теплоемкости АОММ проявляются два скачка. Подобное изменение кривых ДСК в АОММ свидетельствует о существовании двух фаз с температурами стеклования $T_{g1}=260^\circ\text{C}$ и $T_{g2}=320^\circ\text{C}$. Первый скачок теплоемкости соответствует АММ, где проявляется ковалентная связь в веществе. Второй скачок отвечает наличию комплекса между атомом Si основной молекулы АММ с кислородом органометоксисилана, в этом случае проявляется координационная связь [21].

В работах [4-7] показано, что в ИК-спектрах АОММ, помимо основных характеристических полос АММ, появляются дополнительно полосы при $1633, 1570, 1486 \text{ см}^{-1}$, что можно отнести к аминным группам в монтмориллоните (лит. данные $\delta \text{NH } 1650 - 1450 \text{ см}^{-1}$), полосы 1385 и 1336 см^{-1} , по видимому относятся к остаткам первичных спиртов после очистки АОММ (лит. данные $1650 - 1450 \text{ см}^{-1}$). В спектрах АОММ происходит изменение полосы 1050 см^{-1} (соответствующие Si-O-R, где R – алкильная группа АММ), эта полоса становится шире и прописывается в виде дублета 1105 и 1039 см^{-1} . Эти изменения в спектральной картине АОММ₂ подтверждает наличие комплекса в АОММ по атомам кремния и кислорода.

Рентгенофазовым анализом подтверждается регулярность кристаллической структуры АММ. Рентгеновские лучи рассеиваются от образцов ММ и АММ когерентно, а от образца АОММ некогерентно, т.е. образец АОММ имеет нерегулярную структуру и содержит как аморфные, так и кристаллические участки вещества.

Исследование термической устойчивости описанных форм монтмориллонита показало, что до 400°C в АММ и АОММ разлагаются их органические составляющие, для ММ до 100°C выделяется влага. Оксид кремния разлагается при температурах выше 1000°C , поэтому на термограммах, снятых до 600°C , это зафиксировать не удалось.

Для предотвращения коагуляции частиц АОММ при получении пленок из композиции ПИ с этим соединением при реакционном смешении в качестве пептизатора (совместителя) был добавлен ПЭТФ в количестве 1 мас. %. Эти исследования проведены, опираясь на сведения [22, 23], о том, что полиэтилентерефталат и SiO_2 (ПЭТФ/ SiO_2) образуют наноккомпозиты, причем SiO_2 в количестве 2–5 мас. % хорошо диспергируется в полимере. Из растворов полученной композиции получены прозрачные пленки, однако их недостатком было появление хрупкости после высыхания. В исследованиях [24] определено, что при получении композиционных материалов на основе полиимида с АОММ и ПЭТФ хрупкий композит можно использовать в качестве препрега и восстановить целостность пленки в реакционном смешении полиимида при соотношении ПИ:препрег=80:20 мас. %, что позволило получить пленки с высокими термическими и прочностными свойствами [25].

В работе получены композиции на основе алициклического полиимида, монтмориллонита и полиэтиленгликоля. Показано, что модификация алициклических полиимидов полиэтиленгликолем [26] приводит к существенному улучшению его физико-механических свойств. Представляло интерес получить такие же полимерные смеси, но модифицированные монтмориллонитом. В процессе исследований установлены некоторые особенности получения таких композиций, в частности, необходимо вначале получить смесь ПЭГ (ММ 2000) с АММ (5-10% растворы в ДМАА и МП), при соотношениях АММ:ПЭГ=1,5;3,5;6,6;8,2 мас. % относительно полиимида, которые затем добавлялись в 30 % растворы полиимида. Из растворов получали пленки толщиной 40–50 мкм и определяли их основные термические и прочностные свойства. На рисунке 2 представлены диаграммы ТГА и ДСК пленки на основе тройной композиции на основе полиимида, АММ и ПЭГ.

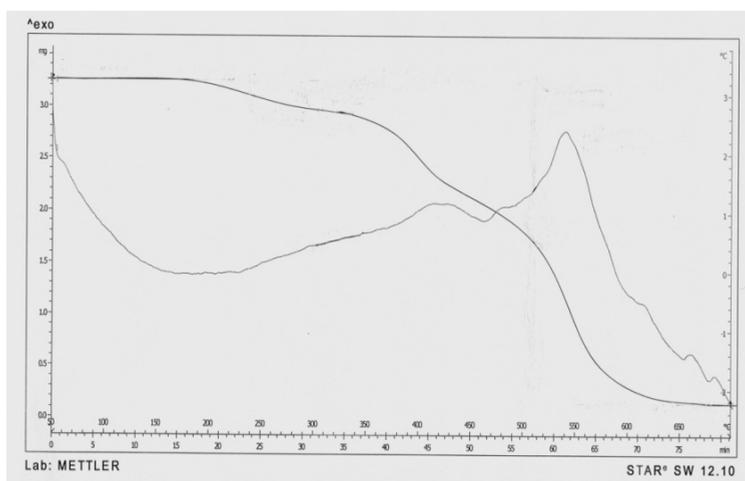


Рисунок 2 – ТГА и ДСК диаграммы пленки из тройной композиции ПИ+3 мас. % АММ + 6 мас. % ПЭГ

Калориметрические исследования композиционной пленки показали наличие 2 скачков теплоемкости на диаграмме ДСК. Первый соответствует температуре стеклования ($T_g=315^{\circ}\text{C}$) частично сшитого по функциональным группам с ПЭГ алициклического полиимида. Полифункциональные полимеры могут вступать в макромолекулярные реакции и образовывать сшитые структуры [27], в частности, для ПЭГ подобные процессы происходят при температурах $> 100^{\circ}\text{C}$ [28]. Второй скачок $T=510^{\circ}\text{C}$ связан с протекающими деструктивными процессами в композиционном материале на основе ПИ с добавками АММ в присутствии пластификатора.

В работе из ТГА анализа определены основные термические значения исследуемых систем. Установлено, что все композиции на основе ПИ, АММ и ПЭГ характеризуются более высокой термической устойчивостью по сравнению с исходным ПИ (таблица 3 см. по температуре начала разложения пленки).

Таблица 3 – Термические и физико-механические свойства композиционных пленок на основе ПИ, АММ и ПЭГ

Соотношение компонентов, мас. %	$T_{g,}^{\circ}\text{C}$	$T, ^{\circ}\text{C}$ 50 % потери массы образца	$T_{н.р.}^{\circ}\text{C}$	$\sigma_p,$ МПа	$l,$ %
ПИ+1,5АММ+6ПЭГ	320	550	390	130	23
ПИ+3АММ+6ПЭГ	299	564	419	150	19
ПИ+5,5АММ+8,2ПЭГ	282	572	430	168	18
Исходный ПИ	114	535	380	71	30

Для этой системы нам удалось максимально ввести частицы природного монтмориллонита до 5,5 мас.%, причем доступным и технологически перспективным методом механическим смешиванием, не нарушая совместимость компонентов в композиционном материале. В результате Получены тройные композиции на основе алициклического ПИ, АММ и ПЭГ с улучшенными относительно полиимида термическими и физико-механическими свойствами.

Аналогичные исследования проведены по композициям на основе алициклического полиимида, органомодифицированного монтмориллонита (АОММ) и полиакриламида [29]. Для этих композиций установлено, что более высокими термическими и прочностными характеристиками обладают пленки на основе ПИ+1мас.%АОММ+0,65мас.%ПАА, температура начала разложения относительно исходного полиимида повышается на 30-40 $^{\circ}\text{C}$, прочность на разрыв увеличивается в 2,5 раза.

Таким образом, в данном обзоре рассмотрены особенности получения новых композиционных материалов на основе алициклического полиимида и природного минерала монтмориллонита, а также в присутствии пластифицирующих добавок полиэтилентерефталатом, полиэтиленгликолем, полиакриламидом, обладающие повышенными термическими и прочностными свойствами по сравнению с исходным алициклическим полиимидом.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Трофимов А.Е., Степанов И.С., Теньковец А.В. Новый подход к синтезу органических нанокompозитов // Журн. прикл. химии. – 2007. – Т. 80, № 4. – С. 627-631.
- [2] Соколова Ю.А., Шубанов С.М., Кадырин Л.Б., Калугина Е.В. Полимерные нанокompозиты. Структура. Свойства // Пласт. Массы. – 2009. – № 3. – С. 18-23.
- [3] Чвалун С.Н. Полимерные нанокompозиты // Природа. – 2000. – № 7. – С. 1-13.
- [4] Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б. и др. Некоторые особенности получения композиций на основе алициклического полиимида и монтмориллонита // Хим. журн. Казахстана. – 2010. – № 2. – С. 55-60.
- [5] Сариева Р.Б., Исаков Р.М., Умерзакова М.Б. и др. Композиционные пленки на основе алициклического полиимида и природного минерала монтмориллонита // Журн. прикл. химии. – 2011. – Т. 84, вып. 9. – С. 1542-1546.
- [6] Сариева Р.Б. Получение композиционных пленок на основе алициклического полиимида с добавками модифицированного монтмориллонита // Хим. журн. Казахстана. – 2010. – № 2. – С. 124-133.
- [7] Умерзакова М.Б., Кравцова В., Исаков Р., Сариева Р.Б. Термические свойства тройных композиций на основе алициклического полиимида, природного минерала монтмориллонита и полиэтиленгликоля // Хим. журн. Казахстана. – 2016. – № 4. – С. 160-166.
- [8] Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Исаков Р.М., Сариева Р.Б., Кайнарбаева Ж.Н. Некоторые особенности получения тройных композиций на основе алициклического полиимида и природного минерала монтмориллонита // Хим. журн. Казахстана. – 2017. – № 1. – С. 248-253.
- [9] Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д. и др. Получение пленок на основе тройной композиции из алициклического полиимида, природного минерала монтмориллонита и полиакриламида // Хим. журн. Казахстана. – 2015. – № 4. – С. 164-171.
- [10] Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Исаков Р.М., Сариева Р.Б. Некоторые свойства пленок на основе тройной композиции из алициклического полиимида, природного минерала монтмориллонита и полиакриламида // Хим. журн. Казахстана. – 2016. – № 2. – С. 154-161.
- [11] Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Алмабеков О.А., Бекмагамбетова К.Х. Галогенсодержащие полиимиды. – Алматы: Эверо, 2004. – 217 с.
- [12] Huang Yi, Cu Yi. New polyimide – silica organic – inorganic hybrids // J. Appl. Polym. Sci. – 2003. – Vol. 88, N 9. – P. 2010-2014.
- [13] Сариева Р.Б., Исаков Р.М., Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Жубанов Б.А. Некоторые аспекты получения композиционных пленок на основе алициклического полиимида и природного минерала монтмориллонита // Изв. НАН РК. – 2010. – № 5. – С. 37-42.
- [14] Каррер П. Курс органической химии. – Л.: Госиздат, 1960. – 1216 с.
- [15] Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
- [16] Баталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. – Алма-Ата: Наука, 1986. – 168 с.
- [17] Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. – М.: Мир, 1983. – В 2 частях. – 382 с., 479 с.
- [18] Бернштейн А.В., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. – Л.: Химия, 1990. – 358 с.
- [19] Патент РК№ 20325. Полимерная композиция на основе алициклического полиимида и монтмориллонита для получения пленки / Жубанов Б.А., Исаков Р.М., Сариева Р.Б., Абилова М.Б.; опубл. 17.11.2008.
- [20] Реми Г. Курс неорганической химии. – М.: Мир, 1972. – Т. 1. – 465 с.
- [21] Сариева Р.Б. Получение композиционных пленок на основе алициклического полиимида с добавками модифицированного монтмориллонита // Хим. журн. Казахстана. – 2010. – № 2. – С. 124-133.
- [22] Lin Wentao, Tian Xinyon. Preparation and characterization of PET/Silica nanocomposites // J. Polym. Sci. – 2004. – Vol. 94, N 2. – P. 1229-1232.

- [23] Wu T., Ke L. The absorption and thermal behaviours of PET – SiO₂ nanocomposite films // *J. Polym. Degrad. and Stab.* – 2006. – Vol. 91, N 9. – P. 2205-2212.
- [24] Светличный В.М., Кудрявцев В.В. Полиимиды и создание современных конструкционных материалов // *Высокомолек. соед.* – 2003. – Т. 45 Б, № 6. – С. 984-1036.
- [25] Сариева Р.Б. Восстановление композиционной пленки на основе алициклического полиимиды // *Изв. Казах.* – 2010. – № 2(27). – С. 86-89.
- [26] Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Iskakov R.M., Sariyeva R.B. Polymeric composite based on Alicyclic Polyimide and Poly(Ethylene Glycol) // *Rus. J. of Appl. Chem.* – 2013. – Vol. 86, N 10. – P. 1605-1609.
- [27] Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1975. – С. 219.
- [28] Краткая химическая энциклопедия. – М.: Сов. Энциклопедия, 1965. – Т. 4. – С. 96; 102.
- [29] Инновационный патент РК №29742 Тройная полимерная композиция для получения полиимидных пленочных материалов./Жубанов Б. А., Уmerzakova М. Б., Кравцова В. Д., Искаков Р. М., Сариева Р.Б.; опубл. 15.04.2014 г.

REFERENCES

- [1] Trofimov A.E., Stepanov I.S., Tenkovets A.V. New approach to synthesis of organo-inorganic nanocomposites // *Zhurn. Prikl. chemistry.* 2007. Vol. 80, N 4. P. 627-631.
- [2] Sokolova Yu.A., Shubanov S.M., Kadyrin L.B., Kalugina E.V. Polymeric nanocomposites. Structure. Properties // *Layer. Masses.* 2009. N 3. P. 18-23.
- [3] Chvalun S.N. Polymeric nanocomposites // *Nature.* 2000. N 7. P. 1-13.
- [4] Zhubanov B.A., Kravtsova V. D., Umerzakova M.B., etc. Some features of receiving compositions on the basis of alicyclic polyimide and montmorillonite // *Chemical журн. Kazakhstan.* 2010. N 2. P. 55-60.
- [5] Sariyeva R.B., Iskakov R.M., Umerzakova M.B., etc. Composite films on the basis of alicyclic polyimide and natural mineral of montmorillonite // *Zhurn. Prikl. chemistry.* 2011. Vol. 84, issue 9. P. 1542-1546.
- [6] Sariyeva R.B. Receiving composite films on the basis of alicyclic polyimide with additives of the modified montmorillonite // *Chemical journal Kazakhstan.* 2010. N 2. P. 124-133.
- [7] Umerzakova M.B., Kravtsova V., Iskakov R., Sariyeva R.B. Thermal properties of threefold compositions on the basis of alicyclic polyimide, natural mineral of montmorillonite and polyethyleneglycol // *Chemical journal Kazakhstan.* 2016. N 4. P. 160-166.
- [8] Umerzakova M.B., Kravtsova V. D., Iskakov R.M., Sariyeva R.B., Kaynarbayeva Zh.N. Some features of receiving threefold compositions on the basis of alicyclic polyimide and natural mineral of montmorillonite // *Chemical journal Kazakhstan.* 2017. N 1. P. 248-253.
- [9] Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravtsova V. D., etc. Receiving films on the basis of threefold composition from alicyclic polyimide, natural mineral of montmorillonite and polyacrylamide // *Chemical journal Kazakhstan.* 2015. N 4. P. 164-171.
- [10] Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravtsova V. D., Iskakov R.M., Sariyeva R.B. Some properties of films on the basis of threefold composition from alicyclic polyimide, natural mineral of montmorillonite and polyacrylamide // *Chemical journal Kazakhstan.* 2016. N 2. P. 154-161.
- [11] Zhubanov B.A., Kravtsova V. D., Almagambetov O.A., Bekmagambetova of K.H. Galogen-soderzhashchiye polyimide. *Almaty: Evero,* 2004. 217 p.
- [12] Huang Yi, Cu Yi. New polyimide – silica organic – inorganic hybrids // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. Vol. 88, N 9. P. 2010-2014.
- [13] Sariyeva R.B., Iskakov R.M., Kravtsova V. D., Umerzakova M.B., Zhubanov B.A. Some aspects of receiving composite films on the basis of alicyclic polyimide and natural mineral of montmorillonite // *News of NAN RK.* 2010. N 5. P. 37-42.
- [14] Karrer P. *Course of organic chemistry.* L.: State publishing house, 1960. 1216 p.
- [15] Gordon A., Ford R. *Sputnik of the chemist.* M.: World, 1976. 541 p.

- [16] Batalova Sh.B. Physical and chemical bases of receiving and use of catalysts and adsorbents from bentonites. Alma-Ata: Science, 1986. 168 p.
- [17] Rabek Ya. Experimental methods in chemistry of polymers. M.: World, 1983. In 2 parts. 382 p.; 479 p.
- [18] Bernstein A.V., Yegorov V.M. Differential scanning calorimetry in the physical chemistry of polymers. L.: Chemistry, 1990. 358 p.
- [19] Patent RK No. 20325. Polymer composition based on alicyclic polyimide and montmorillonite for obtaining film / Zhubanov B.A., Iskakov R.M., Sariyev R.B., Abilov M.B.; publ. 17.11.2008.
- [20] Remi G. Course of inorganic chemistry. M.: World, 1972. Vol. 1. 465 p.
- [21] Sariyeva P.B. Preparation of alicyclic polyimide-based composite films with modified montmorillonite // Chem. журн. Kazakhstan. 2010. N 2. P. 124-133.
- [22] Lin Wentao, Tian Xinyon. Preparation and characterization of PET/Silica nanocomposites // J. Polym. Sci. 2004. Vol. 94, N 2. P. 1229-1232.
- [23] Wu T., Ke L. The absorbent and thermal behaviours of PET – SiO₂ nanocomposite films // J. Polym. Degrad. and Stab. 2006. Vol. 91, N 9. P. 2205-2212.
- [24] Luminous V.M., Kudryavtsev V.V. Polyimides and creation of modern structural materials // Highmolek. compound. 2003. Vol. 45 B, N 6. P. 984-1036.
- [25] Sariyeva P.B. Reduction of Alicyclic Polyimide // Isv Composite Film Kakhak. 2010. N 2(27). P. 86-89.
- [26] Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Iskakov R.M., Sariyeva R.B. Polymeric composite based on Alicyclic Polyimide and Poly(Ethylene Glycol) // Rus. J. of Appl. Chem. 2013. Vol. 86, N 10. P. 1605-1609.
- [27] Strepikheev A. And, Derevitskaya V. A. Fundamentals of chemistry of high-molecular connections. M.: Chemia.1975. P. 219.
- [28] Brief chemical encyclopedia. M.: Sov. Encyclopedia 1965. Vol. 4. P. 96.; 102.
- [29] Innovative Patent No. 29742 Triple Polymer Composition for the Production of Polyimide Film Materials / Zhubanov B. A., Mormzakov M. B., Krutsov V. D., Iskakov R. M., Sariyev R.B.; publ. 15.04.2014.

Резюме

М. Б. Әмірзақова, В. Д. Кравцова, Р. Б. Сариева, Р. М. Ыскаков

АЛИЦИКЛДІ ПОЛИАМИД ПЕН ТАБИҒИ МИНЕРАЛДЫ МОНТМОРИЛЛОНИТ НЕГІЗІНДЕГІ ҚОСЫЛЫСТАР

Авторлық шолу жұмысында алициклді полиамид пен монтмориллит негізінде жаңа ыстыққа төзімді құрылымдық материалдарды өндіру бойынша зерттеулерді ұсынады.

Түйін сөздер: алициклдық полиимид монтмориллонит құрылым полиқосылыстар.

Summary

M. B. Umerzakova, V. D. Kravtsova, R. B. Sariyeva, R. M. Iskakov

COMPOSITIONS BASED ON ALICYCLIC POLYIMIDE AND NATURAL MINERAL MONTMORILLONITE

This review of the author's works presents research on the production of new heat-resistant composite materials based on alicyclic polyimide and montmorillonite.

Key words: alicyclic polyimide, montmorillonite, composition, polymer blend.