

ISSN 2710-1185 (Online)

ISSN 1813-1107 (Print)

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»

3 (75)

ИЮЛЬ – СЕНТЯБРЬ 2021 г.

ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА

ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2021

Журналдың бас редакторы

Бас директор
Д. Е. Фишер, х.ғ.к.

Редакция кеңесінің мүшелері:

Ө.Ж. Жүсіпбеков, проф., т.ғ.д., ҚР ҰҒА корр.-мүшесі (Қазақстан Республикасы);
Б.Н. Абсадыков, проф., т.ғ.д., ҚР ҰҒА корр.-мүшесі (Қазақстан Республикасы);
А.Р. Хохлов, проф., ф.-м.ғ.д., РҒА акад. (Ресей); **М.П. Егоров**, проф., х.ғ.д., РҒА акад. (Ресей); **В.С. Солдатов**, проф., х.ғ.д., ҰҒА (Беларусь); **М.Ж. Жұрынов**, проф., х.ғ.д., ҚР ҰҒА академигі (Қазақстан Республикасы); **И.К. Бейсембетов**, проф., э.ғ.д., ҚР ҰҒА академигі (Қазақстан Республикасы); **Қ.Ж. Пірәлиев**, проф., х.ғ.д., ҚР ҰҒА академигі (Қазақстан Республикасы); **Д.Х. Халиков**, проф., х.ғ.д., ТРҒА академигі (Тәжікстан Республикасы); **В.М. Дембицкий**, проф., х.ғ.д., РЖҒА акад. (Ресей); **Л.А. Каюкова**, проф., х.ғ.д. (Қазақстан Республикасы); **В.К. Ю**, проф., х.ғ.д. (Қазақстан Республикасы); **Е.Ф. Панарин**, проф., х.ғ.д., РҒА корр.-мүшесі (Ресей); **Э.Б. Зейналов**, проф., х.ғ.д., Әзірбайжан ҰҒА корр.-мүшесі (Әзірбайжан); **Брахим Елоуди**, PhD, проф., х.ғ.д., Де Ла Рошель университеті (Франция Республикасы); **Х. Темель**, проф., Дикле университеті (Түркия Республикасы); **Б.С. Закиров**, проф., х.ғ.д., Өзбекстан Республикасы ҒА (Өзбекстан Республикасы); **Г.А. Мун**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан Республикасы); **К.Б. Ержанов**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан Республикасы); **Б.Т. Өтелбаев**, х.ғ.д., проф. (Қазақстан Республикасы); **А.Е. Малмакова**, PhD докторы (Қазақстан Республикасы); **К.Д. Мустафинов** (бас ғылыми хатшысы).

«Қазақстанның химия журналы»

ISSN 2710-1185 (Online); ISSN 1813-1107 (Print)

Құрылтайшы: Еңбек Қызыл Ту орденді Ө.Б. Бектұров атындағы
Химия ғылымдары институты

Тіркеу: Қазақстан Республикасының Мәдениет, ақпарат және қоғамдық келісім
министрлігінде № 3995-Ж 2003 жылғы 25-маусымдағы

2003 жылы құрылған. Жылына 4 рет шығады.

Редакцияның мекен-жайы: 050010 (A26F3Y1), Қазақстан Республикасы, Алматы қ.,
Ш. Уалханов көшесі, 106. тел. 8 (727) 291-24-64, 8 (727) 291-59-31.
ics_rk@mail.ru

© АҚ «Ө.Б. Бектұров атындағы
Химия ғылымдары институты», 2021

«Қазпошта» АҚ-ның газет-журналдар каталогында немесе оның қосымшаларында
жазылу индексі **75241**.

Главный редактор

Генеральный директор

Д. Е. Фишер, к.х.н.

Редакционная коллегия:

У.Ж. Джусипбеков, проф., д.т.н., член-корр. НАН РК (Республика Казахстан);
Б.Н. Абсадыков, проф., д.т.н., член-корр. НАН РК (Республика Казахстан);
А.Р. Хохлов, проф., д.ф.-м.н., академик РАН (Россия); **М.П. Егоров**, проф., д.х.н., академик РАН (Россия); **В.С. Солдатов**, проф., д.х.н., академик НАН Беларуси (Беларусь);
М.Ж. Журинов, проф., д.х.н., академик НАН РК (Республика Казахстан);
И.К. Бейсембетов, проф., д.э.н., академик НАН РК (Республика Казахстан);
К.Д. Пралиев, проф., д.х.н., академик НАН РК (Республика Казахстан); **Д.Х. Халиков**, проф., д.х.н., академик АН Республики Таджикистан (Таджикистан); **В.М. Дембицкий**, проф., д.х.н., академик РАЕН (Россия); **Л.А. Каюкова**, проф., д.х.н. (Республика Казахстан); **В.К. Ю**, проф., д.х.н. (Республика Казахстан); **Е.Ф. Панарин**, проф., д.х.н., член-корр. РАН (Россия); **Э.Б. Зейналов**, проф., д.х.н., член-корр. НАН Азербайджана (Азербайджан); **Брахим Елоуди**, проф., д.х.н., Ph.D, Университет Де Ла Рошель (Французская Республика); **Х. Темель**, проф., Университет Дикле (Турецкая Республика); **Б.С. Закиров**, проф., д.х.н., (Республика Узбекистан); **Г.А. Мун**, проф., д.х.н. (Республика Казахстан); **К.Б. Ержанов**, проф., д.х.н. (Республика Казахстан); **Б.Т. Утельбаев**, проф., д.х.н. (Республика Казахстан); **А. Е. Малмакова**, доктор Ph.D, **А.Е. Малмакова**, доктор Ph.D (Республика Казахстан); **К.Д. Мустафинов** (отв. секретарь).

«Химический журнал Казахстана».

ISSN 2710-1185 (Online); ISSN 1813-1107 (Print)

Учредитель: Ордена Трудового Красного Знамени Институт химических наук им. А.Б. Бектурова.

Регистрация: Министерство культуры, информации и общественного согласия Республики Казахстан № 3995-Ж от 25 июня 2003 г.

Основан в 2003 г. Выходит 4 раза в год.

Адрес редакции: 050010 (A26F3Y1), г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106,
тел. 8 (727) 291-24-64, 8 (727) 291-59-31.
ics_rk@mail.ru

© АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», 2021

Подписной индекс **75241** в Каталоге газет и журналов АО «Казпочта» или в дополнении к нему.

Editor in Chief

General director

D.E. Fisher, Candidate of Chemical Sciences

Editorial board:

U.Zh. Dzhusipbekov, Prof., Doctor of Technical Sciences, Corr. Member of NAS RK (Republic of Kazakhstan); **B.N. Absadykov**, Prof., Doctor of Technical Sciences, Corr. Member of NAS RK (Republic of Kazakhstan); **A.R. Khokhlov**, Prof., Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Academician of RAS (Russia), **M.P. Egorov**, Prof., Doctor of Chemical Sciences, Academician of RAS (Russia), **V.S. Soldatov**, Prof., Doctor of Chemical Sciences, Academician of NAS of Belarus (Belarus); **M.Zh. Zhurinov**, Prof., Doctor of Chemical Sciences, Academician of NAS RK (Republic of Kazakhstan); **I.K. Beisembetov**, Prof., Doctor of Economic Sciences, Academician of NAS RK (Republic of Kazakhstan); **K.D. Praliyev**, Prof., Doctor of Chemical Sciences, Academician of NAS RK (Republic of Kazakhstan); **D.Kh. Khalikov**, Prof., Doctor of Chemical Sciences, Academician of ASRT (Tajikistan); **V.M. Dembitsky**, Prof., Doctor of Chemical Sciences, Academician of the RANS; **L.A. Kayukova**, Prof., Doctor of Chemical Sciences (Republic of Kazakhstan); **V.K. Yu**, Prof., Doctor of Chemical Sciences (Republic of Kazakhstan); **E.F. Panarin**, Prof., Doctor of Chemical Sciences, Corr. Member of RAS (Russia); **E.B. Zeynalov**, Prof., Doctor of Chemical Sciences, Corr. Member of NAS of Azerbaijan (Azerbaijan); **Brahim Elouadi**, PhD, Prof., De La Rochelle University (French Republic); **H. Temel**, Prof., Dicle University (Republic of Turkey); **B.S. Zakirov**, Prof., Doctor of Chemical Sciences (Republic of Uzbekistan); **G.A. Moon**, Prof., Doctor of Chemical Sciences (Republic of Kazakhstan); **K.B. Erzhanov**, Prof., Doctor of Chemical Sciences (Republic of Kazakhstan); **B.T. Utelbaev**, Prof., Doctor of Chemical Sciences (Republic of Kazakhstan); **A.E. Malmakova**, Doctor PhD (Republic of Kazakhstan); **K.D. Mustafinov** (executive secretary).

«Chemical Journal of Kazakhstan»

ISSN 2710-1185 (Online);

ISSN 1813-1107 (Print)

Founder: Order of the Red Banner of Labor Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov.

Registration: Ministry of Culture, Information and Public Accord of the Republic of Kazakhstan No. 3995-Ж dated June 25, 2003 year.

«Chemical Journal of Kazakhstan» was founded in 2003 year, publishes four issues in a year.

Address of the Editorial board: 050010 (A26F3Y1), Republic of Kazakhstan, Almaty, Sh. Ualikhanov str., 106, A.B. Bekturov Institute of chemical sciences awarded by the Order of Red Banner of Labor, Fax: 8(727)291-24-64.
ics_rk@mail.ru

© JSC «Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov», 2021.

УДК 541.6+678.021.16

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ РАЗЛИЧНЫМИ ДОБАВКАМИ
АРИЛАЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОПОЛИИМИДЫ И
КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПЛЕНКИ НА ИХ ОСНОВЕ****М.Б. Умерзакова*, Р.Б. Сариева, В.Д. Кравцова***АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан
E-mail: umerzak@mail.ru*

Резюме: Приведен краткий обзор проведенных авторами данного сообщения исследований по созданию ариналициклических сополиимидов на основе алициклического диангирида, ароматических диангидридов бензофенон- и дифенилоксидтетракарбонной кислот с 4,4'-диаминодифенилоксидом при различных соотношениях алициклического и ароматического диангидридов, а также различных композиций на основе данных сополимеров с низко- или другими высокомолекулярными соединениями, способствующими повышению характеристик полимерной матрицы. Из растворов полученных полимерных смесей сформованы композиционные пленки, изучены их свойства. Отмечено, что при оптимальном соотношении компонентов пленки обладают улучшенными термическими, прочностными свойствами и др., превышающими аналогичные свойства исходного ариналициклического сополимера, при этом эластичность имеет допустимые для подобного материала значения. Лучшими характеристиками обладают композиционные пленки, сформованные из тройной композиции сополиимид-полиэтиленгликоль-алкилированный монтмориллонит. Металлсодержащие композиционные пленки наряду с более высокой термической устойчивостью по сравнению с немодифицированным сополиимидом обладают стойкостью к воздействию агрессивных реагентов, меньшими значениями удельного объемного и поверхностного сопротивлений, более высокими значениями вязкости, а также различной окраской в зависимости от природы соли. Введением в раствор сополиимида кремнийсодержащего соединения получены новые полимерные системы, из которых можно формировать пористые пленки.

Ключевые слова: ариналициклический сополиимид, модификатор, полимерная смесь, композиционная пленка, термостойкость, прочность на разрыв, эластичность.

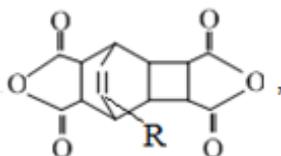
Citation: Umerzakova M.B., Sariyeva R.B., Kravtsova V.D. Modified with various additives arylalicyclic copolyimides and composite films based on their basis. *Chem. J. Kaz.*, 2021, 3(75), 19–35. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2021-1/2710-1185.36>

1. Введение

В настоящее время при создании современных термостойких имид-содержащих полимерных композиций наиболее широко применяются ароматические полиимиды (ПИ), обладающие широким спектром практически полезных свойств [1]. При этом немаловажную роль вносит возможность получения изделий сложной конфигурации методом прессования в пресс-формах, в результате этого значительно снижаются затраты на механическую обработку получаемых изделий. Однако в ряде случаев ароматические полиимиды не устраивают потребителей из-за недостаточно высоких показателей химической и гидролитической устойчивости, стабильности при длительном хранении и некоторых других, по которым они уступают карбоцепным полимерам, что ограничивает переработку данных полиимидов. Поэтому с целью улучшения их эксплуатационных характеристик проводятся работы по модификации полиимидов и материалов на их основе [2-7].

В последние годы модификация полимеров стала самостоятельным и интенсивно развивающимся направлением, позволяющим конструировать новые материалы. При этом наряду с расширением ассортимента и повышением качества изделий из полимерных материалов одновременно решаются задачи увеличения их работоспособности. К приоритетным направлениям в этой области относится создание новых полимерных систем и композиций на основе как близких по структуре компонентов, так и систем этих полимеров с другими соединениями, иногда с прямо противоположными свойствами.

Известно, что одним из эффективных путей модификации полигетероциклов является синтез сополимеров. В этот процесс наряду с хорошо известными и наиболее изученными ароматическими мономерами все более успешно вовлекаются алифатические [8,9], кардовые [10-12], адамантан-содержащие [5,13-15], что позволяет получать полигетероциклы с новыми свойствами, расширяющими области применения создаваемых на их основе материалов и изделий. Проведенными авторами настоящего сообщения исследованиями показано, что полимерные композиции с высоким уровнем технических характеристик могут быть получены в результате применения ПИ, алициклического строения, получаемых в АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» на основе различных диаминов и диангидридов трициклодецететракарбоновых кислот [16-18]:



где R: H (АБ), F (АФБ), Cl (АХБ), CH₃ (АТ) и др.

Таблица 1 – Механические свойства пленок из сополиимидов и исходных полиимидов, полученных одностадийной поликонденсацией в ДМАА [24]

Полимеры на основе	Прочность на разрыв, МПа	Удлинение, %
АФБ+БЗФ	170	38–40
АБ+БЗФ	165	36–38
АБ+ДФО	170	35–37
АТ+БЗФ	140	34–36
АФБ	170	32–34
АБ	160	28–32
АТ	120	30–35
БЗФ	150	32–37
ДФО	155	40–45

толщиной 45 ± 5 мкм. Для пленок ≈ 25 прочность на разрыв и удлинение составляют 125–130 МПа и 25–40 %, толщиной 12–15 мкм соответственно 90–100 МПа и 32–34 %.

Из анализа приведенных данных следует, что при уменьшении толщины пленочные образцы сохраняют достаточно высокие механические свойства.

Второй способ формирования сополиимидных систем заключался в смешивании готовых растворов полиимидов на основе алициклических диангидридов с полиамидокислотами на основе БЗФ или ДФО и 4,4'-ОДА. Алициклические ПИ представляли собой растворы концентрацией 25 % в ДМАА, полиамидокислоты из БЗФ и ОДА – 20 % в этом же растворителе. Количество ПАК_{БЗФ} или ПАК_{ДФО} в пересчете на сухое вещество варьировалось от 1 до 15 мас. %. О качестве получаемых композиций судили по значениям $\eta_{пр}$ 0.5% раствора СПИ и механическим свойствам пленок. Некоторые свойства пленок из разных смесей ПИ_{АФБ} и ПАК_{БЗФ} приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Свойства пленок, полученных из композиций ПИ_{АФБ} с различным содержанием ПАК_{БЗФ} [24]

ПАК _{БЗФ} , мас. %	$\eta_{пр}$, 0.5% раствора, H ₂ SO ₄ , 25 °С	Прочность на разрыв, МПа	Удлинение, %
0	1.60	150	32–37
1	1.64	160	38–40
2	1.70	165	39–41
3	1.74	165	40–42
5	1.80	170	40–42
7	1.70	170	38–40
10	1.62	155	32–34
15	1.63	155	30–32

Приведенные в таблице данные по вязкости пленок, измеренных в H_2SO_4 , обусловлены тем, что после завершения стадии термообработки образцы из сополиимидов не растворяются в амидных растворителях, но они растворимы в концентрированной серной кислоте. В большей мере это относится к сополиимидам на основе алициклического диангидрида с БЗФ, что может быть обусловлено вероятностью образования сшитых структур, поскольку считается, что полиимиды на основе этого диангидрида более всего склонным к их образованию при высоких температурах [25].

Пленки из СПИ с ДФО также характеризуются более высоким значением прочности (175–180 МПа) и удлинения (до 45 %) в сравнении с исходным ПИ_{ДФО}. Для обоих видов СПИ с более высокими прочностными характеристиками и значениями вязкости пленки были получены из полимерных смесей с добавками 5 мас. % ПАК_{БЗФ} или ПАК_{ДФО}.

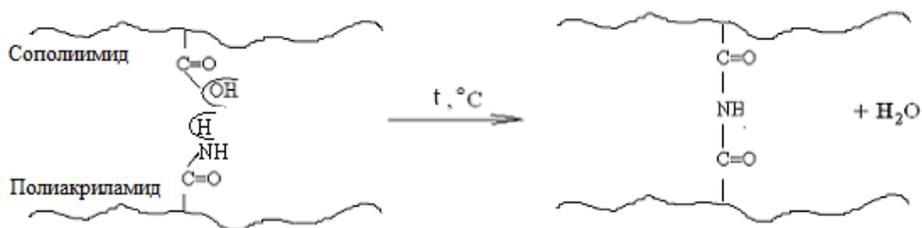
Была определена термическая устойчивость полученных СПИ. Выявлено, что сополиимиды характеризуются более высокими значениями температуры разложения по сравнению с исходным алициклическим полиимидом, но они ниже, чем у исходных ароматических полиимидов [22,24].

В связи с тем, что модификация алициклического полиимида введением в их структуру ароматических диангидридов к желаемому улучшению термических свойств композиционных материалов на основе арилалициклических сополиимидов не привел, был использован другой путь модификации полимеров: введение в данный сополиимид низко- или других высокомолекулярных соединений, способствующих повышению характеристик полимерной матрицы. Исходя из этого, были изучены особенности получения новых композиций на основе арилалициклических сополиимидов с полиэтиленгликолем (ПЭГ), полиакриламидом (ПАА), монтмориллонитом, кремнийсодержащими соединениями, солями металлов и свойства материалов на основе полученных композиций.

Выбор в качестве модификаторов сополиимидов неионогенных поверхностно-активных веществ ПЭГ и ПАА связан с тем, что использование в качестве модификаторов небольших количеств поверхностно активных и полифункциональных полимеров приводит к проявлению в композиции их пластифицирующего действия, в частности изменению эластичных свойств. Кроме того, как показано нашими исследованиями [19,26], амидные (ПАА), полиоксипропиленовые блоки и конечные гидроксильные группы (ПЭГ) этих добавок, могут образовывать Н-комплексы с оставшимися в алициклическом полиимиде незащелоченными в имидный цикл амидокислотными группами. Благодаря этому, в композиционной смеси проявляется совместимость компонентов, определяющая в последствии прочностные свойства конечного материала.

Получение композиционной смеси полимеров обычно осуществляют двумя способами: методами реакционного или механического смешения компонентов. Выбор одного из данных способов смешения связан с природой модификатора. Добавление ПАА и ПЭГ в процессе реакции сополи-

конденсации приводит к образованию пространственных полимеров, предотвращающему получение пленок. Поэтому данные высокомолекулярные соединения в исходный сополиимид (матрицу) вводят тогда, когда реакция сополиконденсации уже завершена, и содержание амидокислотных групп в нем не превышает ~10–15%, что осуществимо при механическом смешении полученных сополимеров с ПАА и ПЭГ, при котором макромолекулярные реакции между полифункциональными полимерами практически исключены [27,28]. Для этого получены растворы различных концентраций полиакриламида в метилпирролидоне, которые обеспечивают при смешении растворов модификаторов с конечным реакционным раствором сополиимида-1 (АБ:ДФО = 90:10 моль%) и сополиимида-2 (85:15 моль%), содержащими остаточные полиамидокислотные группы, и последующей термообработке пленки на основе композиций СПИ+ПЭГ/СПИ+ПАА образование частичных сшивок по функциональным группам. В случае полиакриламида предположено образование следующей пространственной структуры [27]:



Композиционные пленки СПИ+ПАА с различным содержанием компонентов проявили прочностные свойства (прочность на разрыв, $\sigma_{рз.}$, 155–178 МПа) превышающие аналогичные значения исходных сополимеров сополиимид-1/сополиимид-2 (150/162 МПа). Выявлено увеличение прочности материала с ростом содержания полиакриламида в полимерной смеси сополиимид-1/сополиимид-2 + ПАА, обусловленного ростом частичных сшивок в композиционных пленках, подвергнутых термообработке. Однако эластичность композиционных пленок (относительное удлинение l) несколько уменьшается, но находится в пределах допустимого для такого рода композиционных материалов. Лучшими термическими (416°C) и прочностными характеристиками (176 и 178 МПа) обладают пленки, полученные при следующих соотношениях полимеров: сополиимид-1 + 3 мас% ПАА и сополиимид-2 + 2 мас% ПАА [27]. Аналогичные результаты получены при исследовании композиционных пленок СПИ+ПЭГ [26]. В данном случае при увеличении содержания ПЭГ в смеси с СПИ1/СПИ2 от 0,5 до 0,75 мас.% наблюдается увеличение значений термических свойств в сравнении с таковыми сополимеров до 414–417°C и прочности на разрыв до 160–181 МПа, увеличение концентрации ПЭГ до 2 мас.% в смеси приводит к некоторому снижению этих значений. Оптимальное содержание ПЭГ

составляет 0.75 мас.%, при котором пленки обладают улучшенными термическими и прочностными свойствами, превышающими аналогичные свойства исходного сополимера на основе АБ, ДФО и ДАДФО.

В последние десятилетия большое внимание исследователей уделяется различным композиционным материалам, полученным путем введения частиц монтмориллонита в полимерные матрицы. Одной из основных задач при этом является совместимость наполнителя с полимером.

При проведении работ по получению композиций исследуемых сополиимидов нами экспериментально установлено, что исходный монтмориллонит, а также его алкилированная форма не растворяются в органических растворителях, в том числе N-метилпирролидоне, и не проявляют совместимость к арилаллициклическому сополимеру (СПИ1, СПИ2). Ранее [28] для улучшения совместимости в композициях, полученных на основе алициклического ПИ и алкилированного монтмориллонита методом реакционного смешения, наполнитель использовали в модифицированной 3-аминопропил-3-метоксисиланом форме, который способствовал сохранению частиц глины в реакционном растворе в процессе поликонденсации с образованием полиимида.

Как показано в [29], для создания условий для совместимости минерала с матрицей, в частности проникновения (интеркалирование) макромолекул в пространства между силикатными слоями глины, его предварительно модифицируют, используя поверхностно-активные вещества (ПАВ). Они позволяют сблизить природу наполнителя с полимерной средой, улучшить смачивание частиц наполнителя и распределение их в полимере [30]. Выше отмечено, что неионогенное поверхностно-активное соединение ПЭГ в качестве модифицирующей добавки к сополиимидной матрице проявляет хорошую совместимость в композиционном материале на их основе.

Поэтому проведены исследования по созданию композиционных материалов на основе тройной композиции СПИ+АММ+ПЭГ [21,31]. На первом этапе этих исследований были разработаны двойные композиции АММ+ПЭГ. В результате этих экспериментов выявлено, что в присутствии ПЭГ алкилированный монтмориллонит переведен в растворенное состояние, что обусловлено протеканием следующих взаимодействий между данными компонентами: ПЭГ, являющийся поверхностно активным веществом, адсорбируется посредством полярных центров на внутренней и внешней поверхности слоистого силиката, формируя органофильные слои, тем самым способствуя растворению монтмориллонита и, в конечном итоге, его совместимости с полимером [21]. Далее разработанные двойные композиции ПЭГ+АММ были добавлены в раствор СПИ1/СПИ2 (43% раствор в МП), при пересчете на 100 мас% СПИ соотношение которых в полученных тройных композициях составляют: ПЭГ:АММ = 7:7; 7:3.5; 7:2; 7:1.4 мас% (СПИ1) и ПЭГ:АММ = 2–3:0.2–1мас% (СПИ2). Из растворов тройных композиций были сформованные композиционные пленки и изучены их свойства. Показано, что они характеризуются улучшенными на 4–25°C

термическими и на 5–31 МПа прочностными свойствами по сравнению с исходными сополиимидами, при этом эластичность материала имеет практически приемлемые значения. Лучшими показателями данных свойств обладают пленки, сформованные из растворов композиций СПИ1+7АММ+7ПЭГ/СПИ2+1АММ+2ПЭГ: термические 430/417°C и механические 168/150 МПа, соответственно [31]. Повышение термической устойчивости пленок из данной тройной композиции, по-видимому, можно объяснить не только протекающей при воздействии температуры на образец сшивкой по амидокислотным группам сополиимидов с концевыми гидроксильными группами ПЭГ, но и введением в полимер частиц монтмориллонита, приводящих к улучшению механических свойств и, температуры начала разложения [31].

Как известно [32,33], к числу наполнителей, применяющихся для создания композиций с тепло-, электропроводящими, магнитными и другими свойствами относятся металлы, их соединения – соли, оксиды, сульфиды, металлические волокна и др. В настоящем сообщении приведены результаты исследований по созданию новых пленкообразующих металлосодержащих полимерных композиций на основе сополиимидов ариналициклического строения, синтезируемых из диангидридов трициклодецен-, дифенилоксид-, бензофенонтетракабоновой кислот и диаминодифенилоксида в присутствии солей кобальта, никеля, железа, меди, и изучения их основных свойств. Эти работы были начаты как с целью установления закономерностей получения новых полимерных композиций, так и создания материалов для получения микроэлектронных устройств с усовершенствованным способом формирования на их поверхности диэлектрических или электропроводящих слоев, разработки регулируемого процесса металлизации и образования на поверхности пленок слоев металла с более высокой адгезией к органической поверхности. Разработанные ранее металлизированные алициклические полиимиды характеризуются недостаточно высокой адгезией металлического слоя к поверхности полимерной матрицы. Это сдерживает применение таких материалов в микроэлектронике при получении интегральных схем, солнечных батарей и других изделий.

Проведены исследования по разработке новых полимерных металлосодержащих композиций из сополиимидов ариналициклического строения СПИ_{ДФО} и СПИ_{БЗФ}. Металлосодержащие композиции получали поликонденсационным методом при проведении синтеза сополиимидов в МП и ДМАА в присутствии FeCl₃, CoCl₂ и NiCl₂. Установлено, что с более высокими значениями приведенной вязкости (1.56 дл/г) СПИ_{ДФО} образуется в растворе МП в присутствии 2.0 мас. % хлорида железа и соотношении АБ:ДФО = 90:10 мас. %. Продолжительность процесса при этом сокращается на 1.5 ч в сравнении с процессом в отсутствие FeCl₃. Соли кобальта и никеля оказывают менее выраженное каталитическое влияние. Найдено, что по влиянию на процесс образования сополиимида используемые соли металлов можно расположить в следующий ряд: FeCl₃ > CoCl₂ ≈ NiCl₂. Аналогичные

результаты получены и для СПИ_{БЗФ}, максимальное значение приведенной вязкости которого в присутствии соли железа достигает 1.32 дл/г.

Были изучены физико-механические и электрические свойства металлсодержащих сополимеров. Прочность пленок на разрыв толщиной 40 ± 5 мкм, сформированных из СПИ_{ДФО}, составляет 130–140 МПа, удлинение 18–22 %. Из электрических параметров металлсодержащих полиимидов в большей степени меняется значение диэлектрической проницаемости. Для металлсодержащих сополимеров она равна 6.0–7.2. Тангенс угла диэлектрических потерь для пленок составляет 0.008–0.010 (при частоте 1 кГц), среднее значение пробивного напряжения равно 130–150 кВ/мм. Значения удельного объемного и поверхностного сопротивлений составляют $2.6 \cdot 10^{13}$ Ом·см и $0.5 \cdot 10^{12}$ Ом соответственно, т.е. они характеризуются меньшими значениями удельного объемного и поверхностного сопротивлений в сравнении с исходными сополимерами. Также установлено, что в результате модификации синтезированных сополиимидов солями железа, кобальта, никеля получены новые полимерные композиции с термической устойчивостью, не уступающей исходным сополиимидам, а также различной окраской в зависимости от природы соли [22,34].

Проведены исследования по выяснению возможности применения модифицированных алициклических полиимидных пленок для изготовления интегральных схем методом магнетронного напыления. Эта часть исследований проводилась совместно с Московским институтом электронных технологий (г. Зеленоград, Москва). При проведении работ установлено, что арилалициклические сополиимиды, после обработки хромпиком подвергаются короблению в меньшей степени в сравнении с полиимидом алициклического строения, сохраняя при этом первоначальные размеры без смещения реперных точек. Это свидетельствует о повышении устойчивости арилалициклических СПИ-пленок к воздействию сильного агрессивного реагента. Также установлено, что после обработки хромпиком напыленный слой металла (металлический рисунок) имеет более высокую адгезию к поверхности СПИ-пленки, чем к пленке из алициклического полиимида [22].

В последнее время растет интерес к пористым полимерным материалам. Это в первую очередь связано с возможностью их применения во многих отраслях промышленности, для решения целого ряда научных и практических задач. Несмотря на то, что такие объекты разрабатываются давно, исследования по созданию новых пористых материалов с комплексом специальных свойств и поиску областей их применения активно проводятся и в настоящее время. Среди большого количества получаемых и исследуемых пористых систем, содержащих поры от нано- до макроскопических величин, полимерные пленки являются наиболее перспективными материалами. Они находят широкое применение благодаря высоким физико-механическим свойствам и малой толщине по сравнению с пористыми системами из неорганических веществ. Для получения пористых пленок

используют различные полимеры, в частности полиолефины, полиамиды, полиуретаны, полиэтилентерефталат, поликарбонат, полиимиды и другие.

При разработке пористых композиционных материалов на основе арилатициклических сополимидов в качестве модифицирующей добавки было использовано кремнийсодержащее соединение полидиметилсилоксан (ПДМС) в количестве 1–5 мас.% от массы полимера. Проведенными исследованиями по изучению топографии поверхности образцов полученных пленок СПИ_{БЗФ} (АБ:БЗФ = 80:20) и СПИ_{БЗФ} с 5 мас.% ПДМС методом АСМ установлено, что количество пор и их размеры в сравнении с СПИ_{БЗФ} (рисунок 1) увеличились [23]. На размер пор и их расположение, как известно, оказывает также влияние природа растворителя. Найдено, что при получении сополиимида в ДМАА образуется пористая пленка с большим количеством пор, а в МП – формируется структура с их более редким расположением. Поры в полиимидной пленке могут быть заполнены каким-либо другим полимером, органическим или неорганическим соединениями, что, может привести к получению новых материалов с отличными от исходных свойствами. Так, на рисунке 2 приведены АСМ снимки поверхности пористой СПИ-пленки, обработанной раствором полианилина. Из данного рисунка следует, что поверхность пленки на участках с тонкими слоями полианилина (на рисунке они выделены ограничительными линиями) практически ровная, на других участках видны образования полианилина (ПАНи) большей толщины (до 300–400 нм) [23]. Такая пленка проявляет электропроводящие свойства [35].

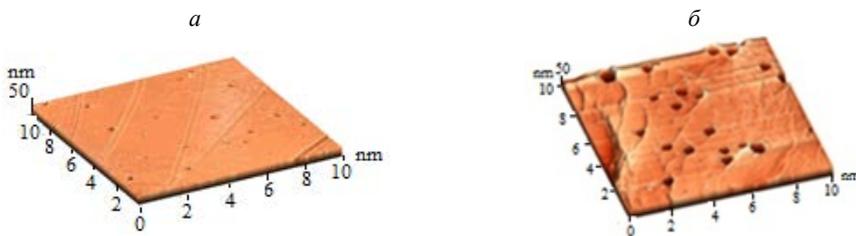


Рисунок 1 – АСМ изображения участков поверхности пленок СПИ_{БЗФ} (а) и СПИ_{БЗФ} с 5 мас.% ПДМС.

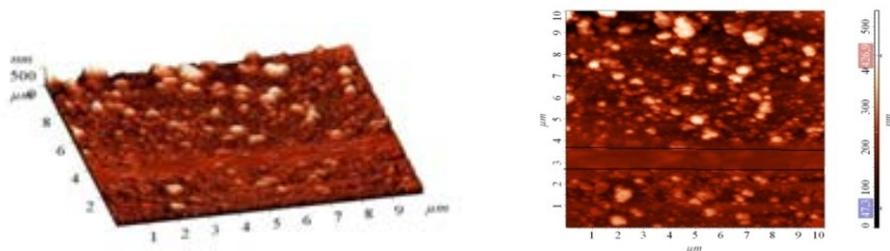


Рисунок 2 – АСМ изображения участков поверхности композиционной пленки ПИ:ПАНи.

Исследование физико-механических свойств модифицированных ПДМС сополиимидов показало, что они становятся более прочными и эластичными по сравнению с СПИ, не содержащими модификатор. Например, прочность на разрыв и удлинение пленок СПИ (АБ:БЗФ = 80:20) с 5 мас.% полидиметилсилоксана, составляют 170 МПа и 45% соответственно, в то время как для пленок из немодифицированного сополимера эти значения определены на уровне 150 МПа и 32–34% [23]. Изучением термических свойств композиционных пленок с ПМДС выявлено, что введение в сополиимид кремнийорганического соединения в количестве до 5 мас.% не приводит к снижению его термической устойчивости: температуры начала разложения на воздухе нового композиционного материала составляют 370–380 °С.

3. Заключение

В результате проведения исследований по разработке композиций арилалициклических сополиимидов с различными добавками (полиэтиленгликоль, полиакриламид, алкилированный монтмориллонит, полидиметилсилоксан, соли металлов) созданы новые композиционные пленки на их основе. Показано, что при оптимальном соотношении компонентов пленки обладают улучшенными термическими, прочностными свойствами и др., превышающими аналогичные свойства исходного арилалициклического сополимера, при этом эластичность имеет допустимые для подобного материала значения. Лучшими характеристиками обладают композиционные пленки, сформованные из тройной композиции СПИ+ПЭГ+АММ, которую получают введением в полимерную матрицу модифицированного полиэтиленгликолем алкилированного монтмориллонита. Каждая из составляющих вводимой в сополиимид двойной полимерной смеси способствует улучшению как механических, так и термических свойств материала. Металлсодержащие композиционные пленки наряду с более высокой термической устойчивостью по сравнению с немодифицированным СПИ обладают стойкостью к воздействию агрессивных реагентов, меньшими значениями удельного объемного и поверхностного сопротивлений, более высокими значениями вязкости, а также различной окраской в зависимости от природы соли. Введение в исходный сополиимид кремнийсодержащего соединения позволило получить новые полимерные системы, из которых можно формировать пористые пленки. В свою очередь, их поры могут быть заполнены другими соединениями, что, может привести к получению новых материалов с отличными от исходных полимеров свойствами. Также найдено, что модифицированный полидиметилсилоксаном сополиимид не приводит к изменению его термической устойчивости.

Статья оформлена по материалу в рамках научной конференции «Тонкий органический синтез-2021», посвященной 80-летию академика НАН РК Пралиева К.Д.

Финансирование: Работа выполнена в Институте химических наук им. А.Б. Бектурова по программе целевого финансирования научных исследований на 2021-2023 годы, осуществляемого Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан, по проектам BR10965255.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов между авторами, требующего раскрытия в данной статье.

Information about authors:

Umerzakova M.B. – Dr. of Chemical Sciences, Professor, chief scientific employee; e-mail: umerzak@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9392-4637>

Sarieva R.B. – Cand. of Chemical Sciences, Senior Researcher; e-mail: sarieva.rahima@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1566-4611>

[Kravtsova V.D.] – Dr. of Chemical Sciences, assistant professor; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0234-6729>

Литература

1. Михайлин Ю.А. Термостойкие полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, **2006**, 624 с.
2. Васнев В.А., Виноградова С.В. Новые направления в поликонденсации. *Высокомолек. соед.*, **2000**, 42Б, 3, 565-572.
3. Мартыненко А.А. Синтез и свойства полиимидов с силоксановыми блоками в основной цепи. Автореф. дисс. канд. хим. наук. СПб., **2001**, 22 с.
4. Русакова О.Ю. Влияние термообработки полиимидов с гидроксильными группами на их структуру и свойства. Автореф. дисс. канд. хим. наук. М., **2012**, 22 с.
5. Батуашвили М.Р. Формирование микроструктуры цепи при синтезе сополиимидов высокотемпературной поликонденсацией в расплаве бензойной кислоты. Автореф. дисс. канд. хим. наук. М., **2015**, 24 с.
6. Krutko E.T. Prospective Procuction ways of new heat-resisting materials based on Polyimides. *Вестник Волгоградск. Гос. ун-та. Сер. 10. Инновац. деят.*, **2014**, 3(12), 35-39.
7. Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р., Глоба А.И. Химическая модификация полипиромеллитимида. *Полимерные материалы и технологии*, **2017**, 3, 1, 33-46.
8. Бузин П.В. Синтез линейных и сверхразветвленных полиимидов на основе мономеров АВ и АВ₂ типа. Автореф. дисс. канд. хим. наук. М., **2005**, 24 с.
9. Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. Перспективные пути создания новых термостойких материалов на основе полиимидов. *Труды Белорус. гос. технол. ун-та. Сер. Химия и технол. орг. веществ, материалов и изделий*, **2013**, 4, 145-149. doi:<http://dx.doi.org/10.15688/jvolsu10.2014.3.4>.
10. Кориков А.П., Выгодский Я.С., Ямпольский Ю.П. Транспортные свойства кардовых полиимидов: гомо- и сополимеров. *Высокомолек. соед.*, **2001**, 43, 6, 1025-1034.
11. Сапожников Д.А., Выгодский Я.С. Успехи в области поликонденсации и конденсационных полимеров. *Высокомолек. соед.*, **2015**, 57 Б, 1, 231-248.
12. Семенов С.Л., Сапожников Д.А., Ерин Д.Ю., Забегаева О.Н., Куштаккина И.А., Нищев К.Н., Выгодский Я.С., Дианов Е.М. Высокотемпературное полиимидное покрытие для волоконных световодов. *Квантовая электроника*, **2015**, 45, 4, 330-332.
13. Novakov I.A., Orlinson B.S., Zaikov G.E., Zaikov V.G. Chemical Modification of aromatic polyimides by adamantane-containing diamines and properties of resulted polymers. *J. Balkan Tribological Association*, **2002**, 8, 2, 116-131.

14. Новаков И.А., Орлинсон Б.С. Полимеры на основе производных адамантана: синтез, свойства, направление практического использования. *Высокомолек. соед.*, **2005**, 47 С, 7, 1302-1331.
15. Потаенкова Е.А. Синтез и исследование свойств полиимидов и сополиимидов на основе [(2-амино)- или (2-аминометил)бицикло[2.2.1]гепт-3-ил]анилинов. Автореф. дисс. канд. хим. наук. Волгоград, **2010**, 22 с.
16. Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Алмабеков О.А., Бекмагамбетова К.Х. Галогенсодержащие полиимиды. Алматы: Эверо, **2004**, 220 с.
17. Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Мухамедова Р.Ф., Бекмагамбетова К.Х., Ахметтаев Д.Д. Новые алициклические полиимиды. *Наука и техника Казахстана*, **2003**, 1, 52-59.
18. Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Коробова Н.Е., Сариева Р.Б., Сейфуллин Б.Е. Технология производства полимерного лака для изготовления термостойких электроизоляционных материалов. *Хим. журн. Каз.*, **2017**, 2, 60-74.
19. Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kratsova V.D., Iskakov R.M., Sarieva R.B. Polymeric composites based on alicyclic polyimide and Poly(ethylene glycol). *Russ. J. Appl. Chem.*, **2013**, 86, 10, 1605-1609. doi: <https://doi.org/10.1134/S1070427213100212>
20. Kravtsova V., Umerzakova M., Iskakov R., Korobova N. Electrical properties of fluoro-containing alicyclic polyimides. *J. Chem. and Chem. Eng.*, **2015**, 9, 1, 31-37.
21. Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Сариева Р.Б. Композиции на основе алициклического сополиимиды и алкилированного монтмориллонита. *Хим. журн. Каз.*, **2020**, 2, 198-206.
22. 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**, 90, 11, 1833-1839. doi: <https://doi.org/10.1134/S1070427217110167>
23. Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Исаков Р.М., Сариева Р.Б. Получение и исследование пористых полиимидных пленок алициклической и ариалициклической структуры. *Фундаментальные исследования*, **2017**, 7, 39-43.
24. Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Сариева Р.Б. Модифицированные алициклические полиимиды. Алматы, **2019**, 222 с.
25. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, **1983**, 132 с.
26. Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sarieva R.B., Kainarbayeva Zh.N. Composite materials based on arylalicyclic copolyimide with additives of polyethylene glycol. *Chem. J. Kaz.*, **2018**, 2, 165-171.
27. Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sarieva R.B. Composites based on alicyclic polyimide and polyacrylamide. *Russ. J. Appl. Chem.*, **2020**, 93, 11, 1674-1679. doi: <https://doi.org/10.1134/S1070427220110075>
28. Sarieva R.B., Iskakov R.M., Umerzakova M.B., Bатырбеков Е.О., Zhubanov B.A. Composite films based on an alicyclic polyimide and a natural mineral montmorillonite. *Russ. J. Appl. Chem.*, **2011**, 84, 9, 1591-1595. doi: <https://doi.org/10.1134/S1070427211090229>
29. Герасин В.А., Бахов Ф.Н., Мерекалова Н.Д., Королев Ю.М., Зубова Т.Л., Антипов Е.М. Влияние структуры слоя модификатора на совместимость полимеров с модифицированным монтмориллонитом. *Инженерно-физический журнал*, **2005**, 78, 5, 50-55.
30. Ширяева Е.А., Веролайн Н.В., Кареева В.М., Ворончихина Л.И. Роль поверхностно-активных веществ в получении композиционного материала. *Современные наукоемкие технологии*, **2005**, 4, 65-66. URL: <http://www.top-technologies.ru/ru/article/view?id=22709> (дата обращения 01.04.2021).
31. Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Сариева Р.Б. Изучение свойств композиций на основе сополиимидов с добавками алкилированного монтмориллонита. *Хим. журн. Каз.* **2020**, 3, 107-115.
32. Yudin V.E., Bugrov A.N., Didenko A.L. Composite softmultiblock (segmented) aliphatic poly(ester imide) with zirconia nanoparticles: Synthesis, mechanical properties, and pervaporation behavior. *Polym. Sci.*, **2014**, 56B, 6, 576-583. doi: <https://doi.org/10.1134/S1560090414060165>.

33. Krutko E. T., Procopchuk N. R. Prospective production ways of new heat-resisting materials based on polyimide. Progress in polymer, composite and Monomer chemistry and physics. *Several steps ahead of the Institute for Engineering of Polymer Materials and Dyes* (Ed. Zaikov G.E., Ktodzinska E., Stoyanov O.V.). Torun, Poland, **2014**, 143-149.

34. Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Сариева Р.Б. Арилатициклические сополиимиды и металлосодержащие композиции на их основе. *Хим. журн. Каз.*, **2019**, 1, 102-112.

35. Zhubanov B.A., Matnishyan A.A., Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Iskakov R.M. Composites Based on Doped Polyaniline and Polyimide with Tricyclodecene Structures in the Backbone. *Rus. J. of Appl. Chem.*, **2011**, 84, 11, 1931-1935.

Abstract

MODIFIED WITH VARIOUS ADDITIVES ARYLALYCLIC COPOLYIMIDES AND COMPOSITE FILMS BASED ON THEIR BASIS

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

«Institute of chemical sciences named after A.B. Bekturov» JSC, Almaty, Kazakhstan

E-mail: umerzak@mail.ru

A brief review of the conducted research by the authors of this report on the development of arylalicyclic copolyimides based on alicyclic dianhydride, aromatic dianhydrides of benzophenone- and diphenyloxidetetra-carboxylic acids with 4,4'-diaminodiphenyl oxide at various ratios of alicyclic and aromatic dianhydrides, as well as various compositions based on these copolymers with low- or other high-molecular compounds that enhance the characteristics of the polymer matrix. Composite films were formed from solutions of the obtained polymer mixtures, and their properties were studied. It was noted that at optimal ratio of components, the films have improved thermal and strength properties, etc., exceeding the analogous properties of the initial arylalicyclic copolymer, while the elasticity has acceptable values for such material. The best characteristics had the composite films formed from a ternary composition of copolyimide-polyethylene glycol-alkylated montmorillonite. Metal-containing composite films, along with higher thermal stability compared to unmodified copolyimide, were resistant to aggressive reagents, lower values of specific volume and surface resistance, higher viscosity values, and different colors depending on the nature of the salt. By introducing a silicon-containing compound into the copolyimide solution, the new polymer systems have been obtained, and the porous films could be formed.

Key words: arylalicyclic copolyimide, modifier, polymer mixture, composite film, heat resistance, tensile strength, elasticity

References

1. Mikhayilin Yu.A. Termostoykie polimery i polimernye materialy. [Heat-resistant polymers and polymer materials]. St.Petersburg: Professiya Publ., **2006**, 624 p. (in Russ.).
2. Vasnev V.A., Binogradova S.V. New directions in polycondensation. *Vysokomolek. soed. Polym. Sci.*, **2000**, 42B, 3, 565-572. (in Russ.).
3. Martynenkov A.A. Sintez i svoystva poliimidov s siloksanovymi blokami v osnovnoy tsepi. Avtoref.diss. kand. khim. nauk. [Synthesis and properties of polyimides with siloxane blocks in the main chain. Authoref.diss.cand.chem.sci]. St.Petersburg, **2001**, 22 p. (in Russ.).
4. Rusakova O.Yu. Vliyanie termoobrabotki poliimidov c gidroksilnymi gruppami na ikh strukturu i svoystva. Avtoref. diss. kand. khim. nauk. [Effect of heat treatment of polyimides with

hydroxyl groups on their structure and properties. Authoref.diss.cand.chem.sci]. Moscow, **2012**, 22 p. (in Russ.).

5. Batuashvili M.R. Formirovanie mikrostruktury tsepi pri sinteze sopoliimidov vysokotemperaturnoyi polikondensatsieyi v rasplave benzoynoyi kisloty. Avtoref.diss. kand. khim. nauk. [Formation of the chain microstructure during the synthesis of copolyimides by high-temperature polycondensation in a benzoic acid melt. Authoref.diss.cand.chem.sci]. Moscow, **2015**, 24 p. (in Russ.).

6. Krutko E.T. Prospective Procuction ways of new heat-resisting materials based on Polyimides. Vestnik Volgogradsk. Gos. Univers. Ser. 10. Innovats. deyatel. *Bulletin of Volgograd University. Series 10. Innovation*, **2014**, 3(12), 35-39.

7. Krutko E.T., Prokopchuk N.R., Globa A.I. Chemical modification of polypyromellitimide. Polimernye materialy i tekhnologii. *Polymer materials and technologies*, **2017**, 3, 1, 33-46. (in Russ.).

8. Buzin P.V. Sintez lineynykh i sverkhrazvetvlennykh poliimidov na osnove monomerov AB i AB2 tipa. Avtoref. diss. kand. khim. nauk. [Synthesis of linear and hyperbranched polyimides based on AB and AB2 monomers. Authoref.diss.cand.chem.sci]. Moscow, **2005**, 24 p. (in Russ.).

9. Krut'ko E.T., Prokopchuk N.R. Promising ways of creating new heat-resistant materials based on polyimides. *Proc. Belarusian State Technol. University. Ser. Chemistry and technol. org. substances, materials and products*, **2013**, 4, 145-149. doi: <http://dx.doi.org/10.15688/jvolsu10.2014.3.4>. (in Russ.).

10. Korikov A.P., Vygodskiy Ya.S., Yampolskiy Yu.P. Transport properties of carded polyimides: homo- and copolymers. *Vysokomolek. soed. Polym. Sci.*, **2001**, 43, 6, 1025-1034. (in Russ.).

11. Sapozhnikov D.A., Vygodskiy Ya.S. Advances in Polycondensation and Condensation Polymers. *Vysokomolek. soed. Polym. Sci.*, **2015**, 57B, 1, 231-248. (in Russ.).

12. Semenov S.L., Sapozhnikov D.A., Erin D.Yu., Zabegaeva O.N., Kushtavkina I.A., Nishzhev K.N., Vygodskiy Ya.S., Dianov E.M. High temperature polyimide coating for optical fibers. *Kvantovaya elektronika. Quantum electronics*, **2015**, 45, 4, 330-332. (in Russ.).

13. Novakov I.A., Orlinson B.S., Zaikov G.E., Zaikov V.G. Chemical Modification of aromatic polyimides by adamantane-containing diamines and properties of resulted polymers. *J. Balkan Tribological Association*, **2002**, 8, 2, 116-131.

14. Novakov I.A., Orlinson B.S. Polymers based on adamantane derivatives: synthesis, properties, direction of practical use. *Vysokomolek. soed. Polym. Sci.*, **2005**, 47C, 7, 1302-1331. (in Russ.).

15. Potaenkova E.A. Sintez i issledovanie svoystv poliimidov i sopoliimidov na osnove [(2-amino)- ili (2-aminometil)bitsiklo[2.2.1]hept-3-il)]anilinov. Avtoref. diss. kand. khim. nauk. [Synthesis and study of the properties of polyimides and copolyimides based on [(2-amino)- or (2-aminomethyl)bicyclo[2.2.1]hept-3-yl)]anilines. Authoref.diss.cand.chem.sci]. Volgograd, **2010**, 22 p. (in Russ.).

16. Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Almabekov O.A., Bekmagambetova K.Kh. Galogensoderzhashchie poliimidy. [Halogenated polyimides]. Almaty: Evero Publ., **2004**, 220 p. (in Russ.).

17. Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Mukhamedova R.F., Bekmagambetova K.Kh., Akhmet-taev D.D. New alicyclic polyimides. Nauka i tekhnika Kazakhstana. *Science and technology of Kazakhstan*, **2003**, 1, 52-59. (in Russ.).

18. Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Korobova N.E., Sarieva R.B., Seyifullin B.E. Polymer varnish production technology for the manufacture of heat-resistant electrical insulating materials. *Chem. J. Kaz.*, **2017**, 2, 60-74. (in Russ.).

19. Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kratsova V.D., Iskakov R.M., Sarieva R.B. Polymeric composites based on alicyclic polyimide and Poly(ethylene glycol). *Russ. J. Appl. Chem.*, **2013**, 86, 10, 1605-1609. doi: <https://doi.org/10.1134/S1070427213100212>.

20. Kravtsova V., Umerzakova M., Iskakov R., Korobova N. Electrical properties of fluoro-containing alicyclic polyimides. *J. Chem. and Chem. Eng.*, **2015**, 9, 1, 31-37.

21. Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sarieva R.B. Compositions based on alicyclic copolyimide and alkylated montmorillonite. *Chem. J. Kaz.*, **2020**, *2*, 198-206. (in Russ.).
22. 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**, *90*, *11*, 1833-1839. doi: <https://doi.org/10.1134/S1070427217110167>.
23. Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Iskakov R.M., Sarieva R.B. Preparation and investigation of porous polyimide films of alicyclic and aryl alicyclic structures. Fundamentalnye issledovaniya. *Basic research*, **2017**, *7*, 39-43. (in Russ.).
24. Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Sarieva R.B. Modifitsirovannye alitsiklicheskie poliimidy. [Modified alicyclic polyimides]. Almaty, **2019**, 222 p. (in Russ.).
25. Bessonov M.I., Koton M.M., Kudryavtsev V.V., Layius L.A. Poliimidy – novyy klass termostoyikikh polimerov. [Polyimides are a class of heat-resistant polymers]. Leningrad: Nauka Publ., **1983**, 132 p. (in Russ.).
26. Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sarieva R.B., Kainarbayeva Zh.N. Composite materials based on arylalicyclic copolyimide with additives of polyethylene glycol. *Chem. J. Kaz.*, **2018**, *2*, 165-171.
27. Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sarieva R.B. Composites based on alicyclic polyimide and polyacrylamide. *Russ. J. Appl. Chem.*, **2020**, *93*, *11*, 1674-1679. doi: <https://doi.org/10.1134/S1070427220110075>.
28. Sarieva R.B., Iskakov R.M., Umerzakova M.B., Batyrbekov E.O., Zhubanov B.A. Composite films based on an alicyclic polyimide and a natural mineral montmorillonite. *Russ. J. Appl. Chem.*, **2011**, *84*, *9*, 1591-1595. doi: <https://doi.org/10.1134/S1070427211090229>.
29. Gerasin V.A., Bakhov F.N., Merekalova N.D., Korolev Yu.M., Zubova T.L., Antipov E.M. Influence of the structure of the modifier layer on the compatibility of polymers with modified montmorillonite. *Inzhenerno-fizicheskiy zhurn. Engineering Physics J.*, **2005**, *78*, *5*, 50-55. (in Russ.).
30. Shiryayeva E.A., Verolayinen N.V., Kareeva V.M., Voronchikhina L.I. The role of surfactants in the production of a composite material. *Sovremennyye naukoemkie tekhnologii. Modern high technologies*, **2005**, *4*, 65-66. Available at: <http://www.top-technologies.ru/ru/article/view?id=22709> (Accessed 01.04.2021). (in Russ.).
31. Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sarieva R.B. Study of the properties of compositions based on copolyimides with additives of alkylated montmorillonite. *Chem. J. Kaz.*, **2020**, *3*, 107-115. (in Russ.).
32. Yudin V.E., Bugrov A.N., Didenko A.L. Composites of multiblock (segmented) aliphatic poly(ester imide) with zirconia nanoparticles: Synthesis, mechanical properties, and pervaporation behavior. *Polym. Sci.*, **2014**, *56B*, *6*, 576-583. doi: <https://doi.org/10.1134/S1560090414060165>.
33. Krutko E. T., Procopchuk N. R. Prospective production ways of new heat-resisting materials based on polyimide. Progress in polymer, composite and Monomer chemistry and physics. Several steps ahead Institute for Engineering of Polymer Materials and Dyes (Ed. Zaikov G.E., Ktodzinska E., Stoyanov O.V.), Torun, Poland, **2014**, 143-149.
34. Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sarieva R.B. Arylalicyclic copolyimides and metal-containing compositions based on them. *Chem. J. Kaz.*, **2019**, *1*, 102-112. (in Russ.).
35. Zhubanov B.A., Matnishyan A.A., Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Iskakov R.M. Composites Based on Doped Polyaniline and Polyimide with Tricyclodecene Structures in the Backbone. *Rus. J. of Appl. Chem.*, **2011**, *84*, *11*, 1931-1935.

Түйіндеме

ӘРТҮРЛІ ҚОСПАЛАРМЕН ӨЗГЕРТІЛГЕН АРИЛАЛИЦИКЛДІ СОПОЛИИМИДТЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ НЕГІЗІНДЕ АЛЫНҒАН КОМПОЗИТТІК ПЛЕНКАЛАР**М.Б. Өмірзақова, Р.Б. Сариева, В.Д. Кравцова***«Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан
E-mail: umerzak@mail.ru*

Бұл мақалада алициклді және ароматты диангидттердің әр түрлі қатынасында алициклді диангидридтер, ароматты бензофенон- және дифенилоксидететракарбон қышқылдарының диангидттері мен 4,4'-диаминодифенил оксид негізіндегі арил-алициклді сополиимидтер, сонымен қатар полимерлік матрицаның сипаттамаларын жақсартатын төмен немесе басқада жоғары молекулалық қосылыстары бар әр түрлі сополимерлер негізіндегі компопозициялар алу бойынша зерттеулердің қысқаша шолуы берілген. Алынған полимерлі қоспалардың ерітінділерінен композитті пленкалар түзіліп, олардың қасиеттері зерттелді. Компоненттердің оңтайлы қатынасында пленкалардың жылулық, беріктік және т.б. қасиеттері жақсаратындығы байқалады және бұл бастапқы арилалициклдік сополимердің ұқсас қасиеттерінен асып түседі, ал серпімділік мұндай материал үшін қолайлы мәндерге ие. Ең жақсы қасиеттер сополиимид-полиэтиленгликоль-алкилирленген монтмориллонит үштік құрамынан құралған композитті пленкаларға ие. Құрамында металл бар композитті пленкалар өзгертілмеген сополиимидпен салыстырғанда жоғары жылу тұрақтылығымен қатар агрессивті реагенттерге тұрақты, меншікті көлемдік беттік кедергінің төмен мәндеріне, тұтқырлықтың жоғары мәндеріне ие, сондай-ақ тұздың табиғатына байланысты әр түрлі түстерге төзімді. Сополиимид ерітіндісіне құрамында кремний бар қосылысты енгізу арқылы жаңа полимерлік жүйелер алынды, олардан кеуекті қабықшалар түзілуі мүмкін.

Түйінді сөздер: арилалициклді сополиимид, түрлендіруші, полимерлі қоспа, композитті пленка, ыстыққа төзімділік, созылу беріктігі, серпімділік.

Ғылыми жарияланымдардың этикасы

Редакциялық алқа және "Қазақстанның химия журналы" ғылыми журналының (бұдан әрі – Журнал) бас редакторы "Жарияланымдар жөніндегі этика комитеті" ([Committee on Publication Ethics – COPE](http://publicationethics.org/about)) (<http://publicationethics.org/about>), "Еуропалық ғылыми редакторлар қауымдас-тығы" (European Association of Science Editors – EASE) (<http://www.ease.org.uk>) және "Ғылыми жарияланымдар әдеби жөніндегі комитеттің" (<http://publicet.org/code/>) қабылданған халықаралық стандарттарды ұстанады.

Баспа қызметіндегі әділетсіз тәжірибені болдырмау мақсатында (плагиат, жалған ақпаратты ұсыну және т.б.) және ғылыми жарияланымдардың жоғары сапасын қамтамасыз ету, автордың алған ғылыми нәтижелерін жұртшылықпен тану мақсатында редакциялық кеңестің әрбір мүшесі, автор, рецензент, сондай-ақ баспа процесіне қатысатын мекемелер этикалық стандарттарды, нормалар мен ережелерді сақтауға және олардың бұзылуын болдырмау үшін барлық шараларды қабылдауға міндетті. Осы процеске қатысушылардың барлығының ғылыми жарияланым этикасы ережелерін сақтауы авторлардың зияткерлік меншік құқықтарын қамтамасыз етуге, басылым сапасын арттыруға және авторлық материалдарды жеке тұлғалардың мүддесі үшін заңсыз пайдалану мүмкіндігін болдырмауға ықпал етеді.

Редакцияға келіп түскен барлық ғылыми мақалалар міндетті түрде екі жақты шолудан өтеді. Журнал редакциясы мақаланың журнал профиліне, ресімдеу талаптарына сәйкестігін белгілейді және оны қолжазбаның ғылыми құндылығын айқындайтын және мақала тақырыбына неғұрлым жақын ғылыми мамандандырулары бар екі тәуелсіз рецензент – мамандарды тағайындайтын журналдың жауапты хатшысының бірінші қарауына жібереді. Мақалаларды рецензиялауды редакциялық кеңес және редакциялық алқа мүшелері, сондай-ақ басқа елдердің шақырылған рецензенттері жүзеге асырады. Мақалаға сараптама жүргізу үшін белгілі бір рецензентті таңдау туралы шешімді Бас редактор қабылдайды. Рецензиялау мерзімі 2-4 аптаны құрайды, бірақ рецензенттің өтініші бойынша ол ұзартылуы мүмкін.

Редакция мен рецензент қарауға жіберілген жарияланбаған материалдардың құпиялылығын сақтауға кепілдік береді. Жариялау туралы шешімді журналдың редакциялық алқасы рецензиялаудан кейін қабылдайды. Қажет болған жағдайда қолжазба авторларға рецензенттер мен редакторлардың ескертулері бойынша пысықтауға жіберіледі, содан кейін ол қайта рецензияланады. Редакция этика ережелерін бұзған жағдайда мақаланы жариялаудан бас тартуға құқылы. Егер ақпаратты плагиат деп санауға жеткілікті негіз болса, жауапты редактор жариялауға жол бермеуі керек.

Авторлар редакцияға ұсынылған материалдардың жаңа, бұрын жарияланбаған және түпнұсқа екендігіне кепілдік береді. Авторлар ғылыми нәтижелердің сенімділігі мен маңыздылығына, сондай-ақ ғылыми этика қағидаттарын сақтауға, атап айтқанда, ғылыми этиканы бұзу фактілеріне жол бермеуге (ғылыми деректерді тұжырымдау, зерттеу деректерін бұрмалауға әкелетін бұрмалау, плагиат және жалған тең авторлық, қайталау, басқа адамдардың нәтижелерін иемдену және т. б.) жауапты болады.

Мақаланы редакцияға жіберу авторлардың мақаланы (түпнұсқада немесе басқа тілдерге немесе басқа тілдерге аударылған) басқа журналға(журналдарға) берме-

генін және бұл материал бұрын жарияланбағанын білдіреді. Әйтпесе, мақала авторларға авторлық құқықты бұзғаны үшін мақаланы қабылдамау туралы ұсыныспен дереу қайтарылады. Басқа автор жұмысының 10 пайызынан астамын оның авторлығын және дереккөзге сілтемесіз сөзбе-сөз көшіруге жол берілмейді. Алынған фрагменттер немесе мәлімдемелер автор мен бастапқы көзді міндетті түрде көрсете отырып жасалуы керек. Шамадан тыс көшіру, сондай-ақ кез-келген нысандағы плагиат, оның ішінде рәсімделмеген дәйексөздер, өзгерту немесе басқа адамдардың зерттеулерінің нәтижелеріне құқықтар иемдену этикалық емес және қолайсыз. Зерттеу барысына қандай да бір түрде әсер еткен барлық адамдардың үлесін мойындау қажет, атап айтқанда, мақалада зерттеу жүргізу кезінде маңызды болған жұмыстарға сілтемелер ұсынылуы керек. Қосалқы авторлардың арасында зерттеуге қатыспаған адамдарды көрсету болмайды.

Егер жұмыста қате табылса, редакторға тез арада хабарлау керек және бірге түзету туралы шешім қабылдау керек.

Қолжазбаны жариялаудан бас тарту туралы шешім рецензенттердің ұсынымдарына сәйкес редакциялық алқа отырысында қабылданады. Редакциялық алқаның шешімімен жариялауға ұсынылмаған мақала қайта қарауға қабылданбайды. Жариялаудан бас тарту туралы хабарлама авторға электрондық пошта арқылы жіберіледі.

Редакциялық алқа мақаланы жариялауға жіберу туралы шешім қабылдағаннан кейін редакция бұл туралы авторға хабарлайды және жариялау мерзімін көрсетеді. Рецензиялардың түпнұсқалары журналдың редакциясында 3 жыл бойы сақталады.

Этика научных публикаций

Редакционная коллегия и главный редактор научного журнала «Химический журнал Казахстана» (далее – Журнал) придерживаются принятых международных стандартов «Комитета этики по публикациям» ([Committee on Publication Ethics](http://publicationethics.org/about) – COPE) (<http://publicationethics.org/about>), «Европейской ассоциации научных редакторов» (European Association of Science Editors – EASE) (<http://www.ease.org.uk>) и «Комитета по этике научных публикаций» (<http://publicet.org/code/>).

Во избежание недобросовестной практики в публикационной деятельности (плагиат, изложение недостоверных сведений и др.) и в целях обеспечения высокого качества научных публикаций, признания общественностью, полученных автором научных результатов, каждый член редакционного совета, автор, рецензент, а также учреждения, участвующие в издательском процессе, обязаны соблюдать этические стандарты, нормы и правила и принимать все меры для предотвращения их нарушений. Соблюдение правил этики научных публикаций всеми участниками этого процесса способствует обеспечению прав авторов на интеллектуальную собственность, повышению качества издания и исключению возможности неправомерного использования авторских материалов в интересах отдельных лиц.

Все научные статьи, поступившие в редакцию, подлежат обязательному двойному слепому рецензированию. Редакция Журнала устанавливает соответствие статьи профилю Журнала, требованиям к оформлению и направляет ее на первое рассмотрение ответственному секретарю Журнала, который определяет научную ценность рукописи и назначает двух независимых рецензентов – специалистов, имеющих наиболее близкие к теме статьи научные специализации. Рецензирование статей осуществляется членами редакционного совета и редакционной коллегии, а также приглашенными рецензентами других стран. Решение о выборе того или иного рецензента для проведения экспертизы статьи принимает главный редактор. Срок рецензирования составляет 2-4 недели, но по просьбе рецензента он может быть продлен.

Редакция и рецензент гарантируют сохранение конфиденциальности неопубликованных материалов присланных на рассмотрение работ. Решение о публикации принимается редакционной коллегией Журнала после рецензирования. В случае необходимости рукопись направляется авторам на доработку по замечаниям рецензентов и редакторов, после чего она повторно рецензируется. Редакция оставляет за собой право отклонить публикацию статьи в случае нарушения правил этики. Ответственный редактор не должен допускать к публикации информацию, если имеется достаточно оснований полагать, что она является плагиатом.

Авторы гарантируют, что представленные в редакцию материалы являются новыми, ранее неопубликованными и оригинальными. Авторы несут ответственность за достоверность и значимость научных результатов, а также соблюдение принципов научной этики, в частности, недопущение фактов нарушения научной этики (фабрикация научных данных, фальсификация, ведущая к искажению исследовательских данных, плагиат и ложное соавторство, дублирование, присвоение чужих результатов и др.)

Направление статьи в редакцию означает, что авторы не передавали статью (в оригинале или в переводе на другие языки или с других языков) в другой журнал(ы)

и что этот материал не был ранее опубликован. В противном случае статья немедленно возвращается авторам с рекомендацией отклонить статью за нарушение авторских прав. Не допускается дословное копирование более 10 процентов работы другого автора без указания его авторства и ссылок на источник. Заимствованные фрагменты или утверждения должны быть оформлены с обязательным указанием автора и первоисточника. Чрезмерные заимствования, а также плагиат в любых формах, включая неоформленные цитаты, перефразирование или присвоение прав на результаты чужих исследований, неэтичны и неприемлемы. Необходимо признавать вклад всех лиц, так или иначе повлиявших на ход исследования, в частности, в статье должны быть представлены ссылки на работы, которые имели значение при проведении исследования. Среди соавторов недопустимо указывать лиц, не участвовавших в исследовании.

Если обнаружена ошибка в работе, необходимо срочно уведомить редактора и вместе принять решение об исправлении.

Решение об отказе в публикации рукописи принимается на заседании редакционной коллегии в соответствии с рекомендациями рецензентов. Статья, не рекомендованная решением редакционной коллегии к публикации, к повторному рассмотрению не принимается. Сообщение об отказе в публикации направляется автору по электронной почте.

После принятия редколлегией Журнала решения о допуске статьи к публикации редакция информирует об этом автора и указывает сроки публикации. Оригиналы рецензий хранятся в редакции Журнала в течение 3 лет.

Ethics of scientific publications

The editorial board and editor-in-chief of the scientific journal “Chemical Journal of Kazakhstan” (hereinafter - the Journal) adhere to the accepted international standards of “the Committee on Publication Ethics” (COPE) (<http://publicationethics.org/about>), “European Association of Science Editors – EASE” (<http://www.ease.org.uk>) and “Committee on the Ethics of Scientific Publications” (<http://publicet.org/code/>).

Public recognition of the scientific results obtained by the author, each member of the editorial board, author, reviewer, as well as institutions involved in the publishing process is obliged to comply with ethical standards, norms, and rules and take all measures to prevent violations thereof. This is needed to avoid unfair practice in publishing activities (plagiarism, presentation of false information, etc.) and to ensure the high quality of scientific publications. Compliance with the rules of ethics of scientific publications by all participants in this process contributes to ensuring the rights of authors to intellectual property, improving the quality of the publication, and excluding the possibility of illegal use of copyright materials in the interests of individuals.

All scientific articles submitted to the editorial office are subject to mandatory double-blind review. The editorial board of the Journal establishes the correspondence of the article to the profile of the Journal, the requirements for registration and sends it for the first consideration to the executive secretary of the Journal, who determines the scientific value of the manuscript and appoints two independent reviewers - specialists who have scientific specializations closest to the topic of the article. Reviewing of articles is carried out by members of the editorial board and editorial board, as well as invited reviewers from other countries. The decision on choosing a reviewer for the examination of the article is made by the editor-in-chief. The review period is 2-4 weeks, but it can be extended at the request of the reviewer.

The editorial board and the reviewer guarantee the confidentiality of unpublished materials sent for consideration. The decision on publication is made by the editorial board of the Journal after reviewing. The manuscript is sent to the authors for revision based on the comments of reviewers and editors if necessary. After which, it is re-reviewed. The editors reserve the right to reject the publication of an article in case of a violation of the rules of ethics. The executive editor should not allow information to be published if there are sufficient grounds to believe that it is plagiarism.

The authors guarantee that the submitted materials to the editorial office are new, previously unpublished, and original. Authors are responsible for the reliability and significance of scientific results, as well as adherence to the principles of scientific ethics, in particular, the prevention of violations of scientific ethics (fabrication of scientific data, falsification leading to distortion of research data, plagiarism, and false co-authorship, duplication, appropriation of other people's results, etc.).

The submission of an article to the Editorial Board means that the authors did not transmit the article (in original or translation into other languages or from other languages) to another journal (s), and this material has not been previously published. Otherwise, the article is immediately returned to the authors with a recommendation to reject the article for copyright infringement. Verbatim copying of more than 10 percent of another author's work is not allowed without indicating his authorship and links to the source. Borrowed fragments or statements must be made with the obligatory indication of

the author and the source. Excessive borrowing as well as plagiarism in any form, including unofficial quotations, paraphrasing, or appropriation of rights to the results of other people's research, is unethical and unacceptable. It is necessary to recognize the contribution of all persons, who in one way or another influenced the course of the research in particular the article, should contain references to works that were of importance in the conduct of the research. Among the co-authors, it is inadmissible to indicate persons who did not participate in the study.

If an error is found in work, it is necessary to notify the editor and together make a decision on the correction.

The decision to refuse publication of the manuscript is made at a meeting of the editorial board by the recommendations of the reviewers. An article not recommended for publication by the decision of the editorial board is not accepted for reconsideration. The refusal to publish is sent to the author by e-mail.

After the editorial board of the Journal decides on the admission of the article for publication, the editorial board informs the author about it and indicates the terms of publication. The originals of the reviews are kept in the editorial office for three years.

Технический секретарь *К. Д. Мустафинов*

Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 27.09.2021.

Формат 70x100¹/₁₆. 9,5 п.л. Бумага офсетная. Тираж 500.