

SOME PECULIARITIES OF OBTAINING COMPOSITE MATERIALS, BASED ON ALICYCLIC (CO)POLYIMIDE AND POLYETHYLENE GLYCOL (Review)

Umirzakova M.B.¹, Iskakov R.M.², Sariyeva R.B.¹, Yespenbetov A.A.¹, Kaynarbayeva Zh.N.¹

¹A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences JSC, Almaty, Kazakhstan

²K.I. Satpayev Kazakh National Technical University

E-mail: umerzak@mail.ru

Abstract. The current trend in obtaining new structural polymeric materials for mechanical engineering, agriculture, food industry, instrumentation, electrical engineering, electronics, and other industries is the development and use of mixed compositions, based on structural thermoplastics. A special place among the initial components for the creation of structural materials is occupied by heat-resistant polymers, in particular polyimides. Currently, lots of thermoplastic and thermosetting polyimides and other imide-containing film-forming polymers have been synthesized and successfully processed into composite materials with the special properties. The goal of this research is to consider the peculiarities of obtaining binary and ternary polymer mixtures, based on alicyclic (co)polyimides, containing polyethylene glycol with other polymeric additives and the mineral montmorillonite. An effect of the surfactant polyethylene glycol on the compatibility of components in the composition and the possible mechanism of interactions of polyfunctional polymers as well as alkylated montmorillonite has been shown on the basis of the IR spectroscopy data of compositions and films. The formation peculiarities of the ternary compositions (co)polyimide + polyethylene glycol + an additional component (polyacrylamide, polyethyleneterephthalate, alkylated montmorillonite) has been provided. The thermal and physical-mechanical properties of the films formed from the composites, determined by the appropriate methods of thermogravimetric analysis and stretching of the material at a constant strain rate have been presented. It has been established that the best indicators of the studied properties are polyimide (copolyimide) + polyethylene glycol + alkylated montmorillonite composite films, where the temperature of the decomposition start is 430°C, the breaking strength is 200 MPa, and the relative extension is about 24%.

Keywords: alicyclic (co)polyimide, polyethylene glycol, polyethyleneterephthalate, polyacrylamide, alkylated montmorillonite, composition, hydrogen bonding, compatibility

Umirzakova Maira Berdigaliyevna

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

Iskakov Rinat Maratovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor, e-mail: riskakov@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-8795-9622>

Sariyeva Rahima Baimukhambetovna

Candidate of chemical sciences, senior researcher; e-mail: sariyeva.rahima@mail.ru; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-1566-4611>

Yespenbetov Asylbek Alimbekovich

Doctor of Chemical Sciences, chief scientific researcher, e-mail: yespenbetov@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3471-918X>

Kaynarbayeva Zhaniya Nurbekovna

junior researcher, e-mail: zhaniya_90nk@mail.ru, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7500-1097>

Citation: Umirzakova M.B., Iskakov R.M., Sariyeva R.B., Yespenbetov A.A., Kaynarbayeva Zh.N. Some peculiarities of obtaining composite materials, based on alicyclic (co)polyimide and polyethylene glycol (Review). *Chem. J. Kaz.*, 2022, 2(78), 153-171. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-2/2710-1185.74>

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО (СО) ПОЛИИМИДА И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ (Обзор)

*Умерзакова М.Б.¹, Исаков Р.М.², Сариева Р.Б.¹,
Еспенбетов А.А.¹, Кайнарбаева Ж.Н.¹*

¹АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

²«Казахский Национальный Технический университет им. К.И. Сатпаева», Алматы, Казахстан

E-mail:umerzak@mail.ru

Резюме. Современной тенденцией при получении новых конструкционных полимерных материалов для машиностроения, сельского хозяйства, пищевой промышленности, приборостроения, электротехники, электроники и других отраслей является разработка и применение смесевых композиций на основе конструкционных термопластов. Особое место среди исходных компонентов для создания конструкционных материалов занимают термостойкие полимеры, в частности полиимиды. К настоящему времени осуществлен синтез большого числа термопластичных и термореактивных полиимидов и других имидсодержащих пленкообразующих полимеров, которые успешно перерабатывают в композиционные материалы со специальными свойствами. Целью настоящей работы является рассмотрение особенностей получения двойных и тройных полимерных смесей на основе алициклических (со)полиимидов, содержащих полиэтиленгликоль с другими полимерными добавками и минералом монтмориллонит. Показано влияние поверхностно активного вещества, каким является полиэтиленгликоль, на совместимость компонентов в композиции и возможный механизм взаимодействий полифункциональных полимеров, а также алкилированного монтмориллонита, исходя из данных ИК спектроскопии композиций и пленок. Отмечены особенности образования тройных композиций (со)полиимид + полиэтиленгликоль + дополнительный компонент (полиакриламид, полиэтилентерефталат, алкилированный монтмориллонит). Приведены термические и физико-механические свойства сформованных из композиций пленок, определенные соответствующими методами термогравиметрического анализа и растяжения материала при постоянной скорости деформирования. Установлено, что лучшими показателями исследуемых свойств обладают композиционные пленки полиимид (сополиимид) + полиэтиленгликоль + алкилированный монтмориллонит: температура начала разложения = 430°C, прочность при разрыве = 200 МПа, относительное удлинение = ~24%.

Ключевые слова: алициклический (со)полиимид, полиэтиленгликоль, полиэтилентерефталат, полиакриламид, алкилированный монтмориллонит, композиция, водородная связь, совместимость

*Умерзакова Майра
Бердигалиевна*

Докт.хим.наук, профессор, глав. научн. сотрудник

Исаков Ринат Маратович

Докт. хим. наук, профессор

Сариева Рахима

Канд. хим. наук, старш. научн. сотрудник

Баймухаметовна

Еспенбетов Асылбек

Докт. хим. наук, профессор, глав. научн. сотрудник

Алимбекович

Кайнарбаева Жания

Млад. научн. сотрудник

Нурбековна

1. Введение

Термопластичные полимеры находят все большее применение в различных отраслях народного хозяйства, поскольку изготовление деталей из них осуществляется прогрессивными технологическими способами – экструзией, литьем под давлением. Быстрота изготовления деталей сложной

конфигурации в сочетании с минимальными отходами привлекают к этим материалам возрастающее внимание потребителя [1,2].

Современной тенденцией при получении новых конструкционных полимерных материалов для машиностроения, сельского хозяйства, пищевой промышленности, приборостроения, электротехники, электроники и других отраслей является разработка и применение смесевых композиций на основе конструкционных термопластов (полиамиды (ПА), поликарбонат (ПК), полибутилен), а также полиалкилентерефталатов (полибутелентерефталат (ПБТ), полиэтилентерефталат (ПЭТФ)), полиацеталей, полисульфонов, полиэфирсульфинов [2].

Особое место среди исходных компонентов для них занимают термостойкие полимеры, в частности полиимиды. К настоящему времени осуществлен синтез большого числа термопластичных и терморективных полиимидов и других имидсодержащих пленкообразующих полимеров, которые успешно перерабатывают в композиционные материалы со специальными свойствами [3-10]. В этих работах особое внимание исследователей уделено выяснению вопросов влияния вводимых добавок на свойства получаемых композитов и областям применения материалов на их основе.

Использование смесей и сплавов полимеров позволяет улучшать многие свойства конструкционных термопластов: например, ударную вязкость и теплостойкость, химстойкость и стабильность размеров, технологичность и др. [11,12].

Сейчас уже рассматривают смеси не только как направление в модификации полимеров для расширения ассортимента марок уже существующих гомополимеров и областей их применения. По существу, полимер-полимерные композиции являются новыми полимерами, которые образуют собственный класс и широкий марочный ассортимент материалов с разнообразными свойствами, обеспечивающие их применение в различных областях. При этом затраты на поиск исходных мономеров, способов синтеза новых полимеров и организация их производства требует больших затрат, чем организация производства смесей и сплавов конструкционных термопластов, требующего дорогостоящего оборудования [1].

Другими словами, определяющая стадия при разработке и изготовлении композиционных конструкционных материалов на основе смесей термопластов – это синтез и/или получение ударопрочных, тепло-, морозо-, хим- и погодостойких полимеров с хорошей способностью к переработке в изделия и благоприятным соотношением стоимости и свойств [13].

Для получения новых конструкционных полимерных материалов с разносторонним комплексом свойств наиболее перспективными являются смеси на основе полимеров, имеющие степень кристалличности до 40–60 %. Это такие термопласты, как полиамиды ПА-6 и ПА-66, термопластичные полиэфирсы: ПБТ; ПЭТФ; ПК, которые характеризуются относительно

высокими температурами плавления, стойкостью к органическим растворителям, высокой механической прочностью. Недостатком указанных материалов является большая технологическая усадка при литье или экструзии [1]. Тогда как при их введении к аморфному термостойкому полиимиду в качестве добавок возможно получение полимерного материала, в котором реализуются как положительные свойства того или иного компонента, так и нивелируются их отрицательные свойства [14].

Таким образом, в настоящее время научно-практический интерес безусловно представляет разработка новых композиций полиимидов и композиционных материалов на их основе с улучшенными свойствами.

Работами последних лет в АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» (ИХН) показана перспективность использования полиэтиленгликоля (ПЭГ) в качестве пластифицирующей добавки к алициклическим со- и гомополиимидам в различных сочетаниях с другими высокомолекулярными соединениями и неорганическим наполнителем, способствующей как гибкости пленки так и её высоким значениям прочности и термоустойчивости [14-16].

Целью настоящей работы является рассмотрение особенностей получения двойных и тройных полимерных смесей на основе алициклических (со)полиимидов, содержащих полиэтиленгликоль с другими полимерными добавками и минералом монтмориллонит.

2. Общая методика получения композитных материалов

4,4'-Диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ, $T_{пл}$ 188°C) очищают методом сублимации в вакууме (0.8 атм.) при 202°C, диангидриды трицикло-(4,2,2,0^{2,5})дец-7-ен-3,4,9,10-тетракарбоновой (аддукт бензола и малеинового ангидрида, АБ) и 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновых (ДФО) кислот - прогреванием в вакууме при 10⁻³ мм рт. ст. при температурах 200–230°C, $T_{пл}$ = 351 и 221°C, соответственно [17].

Полиэтиленгликоль (ПЭГ) 2000 порошкообразный; полиэтилентерефталат (ПЭТФ) 40000 гранулированный; полиакриамид (ПАА) молекулярной массы 210000 порошкообразный; производства «Aldrich и Bayer Material» марок «хч» используют без дополнительной очистки. Алкилированный монтмориллонит (АММ) предоставлен Nanophase Research Center, Texas, USA.

Исходный сополиимид на основе АБ, ДФО и ДАДФЭ при соотношении данных диангидридов 90:10 моль% (СПИ1) получают одностадийной сополиконденсацией в присутствии каталитических количеств пиридина по следующей методике: в трехгорлую колбу помещают 6,165 г (0.0225 моль) АБ, 0.775 г (0.0025 моль) ДФО, 5.00 г (0.025 моль) ДАДФЭ, приливают 15.5 мл (43 мас.% от суммы мономеров) МП и добавляют 0.73 мл (6 мас.% от суммы мономеров) пиридина. Колбу с реакционным раствором опускают в масляную баню, прогретую до 90°C, и при перемешивании проводят синтез в течение 0.5 ч. Затем в течении 20 мин температуру масляной бани

повышают до 140°C и реакционную смесь при этой температуре перемешивают 3.5 ч. С учетом времени для повышения температуры общая продолжительность синтеза составляет 4.3 ч.

Аналогично проводили синтез СПИ2 (при соотношении АБ:ДФО=85:15).

Композиционные смеси на основе ПИ, СПИ1 или СПИ2 и 0.5–2.0 мас.% ПЭГ получают механическим методом смешения. Композиционную смесь на основе СПИ1+1,0 мас.% ПЭГ получают следующим образом: предварительно конечный реакционный раствор СПИ1 (43 мас.% в МП) разбавляли до 25% метилпирролидоном. Затем к 2,0 г раствора ПИ, СПИ1 или СПИ2 (25% в МП) добавляют 0,02 г раствора ПЭГ (2% в МП), что соответствует составу композиции: 99 мас.% ПИ, СПИ1 или СПИ2 и 1 мас.% ПЭГ. Затем колбу или бюкс с полимерной смесью помещают в термощаф при 40°C и выдерживают при периодическом перемешивании в течение 1.5 ч.

Композиции на основе ПИ+ПЭТФ+ПЭГ, ПИ+ПАА+ПЭГ, ПИ+АММ+ПЭГ получают в соответствии с методиками, описанными в работах [16,18,19].

Композиционные пленки на основе ПИ, СПИ1 или СПИ2 с полимерными добавками или с природным наполнителем получают поливом, полученных композиционных растворов на стеклянные подложки, формировали пленку специальными приспособлениями – стеклянными палочками определенных диаметров, чтобы в результате формирования пленка имеет толщину 0.5–0.6 мкм. Для удаления растворителя пленку сушат в термощафу при постепенном подъеме температуры в воздушной среде от 90 до 140°C в течение 1.5 ч. Затем остывшую пленку снимают с поверхности стекла. Для более полной имидизации оставшихся амидокислотных групп проводят дополнительную термообработку пленок при 250°C в течении 20–30 мин.

ИК спектры композиционных растворов изучаемых смесей, а также пленок на их основе снимали на приборе ИК-Фурье-спектрометр «Nicolet 5700» производства Thermo Electron Corporation (США).

Термические свойства композиционных пленок определяли методами термогравиметрии (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) соответственно на приборе «Metler Toledo» TGA/SDTA 851^c и FP85 TA Cell (Швейцария) при постоянной скорости нагрева 4 и 8 °C/мин, соответственно.

Механические свойства композиционных пленок – прочность на разрыв и относительное удлинение, для образцов размером 70x10 мм², толщиной 0.45–0.55 мкм изучают на разрывной машине Com-TemTesting Equipment (США) при скорости разрыва 0.05 м/мин.

Исходя из данных на табло разрывной машины (значение нагрузки при разрыве пленки в фунтах, длины – в дюймах), разрывное напряжение при растяжении вычисляют по формуле:

$$\delta_{pз} = \frac{P_{pз}}{d \cdot b}$$

где $P_{pз}$ – нагрузка, при которой образец разрушается, Н;
 d – толщина рабочей части образца, мм;
 b – ширина рабочей части образца, мм (10)

Относительное удлинение при разрыве рассчитывают по формуле:

$$\epsilon_{pз} = \frac{\Delta l_{pз}}{l_0} * 100\%$$

где $\Delta l_{pз}$ – приращение длины рабочей части при разрыве, мм;
 l_0 – исходная длина рабочей части, мм (40).

3. Термические и физико-механические свойства алициклических полиимидов и композитных материалов на их основе

Одним из неудовлетворительных свойств алициклических полиимидов (ПИ) является их низкая в сравнении с ароматическими ПИ термостойкость. Исследованиями по изучению термических свойств алициклических полиимидов [20], ранее проведенными в лаборатории синтеза полимеров ИХН, показано, что в целом процесс термодеструкции полиимида на основе алициклических диангидридов и диаминов имеет сложный характер. Так, при деструкции ПИ на основе диангидрида трициклодецентетракарбоновой кислоты (ПИ_{АВ}) и диаминодифенилового эфира (ДАДФЭ) при температурах более 500°C начинают протекать реакции, связанные с рекомбинацией радикалов, обусловленных участием дифенилоксидного звена ароматического диамина в радикальных процессах и распадом шарнирной связи в этом ароматическом компоненте. Известно, что в продуктах разложения присутствуют малеимидные, сукцинимидные фрагменты, а также продукты, связанные с термолизом ароматического фрагмента. Поэтому процесс разложения алициклического полиимида можно рассматривать как процесс термического распада сшитых полибисмалеимидов, одновременно с процессом распада алициклической и ароматической составляющей совместно с имидным циклом, что может протекать согласно схеме (рис.1) [20].

Как показано в работе [14], сополиимиды (СПИ) на основе диангидридов алициклических и ароматических тетракарбоновых кислот (бензофенон- и дифенилоксидтетракарбоновой (ДФО) кислот, включающих шарнирные связи) с диаминофениловым эфиром, имеют более высокие значения термостойкости в сравнении с алициклическим гомополиимидом.

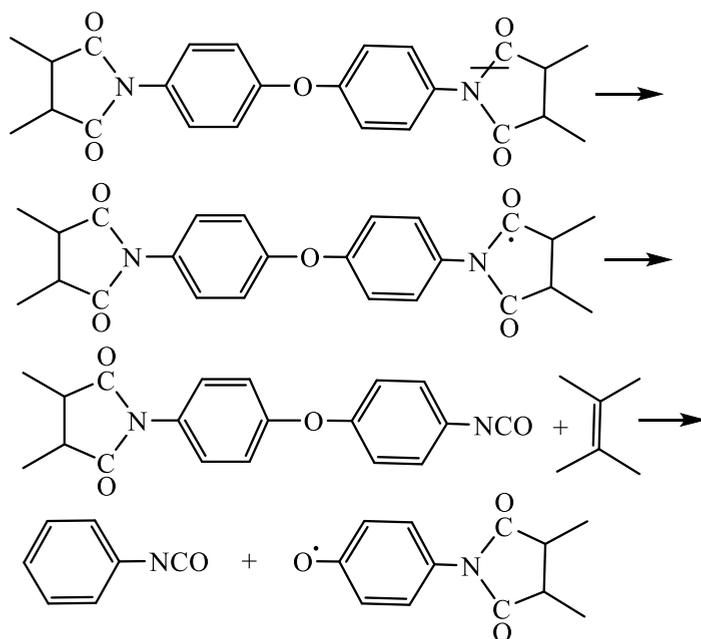


Рисунок 1 – Схема распада имидного цикла ариалициклического полиимида [20].

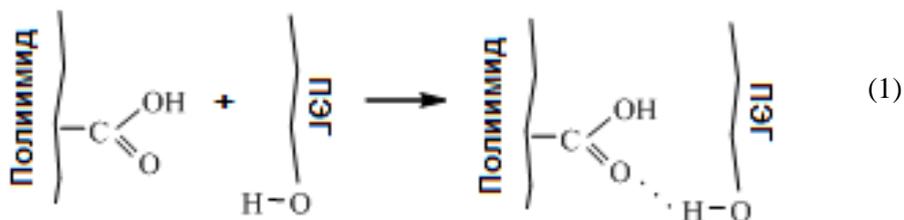
Это, по-видимому, связано с увеличением доли ароматического фрагмента с шарнирной связью, температура разложения которых выше распада алициклической составляющей. Однако термостойкость ариалициклических СПИ была ниже, чем у ароматических полиимидов. О повышении температуры начала разложения имидсодержащего сополимера (полиамидоимида) с введением ароматического диангирида с шарнирной связью сообщается также в работе [21]. Поэтому работы по модификации ариалициклических полиимидов были продолжены. Как отмечено выше, для улучшения каких-либо свойств полимерного материала получают его смеси с различными добавками.

Известно, что наиболее действенным фактором, позволяющим регулировать параметры фазовой структуры, является термодинамическое сродство компонентов в полимерной смеси. Низкое термодинамическое сродство приводит к высокому межфазному натяжению и затрудняет смешение полимеров. В свою очередь, это приводит к низкой межфазной адгезии в твердом состоянии и обуславливает преждевременное механическое разрушение материала. Поэтому основные задачи, решаемые в рамках проблемы создания композиционных материалов или различных полимерных систем, являются: направленный выбор химической природы компонентов, состав смесей и температуры переработки [22].

Исходя из этого, выбор ПЭГ в качестве модификатора для создания композиционного материала на основе алициклических со- и гомополиимидов обусловлен тем, что данный полимер обладает необходимыми для совмещения с термостойким полимером свойствами: термоокислительная деструкция лежит в пределах 320–370°C, относительное удлинение 700–1200 % [23]. С другой стороны ПЭГ поддается любым способам переработки – литью, экструзии, каландрованию, прессованию. Он образует нити и пленки, обладающие высокой прочностью и эластичностью. Полиэтиленгликоли относятся к неионогенным поверхностно-активным веществам, в которых полиоксиэтиленовые блоки, а также концевые гидроксильные группы могут участвовать в полимер-полимерных взаимодействиях с соответствующими функциональными полимерами [24,25] и образовывать совместимые полимерные смеси [26].

Исследования по получению композиций на основе алициклического (со)полиимида с ПЭГ проводились по принципу от простого к сложному, а именно синтез и изучение двойных и тройных композиций арилалициклических полиимидов, включающих полиэтиленгликоль – ПИ + ПЭГ; ПИ + ПЭТФ + ПЭГ; ПИ + АММ (алкилированный монтмориллонит) + ПЭГ; ПИ + ПАА (полиакриламид) + ПЭГ; СПИ + ПЭГ.

Методом ИК спектроскопии композиционных смесей алициклических ПИ с полиэтиленгликолем, полученных методом механического смешения компонентов, было установлено, что взаимодействие вводимого ПЭГ с алициклической со- или гомополиимидной матрицей происходит на уровне водородных связей. Об этом судили по сдвигу основной характеристической полосы валентных колебаний амидокислотных групп (1680–1685 см⁻¹ в исходном реакционном растворе ПИ или СПИ) и ОН-групп в области 3200–3600 см⁻¹, смещение которых в присутствии ПЭГ не превышает 20 см⁻¹ [15,27]. Исходя из этого, структуру предполагаемого Н-комплекса можно представить следующим образом:



Вследствие указанного взаимодействия ПЭГ равномерно распределяется в полиимидной основе, что способствует в дальнейшем

получению качественного материала из раствора композиции ПИ/СПИ+ПЭГ.

Однако в высокочастотной области для композиций, содержащих 1 и 2 мас.% ПЭГ, имеет место деформация полос поглощения валентных колебаний, относящихся к ОН-группам недоциклизованных амидокислотных звеньев в ПИ, остатков выделившейся в процессе поликонденсации H_2O и концевых гидроксильных групп ПЭГ, в области 3445–3599 и 3355–3555 cm^{-1} , соответственно (рис.2, спектры 2,3). В этом случае, возможно, имеет место проявление поверхностных свойств полиэтиленгликоля по отношению к полимерной матрице. В частности, поверхностно-активные вещества способны изменять молекулярные свойства поверхности раздела и характер межфазных молекулярных взаимодействий [23]: ориентация адсорбированных молекул наружу полярными группами приводит к гидрофилизации поверхности и сближению ее свойств с водной фазой; ориентация наружу углеродными цепями вызывает гидрофобизацию поверхности. По-видимому, в рассматриваемом случае происходит гидрофобизация поверхности, т.к. на спектре при максимальном содержании ПЭГ (рис. 2, спектр 3) наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения в области 2800–3000 cm^{-1} , характерных для С-Н связей метиленовых и этиленовых групп. Наряду с этим, по-видимому, сохраняется взаимодействие конечных ОН-групп части ПЭГ с амидокислотными звеньями ПИ. Поэтому поверхностные явления не оказывают заметного влияния на сродство двух полимеров, и пленки, содержащие 2 мас. % ПЭГ, остаются однородными, не расслаиваются.

Отсюда следует, что для достижения хорошей совместимости полимеров в композиционном материале содержание вводимого компонента не должно превышать 2 мас%. В этих условиях пленка получается прозрачной, однородной, с гладкой поверхностью. Дальнейшее увеличение концентрации ПЭГ приводит к расслоению композиционной пленки (пленка приобретает белесый оттенок). Это обусловлено, по-видимому, ограниченным содержанием амидокислотных групп в (со)полиимиде (~10–15%), участвующих во взаимодействиях с ПЭГ [28].

При введении в алициклический полиимид раствора двойной смеси ПАА+ПЭГ на ИК спектрах рассматриваемых композиционных растворов (рис.2, спектры 3–5) в высокочастотной области также наблюдается деформация валентных колебаний при 3367–3475 cm^{-1} [16]. Однако можно выделить некоторые особенности в характере взаимодействий компонентов тройной композиции, образуемой при добавлении данной двойной смеси к исходной полиимидной матрице.

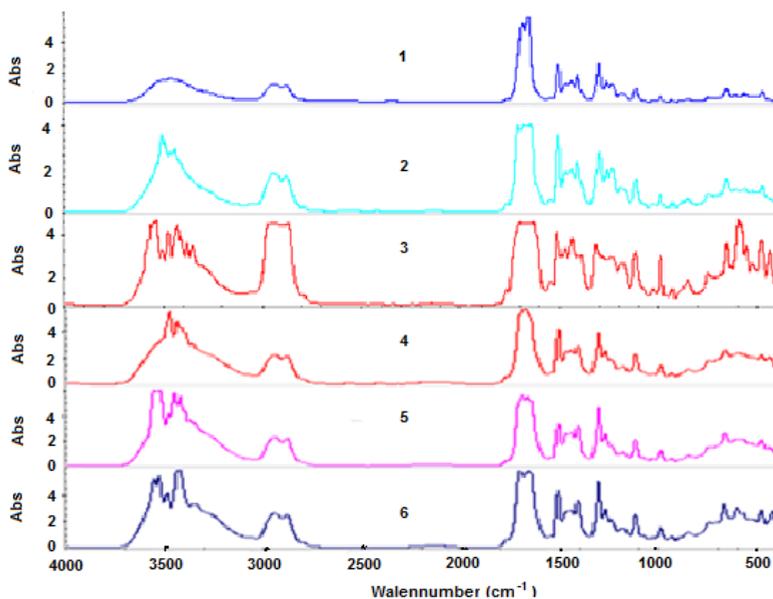
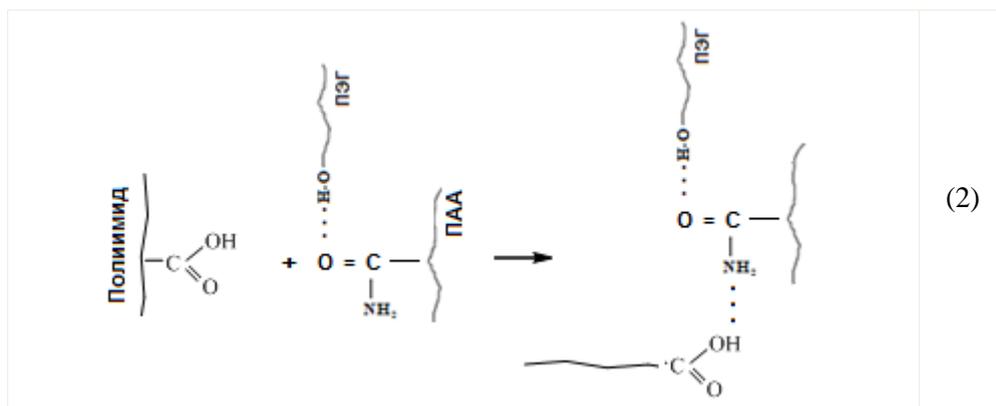


Рисунок 2 – ИК спектры алициклического ПИ (1), двойных (2,3) и тройных (4–6) композиций на основе полиимида с добавками полиэтилентерефталата: 2 – ПИ + 1.5 мас.% ПЭГ, 3 – ПИ + 2 мас.% ПЭГ, 4 – ПИ + 1.4 мас.% ПАА + 1 мас.% ПЭГ, 5 – ПИ + 1.4 мас.% ПАА + 2 мас.% ПЭГ, 6 – ПИ+1.4 мас.% ПАА + 2.5 мас.% ПЭГ.

Полиакриламид и полиэтиленгликоль при смешивании могут взаимодействовать друг с другом с участием функциональных групп с образованием полимерного ассоциата. Поэтому при добавлении двойной смеси ПАА + ПЭГ к полиимиду изменения в высокочастотной области при содержании 2 мас.% ПЭГ отличаются от такового в отсутствии ПАА (рис. 2, спектры 3 и 5). Кроме того, в результате полимер - полимерного взаимодействия полиакриламида с ПЭГ повышается средство полиэтиленгликоля к полиимидной матрице, что позволяет увеличить содержание ПЭГ в тройной композиции до 2.5 мас. %. При этом наблюдается небольшое повышение интенсивности в области поглощения С-Н связи алкильных групп (рис. 2, спектр 6), указывающее на гидрофобизацию.

Исходя из вышеизложенного, при введении в сополиимид двойной смеси ПАА + ПЭГ равномерное распределение полимерной добавки в исходной (со)полиимидной матрице происходит, по-нашему мнению, в результате образования наиболее вероятного Н-комплекса (2), отличного от такового (1).



Композиционные пленки на основе разработанных растворов тройных полимерных смесей ПИ + ПАА + ПЭГ, содержащих 1,4 мас. % ПАА и 1–2,5 мас. % ПЭГ, образуются с гладкой поверхностью, прозрачные без дефектов.

Интересные результаты получены при разработке композиционных смесей ПИ + АММ + ПЭГ. Природный минерал монтмориллонит и его алкилированная форма не растворяются в органических растворителях, в которых обычно проводят синтез различных полимеров, в т.ч. полиимидов. Поэтому обычно вводимый в полимер монтмориллонит модифицируют различными соединениями [29-33]. Кроме того, при получении полимерных композиций для эффективного совмещения частиц наполнителя с полимерной средой используют адсорбционное модифицирование наполнителя с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ). Образовавшиеся вследствие адсорбции на поверхности частиц твердой фазы прочно закрепленные слои ориентированных молекул, ПАВ позволяют сблизить природу наполнителя с полимерной средой, улучшить смачивание частиц наполнителя и распределение их в полимере [34]. Как показано в работе [29], ПЭГ, являющийся поверхностно активным веществом, адсорбируется посредством полярных центров на внутренней и внешней поверхности слоистого силиката, формируя органофильные слои, и, в конечном итоге, способствуя его совместимости с матричным полимером.

В реакционном растворе, в котором синтезированы композиции на основе ПИ + АММ + ПЭГ, происходит образование Н-комплексов кислотных групп (со)полиимида с концевыми гидроксильными группами ПЭГ, адсорбированными посредством полярных центров на внешней поверхности слоистого силиката. Частицы монтмориллонита в данном случае, этому не препятствуют, имея необходимое адсорбированное количество ПЭГ для сохранения растворимости на своих внешних и внутренних (межслоевое пространство) поверхностях [35].

Взаимодействие в композиционных смесях на основе ПИ + АММ + ПЭГ происходит аналогичным образом, что и для систем на основе алициклического (со)полиимида с ПЭГ [18], с образованием водородных

связей (рис.3). Но можно заметить, что в случае алкилированного монтмориллонита, который удалось предварительно растворить в растворе ПЭГ (5% в МП), наблюдается хорошая совместимость с ПИ. В данной системе АММ вводится до 3 мас. %, а ПЭГ до 6 мас. %, т.е. удается содержание поверхностно активного вещества увеличить, при этом пленка сохраняет свою прозрачность, получается без дефектов.

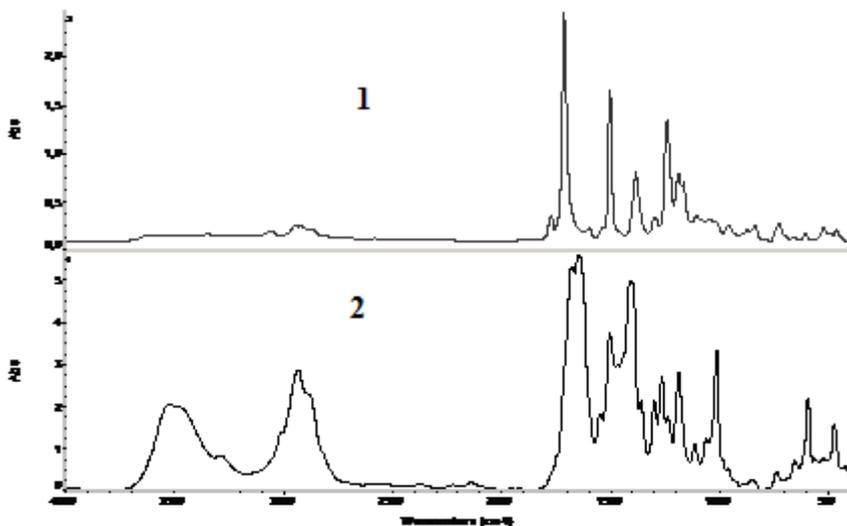


Рисунок 3 – ИК спектры

композиции ПИ + 3 мас% АММ + 6 мас.% ПЭГ (1) и термообработанной при 250°C пленки в тонком слое; (2) в растворе, в стеклах КВг.

Изучение композиционных смесей на основе ПИ + ПЭТФ + ПЭГ показало, что в взаимодействие между компонентами аналогично происходящему в тройной смеси ПИ + ПАА + ПЭГ, благодаря имеющимся у компонентов смеси функциональными группами. При добавлении двойной смеси ПЭТФ + ПЭГ к полиимидной основе образуется целевой композитный материал.

Композиционные пленки, сформованные из разработанных композиций на основе (со)полиимидов, ПЭГ и других добавок, были оценены по основным свойствам. В работе использовали пленки на основе алициклического ПИ_{АБ} и сополиимиды, полученные при сополиконденсации диангидридов трициклодецентетракарбоновой (АБ) и дифенилдоксидтетракарбоновой (ДФО) кислот. Критерием оценки термостойкости полиимидных материалов является температура начала разложения имидного цикла ($T_{н.р.}$), а механических свойств – прочность при разрыве ($\sigma_{рз}$, МПа) и относительное удлинение ($\epsilon_{рз}$, %). Для исходных полимеров ПИ, СПИ1 (АБ:ДФО = 90:10 моль%) и СПИ2 (АБ:ДФО = 85:15 моль%) $T_{н.р.}$ составляет 380, 405 и 406°C, соответственно. Введение пластифицирующих, а также неорганического наполнителя в

алициклический (co)полиимид повышают его термические и прочностные свойства. Для систем ПИ + ПЭГ и СПИ1; СПИ2 + ПЭГ значения $T_{н.р}$ имидного цикла увеличиваются до 402 и $\sim 417^{\circ}\text{C}$, соответственно [15,16,19]. В зависимости от природы модифицирующего компонента термические свойства тройной композиционной пленки повышаются в следующей последовательности: ПИ + ПЭТФ + ПЭГ ($T_{н.р.} = 423^{\circ}\text{C}$) > ПИ + ПАА + ПЭГ ($T_{н.р.} = 426^{\circ}\text{C}$) > ПИ + АММ + ПЭГ ($T_{н.р.} = 430^{\circ}\text{C}$) [16,17,19]. Наилучшее значение температуры разложения имидного цикла подтверждается дифференциальной кривой ТГА системы ПИ + АММ + ПЭГ (рис.4).

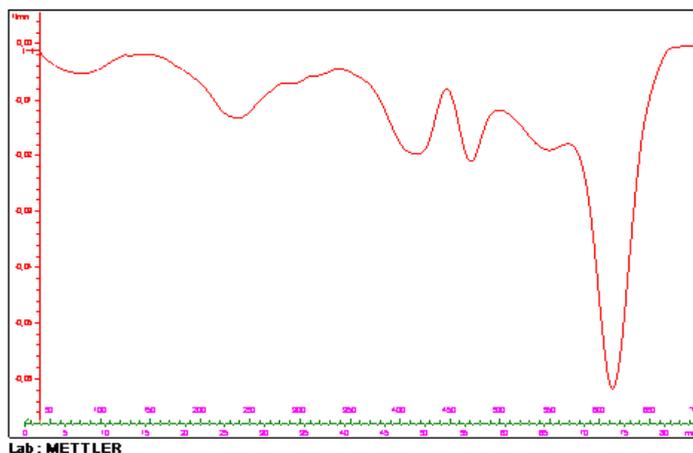
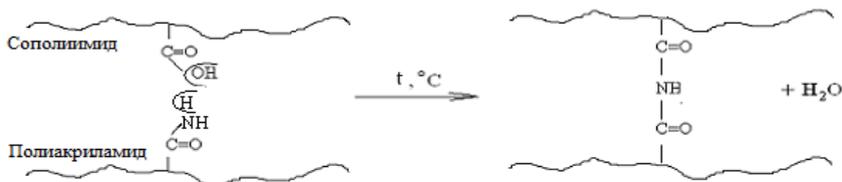


Рисунок 4 – Дифференциальная диаграмма ТГА композиционной пленки на основе ПИ + 3 мас.% АММ + 6 мас.% ПЭГ

Возрастание термоустойчивости композиционных пленок с добавками полифункциональных полимеров и природного наполнителя в сравнении с исходными (co)полиимидами, по-видимому, обусловлено частичными сшивками по функциональным группам с образованием различного типа межмолекулярных «мостиков», образующихся при термообработке материала до 250°C для полной циклизации имидного цикла полимерной матрицы. В случае введения в (co)полиимид двойной полимерной смеси ПЭТФ + ПЭГ, предполагается образование кислородного мостика между макромолекулами (co)полиимида и ПЭТФ. Полиэтиленгликоль, связанный с полиэтилентерефталатом Н-комплексом и разрушающийся при температуре выше 100°C , при термообработке равномерно распределяется в порах основного исходного полимерного пористого материала [14]. При термообработке пленки СПИ(ПИ) + ПАА + ПЭГ происходит образование межмолекулярной сшивки по типу [36]:



Для системы ПИ + АММ + ПЭГ с лучшими показателями свойств установлено, что алкилированный монтмориллонит в реакционном растворе ПИ образует гидратную форму алюмосиликатного комплекса $\text{Al}_2[\text{Si}(\text{OCH}_3)_4](\text{OH})_4$, который равномерно распределяется в полиимидной матрице и способствует повышению термоустойчивости материала в целом, при этом в пленке сохраняется совместимость всех компонентов [33].

Значения прочности на разрыв ($\sigma_{\text{рз}}$) композиционных пленок при переходе гомополиимида к сополимиду с добавками ПЭГ повышаются от 160 до 181 $^\circ\text{C}$ МПа и превышают аналогичные значения исходных (со)полимеров (ПИ $\sigma_{\text{рз}} = 71$; СПИ1 и СПИ2 – $\sigma_{\text{рз}} = 137, 138$ [14])

Для тройных систем прочностные свойства возрастают в той же последовательности, что и термическая устойчивость имидного цикла в композиции: ПИ + ПЭТФ + ПЭГ ($\sigma_{\text{рз}} = 168$ МПа) > ПИ + ПАА + ПЭГ ($\sigma_{\text{рз}} = 194$ МПа) > ПИ + АММ + ПЭГ ($\sigma_{\text{рз}} = 200$ МПа).

Во всех исследуемых композициях эластичность материала улучшается с введением ПЭГ. Он оказывает хорошие пластифицирующие действия, а именно относительное удлинение ($\varepsilon_{\text{рз}}$) увеличивается от 30 и ~20% для исходных ПИ и СПИ1/СПИ2, соответственно, до 45% и ~24% в присутствии ПЭГ с другими полимерами и минералом монтмориллонит.

Таким образом, в работе показана перспективность композиционных материалов на основе двойных и тройных композиций алициклического (со)полиимида и ПЭГ с улучшенными термическими и физико-механическими свойствами.

4. Заключение

Показано влияние поверхностно активного вещества – полиэтиленгликоля, на совместимость полифункциональных полимеров (ПИ, ПАА, АММ, ПЭТФ), а также органоминеральной добавки – монтмориллонита, в композиции с (со)полиимидной матрицей и возможные механизмы взаимодействий компонентов в смеси, способствующих их совместимости. При этом улучшаются термические и физико-механические свойства композиционного материала, которые были определены соответствующими методами термогравиметрического анализа и растяжения образца с постоянной скоростью деформирования (разрыва).

Установлено, что лучшими показателями исследуемых свойств обладают композиционные пленки ПИ(СПИ)+ПЭГ+АММ: $T_{\text{н.р.}} = 430^\circ\text{C}$, $\sigma_{\text{рз}} = 200$ МПа, $\varepsilon_{\text{рз}} = \sim 24\%$.

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

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

АЛИЦИКЛДІ (СО)ПОЛИМИД ПЕН ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ НЕГІЗІНДЕ КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ МАТЕРИАЛДАРДЫ АЛУДЫҢ КЕЙБІР ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ (қарау)

Өмірзақова М.Б.¹, Ысқақов Р.М.², Сариева Р.Б.¹, Еспенбетов А.А.¹, Қайнарбаева Ж.Н.¹

¹«А. Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

²«К.И. Сатпаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті», Алматы, Қазақстан

E-mail: umerzak@mail.ru

Түйіндеме: Машина жасау, ауыл шаруашылығы, тамақ өнеркәсібі, аспап жасау, электротехника, электроника және басқа да салалар үшін жаңа құрылымдық полимерлі материалдарды алудың қазіргі тенденциясы құрылымдық термопластика негізіндегі аралас композицияларды әзірлеу және пайдалану болып табылады. Құрылымдық материалдарды жасау үшін бастапқы компоненттердің арасында ыстыққа төзімді полимерлер, атап айтқанда полиимидтер ерекше орын алады. Бүгінгі күні термопластикалық және термореактивті полиимидтер мен басқа да имидті қабық түзетін полимерлер көп мөлшерде синтезделген, олар ерекше қасиеттері бар композициялық материалдарға сәтті өңделеді. Бұл жұмыстың мақсаты – құрамында басқа полимерлі қоспалары бар полиэтиленгликоль және монтмориллонит минералы бар алициклді (со)полиимидтер негізінде екілік және үштік полимерлі қоспаларды алу ерекшеліктерін қарастыру. Құрамдағы компоненттердің үйлесімділігіне полиэтиленгликоль сияқты беттік белсенді заттың әсері және композициялар мен пленкалардың ИҚ-спектроскопиясының деректері негізінде полифункционалды полимерлердің, сондай-ақ алкилді монтмориллониттің өзара әрекеттесуінің ықтимал механизмі көрсетілген. Үштік құрамдардың (со)полиимид + полиэтиленгликоль + қосымша компонент (полиакриламид, полиэтилентерефталат, алкилденген монтмориллонит) түзілу ерекшеліктері атап өтілді. Термогравиметриялық талдау және тұрақты деформация жылдамдығында материалды созу әдістерімен композициялардан түзілген қабықшаның жылу және физика-механикалық қасиеттері сипатталды. Зерттелген қасиеттердің ең жақсы көрсеткіштері полиимидті (сополиимид) + полиэтиленгликоль + алкирленген монтмориллониттің композициялық қабықшаларына тән екені анықталды: ыдыраудың басталу температурасы = 430°C, созылу күші = 200 МПа, салыстырмалы ұзару = ~24%.

Түйінді сөздер: алициклді (со)полиимид, полиэтиленгликоль, полиэтилентерефталат, полиакриламид, алкилденген монтмориллонит, композиция, сутектік байланыс, үйлесімділік

Өмірзақова Майра Бердигалиқызы	<i>хим. ғыл. докт., профессор, бас ғыл. қызметкер</i>
Ысқақов Ринат Маратұлы	<i>хим. ғыл. докт., профессор</i>
Сариева Рахима Баймухаметқызы	<i>хим. ғыл. канд., аға ғыл. қызметкер</i>
Еспенбетов Асылбек Алибекұлы	<i>хим. ғыл. докт., бас ғыл. қызметкер</i>
Қайнарбаева Жания Нұрбекқызы	<i>кіші ғыл. қызметкер</i>

Список литературы

1. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. *СПб.: Научные основы и технологии*, 2008, 822 с. <https://www.twirpx.com/file/2346082/> (дата обращения: 01.03.2022)

2. Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Современные полимерные композиционные материалы и их применение. *Международ. журн. прикл. и фунд. исслед.*, 2018, 5(1), 245-256. <https://applied-research.ru/article/view?id=12252> (дата обращения: 01.03.2022)

3. Yudin V.E., Bugrov A.N., Didenko A.L. Composites of multiblock (segmented) aliphatic poly(esterimide) with zirconia nanoparticles: Synthesis, mechanical properties, and pervaporation behavior. *Polym. Sci. Ser. B*, **2014**, 56, No. 6, 576-583. <https://doi.org/10.1134/S1560090414060165>
4. Meleshko T.K., Sushchenko I.G., Bogorad N.N., Gofman I.V., Svetlichnyi V.M., Rozova E.Yu., El'yashevich G.K., Kudryavtsev V.V., Yakimanskiy A.V. Conducting film-forming composites based on polyaniline-polyimide blends. *Polym. Sci. Ser. A*, **2009**, 51, No. 3, 311-316. <https://doi.org/10.1134/S0965545X09030109>
5. Rehman Sh., Li P., Zhou H.-W., Zhao X.-G., Dang G.-D., Chen Ch.-H. Thermally and hydrolytically stable-27-polyimides containing naphthalimide units. *Polym. Degr. and Stab.*, **2012**, 97, No. 9, 1581-1588. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.035>
6. Nikolaeva A., Gofman I., Yakimanskiy A., Ivankova E.M., Abalov I.V., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. Polyimide-Based Nanocomposites with Binary CeO₂/Nanocarbon Fillers: Conjointly Enhanced Thermal and Mechanical Properties. *Polymers*, **2020**, 12(9), 1952. <https://doi.org/10.3390/polym12091952>
7. Bayminov B.A., Zabegaeva O.N., Sapozhnikov D.A., Vygodskii Ya.S. Trends in the synthesis of polyimides and their Nanocomposites. *J. Nesmeyanov Inst. Organoelect. Comp. Russ. Academy Sci. "INEOS OPENЭ"*, **2021**, 4 (3), 78-89. <https://doi.org/10.32931/ieo2114r>
8. Gubanova G.N., Kononova S.V., Vylegzhanina M.E., Sukhanova, T.E., Grigor'ev A.I., Romashkova K.A., Svetlichnyi V.M., Korytkova E N., Christi M., Timpu D., Harabagiu V. Structure, Morphology, and Thermal Properties of Nanocomposites Based on Polyamido Imide and Hydrosilicate Nanotubes. *Russ. J. Appl. Chem.*, **2010**, 83, No. 12, 2175-2181. <https://doi.org/10.1134/S1070427210120207>
9. Кононова С.В. Полимерные композиционные мембраны для газоразделения и первапорации с наноструктурированным граничным слоем. Автореф. дисс. докт. хим. наук. С-Пб.: ИВС АН РФ, **2020**, 48 с. https://macro.ru/OLD_DOC/council/dis/KononovaSV/KononovaSV_ref.pdf (дата обращения: 01.03.2022)
10. Светличный В.М., Кудрявцев В.В. Полиимиды и создание современных конструкционных композиционных материалов. *Высокомолек. соед.*, **2003**, 45(Б), 984-1036. <https://cyberleninka.ru/article/n/poliimidy-i-problema-sozdaniya-sovremennyh-konstruktsionnyh-kompozitsionnyh-materialov/viewer> (дата обращения: 01.03.2022)
11. Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. Перспективные пути создания новых термостойких материалов на основе полиимидов. *Материалы Бел.Гос.Технич.Универ. Сер. «Химия и технология органических веществ, материалов и изделий»*, **2013**, No. 4, 145-149. <http://dx.doi.org/10.15688/jvolsu10.2014.3.4>
12. Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Брунилин Р.Б., Потаенкова Е.А. Растворимые полиимиды и сополиимиды с повышенной гидролитической устойчивостью на основе [(2-амино-) и (2аминометил)бицикло[2.2.1]гептен-3-ил]анилинов. *Высокомолек. соед.*, **2010**, 52А-Б, No. 10, 1861-1865.
13. Крутько Э. Т., Прокопчук Н.Р., Глоба А.И. Химическая модификация полипиромеллитимида. *Полимерные материалы и технологии*, **2017**, 3, № 1, 33-46. <https://elib.belstu.by/handle/123456789/22319> (дата обращения: 01.03.2022)
14. Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Сариева Р.Б. Модифицированные алициклические полиимиды. Алматы: Бекетаева, **2019**, 221 с.
15. Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sarieva R.B., Kainarbaeva Zh. N. Composite materials based on arylalicyclic copolyimide with additives of polyethylene glycol. *Хим. Журн. Каз.*, **2018**, No. 2, 165-171. <https://chemjournal.kz/index.php/journal/article/view/307> (дата обращения: 01.03.2022)
16. Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Сариева Р.Б., Кайнарбаева Ж.Н. Тройная композиция на основе алициклического полиимиды с полимерными добавками. *Хим. Журн. Каз.*, **2019**, No. 2, 109-117. <https://chemjournal.kz/index.php/journal/article/view/185/163> (дата обращения: 01.03.2022)
17. Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Сариева Р.Б. Изучение свойств композиций на основе сополиимидов с добавками алкилированного монтмориллонита. *Хим. Журн. Каз.*, **2020**, No. 3, 107-115. <https://chemjournal.kz/index.php/journal/article/view/104/86> (дата обращения: 01.03.2022)
18. Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Исаков Р.М., Сариева Р.Б., Кайнарбаева Ж.Н. Некоторые особенности получения тройных композиций на основе алициклического полиимиды и природного минерала монтмориллонита. *Хим. Журн. Каз.*, **2017**, No. 1, 248-253. <https://pps.kaznu.kz/ru/Main/FileShow/2/92020/1> (дата обращения: 01.03.2022)

19. Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Исаков Р.М., Сариева Р.Б., Артыкова Ф.Б. Пленочный материал на основе тройной композиции из алициклического полиимиды, полиэтилентерефталата и полиэтиленгликоля. *Изв. НАН РК. Сер. хим. и технол.*, **2013**, No. 2, 3-6. <http://nblib.library.kz/elib/library.kz/journal/Jubanov.Umerzakova.pdf> (дата обращения: 01.03.2022)
20. Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Алмабеков О.А., Бекмагамбетова К.Х. Галогенсодержащие полиимиды. Алматы: Эверо, **2004**, 217 с.
21. Dodda J.M., Kovbryk T., Kadlec J., Kullovb L. Preparation, characterization and thermal degradation study of poly(amide imide)s based on tri-component mixture of PMDA/BTDA, diamines and acid chloride. *Poly. Degrad. and Stab.*, **2013**, 98, 2306-2316. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.08.010>
22. Баранов А.О., Котова А.В., Зеленцкий А.Н., Прут Э.В. Влияние характера химической реакции на структуру и свойства смесей при реакционном смешении полимеров. *Успехи химии*, **1997**, 66, No. 10, 972-984. <https://doi.org/10.1070/RC1997v066n10ABEH000335>
23. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, **1974**, 2, 430, **1972**, 1, 30.
24. Паписов И.М. Полимер-полимерные взаимодействия и его роль при образовании макромолекул. *Материалы симпозиума «Кинетика и механизм макромолекулярных реакций»*. Москва, **1971**, 19.
25. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата: Наука, **1977**, 263 с.
26. Мэнсон Дж., Сперинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979. 439 с.
27. Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Исаков Р.М., Сариева Р.Б. Спектральные исследования новых композиционных пленок на основе алициклического полиимиды и полиэтилентерефталата. *Хим. журн. Каз.*, **2012**, No. 4, 63-68.
28. Zhubanov V.A., Isakov R.M., Sariyeva R.B., Abadi M. New film composites based on alicyclic polyimide. *Russ. J. Appl. Chem.*, **2007**, 80, 833-837. <https://doi.org/10.1134/S1070427207050278>
29. Герасин В.А., Бахов Ф.Н., Меркалова Н.Д., Королев Ю.М., Зубова Т.Л., Антипов Е.М. Влияние структуры слоя модификатора на совместимость полимеров с модифицированным монтмориллонитом. *Инженерно-физический журн.*, **2005**, 78, No. 5, 50-55. <https://doi.org/10.1007/s10891-006-0006-4>
30. Cheng C., Cheng H. Effect of reactive channel functional groups and nanocomposite of nanoscale mesoporous silica on properties of polyimide. *Macromolecules*, **2006**, 39, No. 22, 7583-7590. <https://doi.org/10.1021/MA060990U>
31. Трофимов А.Е., Степанов И.С., Теньковец А.В. Новый подход к синтезу органо-неорганических нанокompозитов. *Журн. прикл. химии*, **2007**, 80 (4), 627-631.
32. Соколова Ю.А., Шубанов С.М., Кадырин Л.Б., Калугина Е.В. Полимерные нанокompозиты. Структура. Свойства. *Пласт. массы*, **2009**, No. 3, 18-23.
33. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технологии. Москва: Интеллект, **2009**, 352 с. <https://urss.ru/cgi-bin/db.pl?lang=Ru&blang=ru&page=Book&id=108959>
34. Ширяева Е.А., Веролайнен Н.В., Кареева В.М., Ворончихина Л.И. Роль поверхностно-активных веществ в получении композиционного материала. *Современные наукоемкие технологии*. **2005**. No. 4. С. 65-66. <http://www.top-technologies.ru/ru/article/view?id=22709> (дата обращения: 01.03.2022)
35. Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Сариева Р.Б., Еспембетов А.А. Композиции на основе алициклического сополиимиды и алкилированного монтмориллонита. *Хим. Журн. Каз.*, **2020**, No. 2, 198-206. <https://chemjournal.kz/index.php/journal/article/view/88/70> (дата обращения: 01.03.2022)
36. Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sariyeva R.B. Composites based on alicyclic polyimide and polyacrylamide. *Russ. J. Appl. Chem.*, **2020**, 93, No. 11, 1674-1679. <https://doi.org/10.1134/S1070427220110075>.

References

1. Mikhayilin Yu.A. Heat-resistant polymers and polymer materials. *St. Petersburg: Professiya Publ.*, **2006**, 624 p. (In Russ.). <https://www.twirpx.com/file/2346082/> (Accessed 01.03.2022).
2. Kolossova A.S., Sokol'skaya M.K., Vitkalova I.A., Torlova A.S., Pikalov Ye.S. Modern polymer composite materials and their applications. *Mezhdunarodnyi zhurn. Prikladnykh i*

fundamental'nykh issledovaniy. Intern. J. Appl. and Basic Research. **2018**, *5(1)*, 245-256. (In Russ.). <https://applied-research.ru/ru/article/view?id=12252> (Accessed 01.03.2022).

3. Yudin V.E., Bugrov A.N., Didenko A.L. Composites of multiblock (segmented) aliphatic poly(esterimide) with zirconia nanoparticles: Synthesis, mechanical properties, and pervaporation behavior. *Polym. Sci. Ser. B*, **2014**, *56*, No. 6, 576-583. <https://doi.org/10.1134/S1560090414060165>

4. Meleshko T.K., Sushchenko I.G., Bogorad N.N., Gofman I.V., Svetlichnyi V.M., Rozova E.Yu., El'yashevich G.K., Kudryatsev V.V., Yakimanskiy A.V. Conducting film-forming composites based on polyaniline-polyimide blends. *Polym. Sci. Ser. A*, **2009**, *51*, No. 3, 311-316. <https://doi.org/10.1134/S0965545X09030109>

5. Rehman Sh., Li P., Zhou H.-W., Zhao X.-G., Dang G.-D., Chen Ch.-H. Thermally and hydrolytically stable-27, polyimides containing naphthalimide units. *Polym. Degrad. and Stab.*, **2012**, *97*, No. 9, 1581-1588. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.035>.

6. Nikolayeva A., Gofman I., Yakimanskiy A., Ivankova E.M., Abalov I.V., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. Polyimide-Based Nanocomposites with Binary CeO₂/Nanocarbon Fillers: Conjointly Enhanced Thermal and Mechanical Properties. *Polymers*, **2020**, *12(9)*, 1952. <https://doi.org/10.3390/polym12091952>.

7. Bayminov B.A., Zabegayeva O.N., Sapozhnikov D.A., Vygodskiy Ya.S. Trends in the synthesis of polyimides and their Nanocomposites. *J. Nesmeyanov Inst. Organoel. Comp. Russ. Academy Sci. "INEOS OPENЭ"*, **2021**, *4(3)*, 78-89. <https://doi.org/10.32931/102114r>. <http://ineosopen.org>

8. Gubanova G.N., Kononova S.V., Vylegzhanina M.E., Sukhanova, T.E., Grigor'ev A.I., Romashkova K.A., Svetlichnyi V.M., Korytkova E.N., Christi M., Timpu D., Harabagiu V. Structure, Morphology, and Thermal Properties of Nanocomposites Based on Polyamido Imide and Hydrosilicate Nanotubes. *Russ. J. Appl. Chem.*, **2010**, *83*, No. 12, 2175-2181. <https://doi.org/10.1134/S1070427210120207>.

9. Kononova S.V. Polymer composite membranes for gas separation and pervaporation with a nanostructured boundary layer. Avtoreferat dissertatsii doktora khimicheskikh nauk. Abstract diss. doc. chem. Sciences. St. Petersburg: Inst. Macromol. Compounds ASci. RF, **2020**, 48 p. (In Russ.). https://macro.ru/OLD_DOC/council/dis/KononovaSV/KononovaSV_ref.pdf (Accessed 01.03.2022).

10. Svetlichnyi V.M., Kudryatsev V.V. Polyimides and the creation of modern structural composite materials. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Polym. Sci.*, **2003**, *45(B)*, 984-1036. (In Russ.). <https://cyberleninka.ru/article/n/poliimidyi-i-problema-sozdaniya-sovremennyh-konstruktsionnyh-kompozitsionnyh-materialov/viewer> (Accessed 01.03.2022).

11. Krut'ko E.T., Prokopchuk N.R. Prospective production ways of new heat-resisting materials based on poliimides. *Materialy Bel.Gos.Tekhnich.Univer. Seriya. Khimiya i tekhnologiya organicheskikh veshchestv, materialov i izdeliy.* [Proc. Belarusian State Technol. University. Ser. Chemistry and technol. org. substances, materials and products], **2013**, No. 4, 145-149. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.15688/jvolsu10.2014.3.4>.

12. Novakov I.A., Orlinson B.S. Polymers, based on adamantane derivatives: synthesis, properties, direction of practical use. *Vysokomolek. soed. Polym. Sci.*, **2005**, *47 C*, No. 7, 1302-1331. (In Russ.).

13. Krutko E.T., Prokopchuk N.R., Globa A.I. Chemical modification of polypyromellitimide. *Polimernye materialy i tekhnologii. Polym. materials and techn.*, **2017**, *3*, No. 1, 33-46. (In Russ.). <https://elib.belstu.by/handle/123456789/22319> (Accessed 01.03.2022).

14. Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Sariyeva R.B. Modifitsirovannye alitsiklicheskie poliimidyi [Modified alicyclic polyimides]. *Almaty*, **2019**, 222 p. (In Russ.).

15. Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sariyeva R.B., Kainarbayeva Zh.N. Composite materials based on arylalicyclic copolyimide with additives of polyethylene glycol. *Chem. J. Kaz.*, **2018**, No. 2, 165-171. <https://chemjournal.kz/index.php/journal/article/view/307> (Accessed 01.03.2022).

16. Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sariyeva R.B., Kainarbayeva Zh.N. Triple composition on the basis of alicyclic polyimide with polymeric additives. *Chem. J. Kaz.*, **2019**, No. 2, 109-117. (In Russ.). <https://chemjournal.kz/index.php/journal/article/view/185/163> (Accessed 01.03.2022).

17. Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sariyeva R.B. Study of properties of compositions based on copoliimides with additives of alkylated montmorillonite. *Chem. J. Kaz.*, **2020**, No. 3, 107-115. (In Russ.). <https://chemjournal.kz/index.php/journal/article/view/104/86> (Accessed 01.03.2022).

18. Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Iskakov R.M., Sariyeva R.B., Kainarbayeva Zh.N. Some features of obtaining ternary compositions based on alicyclic polyimide and natural mineral montmorillonite. *Chem. J. Kaz.*, **2017**, No. 1, 248-253. (In Russ.). <https://pps.kaznu.kz/ru/Main/FileShow2/92020/1> (Accessed 01.03.2022).

19. Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Iskakov R.M., Sariyeva R.B., Artykova F.B. Film material on the basis of triple composition from alicyclic polyimide, polyethylene terephthalate and polyethylene glycol. *Izvestiya NAN RK. Seriya khimii i tekhnologii. Proceedings of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Chemistry and Technology Series*, **2013**, No. 2, 3-6. (In Russ.). <http://nblib.library.kz/elib/library.kz/journal/Jubanov.Umerzakova.pdf> (Accessed 01.03.2022).
20. Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Almabekov O.A., Bekmagambetova K.H. Galogensoderzhashchie poliimidy. Almaty: Evero, **2004**, 218. (In Russ.).
21. Dodda J.M., Kovbryk T., Kadlec J., Kullov L. Preparation, characterization and thermal degradation study of poly(amide imide)s based on tri-component mixture of PMDA/BTDA, diamines and acid chloride. *Polymer Degradation and Stability*, **2013**, 98, 2306-2316. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polyimdegstab.2013.08.010>
22. Baranov A.O., Kotova A.V., Zelenetskiy A.N., Prut E.V. Influence of the nature of a chemical reaction on the structure and properties of mixtures during reaction mixing of polymers. *Uspehi himii. Advances in Chemistry*, **1997**, 66(10), 972-984. <https://doi.org/10.1070/RC1997v066n10ABEH000335>
23. Entsiklopediya polimerov: v 3-x tomakh. M.: Sov. Entsiklopediya, **1972-1974**, 1, 30; 2, 430. (In Russ.).
24. Papissov I.M. Polymer-polymer interactions and its role in the formation of macromolecules. *Materialy simpoziuma «Kinetika i mekhanizm makromolekulyarnykh reaktsiy». Proc. Symp. "Kinetics and mechanism of macromolecular reactions"*, Moskau, **1971**, 19. (In Russ.).
25. Bekturov E.A., Bimendina L.A. Interpolimernye komplekсы. [Interpolymer complexes]. Alma-Ata: Nauka, **1977**, 263. (In Russ.).
26. Menson J., Spering L. Polimernye smesi i kompozity. [Polymer blends and composites]. Moskau: Khimiya, **1979**, 439p. (In Russ.).
27. Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Iskakov R.V., Sariyeva R.B. Spectral studies of new composite films based on alicyclic polyimide and polyethylene glycol. *Chem. J. Kaz.*, **2012**, No. 4, 63-68. (In Russ.).
28. Zhubanov B.A., Iskakov R.M., Sariyeva R.B., Abadie M.J. New film composites based on alicyclic polyimide. *Russ. J. Appl. Chem.*, **2007**, 80, 833-837. <https://doi.org/10.1134/S1070427207050278>
29. Gerassin V.A., Bakhov F.N., Merekalova N.D., Korolev Yu.M., Zubova T.L., Antipov E.M. Influence of the structure of a modifier layer on the compatibility of polymers with a modified montmorillonite. *J. Eng. Physics and Thermophysics*, **2005**, 78(5), 871-877. <https://doi.org/10.1007/s10891-006-0006-4>.
30. Cheng C., Cheng H. Effect of reactive channel functional groups and nanocomposite of nanoscale mesoporous silica on properties on properties of polyimide. *Macromolecules*, **2006**, 39, No. 22, 7583-7590. <https://doi.org/10.1021/MA060990U>
31. Trofimov A.Ye., Stepanov I.S., Ten'kovets A.V. A new approach to the synthesis of organic-inorganic nanocomposites. *Zhurn. Prikladnoy khimii, Russ. J. Appl. Chem.*, **2007**, 80 (4), 627-631. (In Russ.).
32. Sokolova Yu.A., Shubanov S.M., Kadyrin L.B., Kalugina Ye.V. Polymer nanocomposites. Structure. Properties. *Plasticheskie massy. Plastics*, **2009**, No. 3, 18-23. (In Russ.).
33. Bazhenov S.L., Berlin A.A., Kul'kov A.A., Oshmyan V.G. Polimernye kompozitsionnye materialy. Prochnost' i tekhnologii. [Polymer composite materials. Strength and technology]. Moskau: Intelekt, **2009**, 352 p. (In Russ.). <https://urss.ru/cgi-bin/db.pl?lang=Ru&blang=ru&page=Book&id=108959> (Accessed 01.03.2022).
34. Shirayeva E.A., Verolayinen N.V., Kareyeva V.M., Voronchikhina L.I. The role of surfactants in the production of a composite material. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii. Modern high technologies*, **2005**, No. 4, 65-66. (In Russ.). <http://www.top-technologies.ru/ru/article/view?id=22709> (Accessed on 01.03.2022).
35. Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sariyeva R.B., Yespenbetov A.A. Compositions based on alicyclic polyimide and alkylated montmorillonite. *Chem. J. Kaz.*, **2020**, No. 2, 198-206. (In Russ.). <https://chemjournal.kz/index.php/journal/article/view/88/70> (Accessed on 01.03.2022).
36. Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sariyeva R.B. Composites, based on alicyclic polyimide and polyacrylamide. *Russ. J. Appl. Chem.*, **2020**, 93, No. 11, 1674-1679. <https://doi.org/10.1134/S1070427220110075>