

COMPOSITE MATERIALS BASED ON ALICYCLIC COPOLYIMIDE AND ACRYLIC ACID COPOLYMER WITH ACRYLAMIDE

M. B. Umerzakova¹, R.M. Iskakov², R.B. Sarieva¹, Zh.N. Kainarbayeva^{1*}, A.A. Espenbetov¹

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

²Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

*E-mail: zhaniya.kn@gmail.com, umerzak@mail.ru

Abstract. *Introduction.* Progress in polymer materials science is mainly associated with the development of new composite materials, created by the introduction of modifying additives into the matrix polymer which improve polymer characteristics due to their properties. *The purpose* of this work is to obtain composite materials with improved thermal and mechanical properties from copolyimide based on dianhydrides of tricyclotetracarboxylic and diphenyloxidytetracarboxylic acids with diaminodiphenyl ether modified by a copolymer of acrylic acid with acrylamide. *Results and discussion.* Polymer compositions of copolyimides of arylalicyclic structure in combination with acrylic acid copolymer and acrylamide, as well as composite materials (film) based on them, were obtained. It was found that with an increase in the content of the added component from 0.35 to 2.0 wt%, uniformity is maintained in the polymer mixture. The infrared (IR) spectroscopy method shows that during formation of the above polymer mixtures the interaction of functional groups of the polymers under study with the formation of hydrogen bonds, which determine the homogeneity of the mixture. By methods of thermogravimetry and stretching of the sample with a constant deformation rate were used to determine, respectively, the thermal resistance and mechanical properties of the developed composite films. The increase of thermal resistance and strength of the film is explained by the formation of partial intermolecular cross-linking between the components of the mixture and the elasticity of the material – with the plasticizing effect of the additive. *Conclusion.* Polymer mixtures were obtained and composite films were molded on their basis.

Keywords: copolyimides, alicyclic dianhydride, aromatic dianhydride, copolymer of acrylic acid and acrylamide, composite films, properties

Umerzakova Maira Berdigalievna

Doctor of Chemical Sciences, Professor.

E-mail: umerzak@mail.ru

Iskakov Rinat Maratovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor.

E-mail: riskakov@mail.ru

Sarieva Rahima Baimukhambetovna

Candidate of Chemical Sciences.

E-mail: sarieva.rahima@mail.ru

Kainarbayeva Zhaniya Nurbekovna

Master. E-mail: zhaniya.kn@gmail.com

Yespenbetov Asylbek Alimbekovich

Doctor of Chemical Sciences.

E-mail: yespenbetov@mail.ru

Citation: Umerzakova M.B., Iskakov R.M., Sarieva R.B., Kainarbayeva Zh.N., Yespenbetov A.A. Composite materials based on alicyclic copolyimide and acrylic acid copolymer with acrylamide. *Chem. J. Kaz.*, 2023, 3(83), 15-27. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2023-3.2710-1185.24>

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО СОПОЛИМИДА И СОПОЛИМЕРА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С АКРИЛАМИДОМ

*М. Б. Умерзакова¹, Р. М. Искаков², Р. Б. Сариева¹,
Ж. Н. Кайнарбаева^{1*}, А. А. Еспенбетов¹*

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

²Satbayev University, Алматы, Казахстан

*E-mail: zhaniya.kn@gmail.com, umerzak@mail.ru

Резюме. *Введение.* Прогресс в области полимерного материаловедения в основном связан с разработкой новых композиционных материалов, создаваемых введением модифицирующих добавок в матричный полимер, улучшающих благодаря своим свойствам характеристики полимера. *Целью настоящей работы* является получение композиционных материалов с улучшенными термическими и механическими свойствами из сополимида на основе диангидридов трициклотетракарбоновой и дифенилоксидтетракарбоновой кислот с диаминодифениловым эфиром, модифицированного сополимером акриловой кислоты с акриламидом. *Результаты и обсуждение.* Получены полимерные композиции сополимидов арилалициклической структуры в сочетании с сополимером акриловой кислоты и акриламида, а также композиционных материалов (пленок) на их основе. Было установлено, что при увеличении содержания добавляемого компонента от 0.35 до 2.0 мас% в полимерной смеси сохраняется однородность. Сформованные из растворов этих композиций пленки получаются прозрачными, с гладкой поверхностью, хрупкости материала не наблюдается. Методом инфракрасной (ИК) спектроскопии показано, что при образовании указанных полимерных смесей происходит взаимодействие функциональных групп исследуемых полимеров с образованием водородных связей, которые обуславливают однородность смеси. Методами термогравиметрии и растяжения образца с постоянной скоростью деформирования определены, соответственно, термостойкость и механические свойства разработанных композиционных пленок. Повышение термостойкости и прочности пленки объясняется образованием частичной межмолекулярной сшивки между компонентами смеси; незначительное увеличение эластичности материала обусловлено пластифицирующим действием добавки, а эластичности материала – с пластифицирующим действием добавки. *Заключение.* Получены полимерные смеси и на их основе сформованы композиционные пленки.

Ключевые слова: сополимида, алициклический диангидрид, ароматический диангидрид, сополимер акриловой кислоты и акриламида, композиционные пленки, свойства

<i>Умерзакова Майра Бердигалиевна</i>	<i>Доктор химических наук, профессор</i>
<i>Искаков Ринат Маратович</i>	<i>Доктор химических наук, профессор</i>
<i>Сариева Рахима Баймухаметовна</i>	<i>Кандидат химических наук</i>
<i>Кайнарбаева Жания Нурбековна</i>	<i>Магистр</i>
<i>Еспенбетов Асылбек Алимбекович</i>	<i>Доктор химических наук</i>

1. Введение

Прогресс в области полимерного материаловедения в основном связан с разработкой новых композиционных материалов. Это обусловлено с тем, что введение модифицирующих добавок в матричный полимер приводит к формированию материалов с улучшенными характеристиками благодаря свойствам этих модификаторов. При этом, как следует из публикаций последних лет [1-7], не ослабевает интерес к созданию материалов на основе полиимидов, главным образом ароматического строения. Полиимидные пленкообразующие композиционные материалы успешно применяют для

эмалирования электропроводов, для использования в микроэлектронике и др. областях в виде различных пленочных покрытий [8-11], к которым предъявляются такие требования, как хорошая растворимость, цветность, гибкость, высокая прозрачность, хорошие адгезионные характеристики к напыляемым поверхностям. Современное развитие полимерных технологий ведет к непрерывному расширению класса полимерных композиционных материалов, т.к. позволяет создавать все более совершенные материалы функционального назначения.

Целью настоящей работы является получение композиционных материалов с улучшенными термическими и механическими свойствами из сополиимида на основе диангидридов трициклодеценттетракарбоновой и дифенилоксидтетракарбоновой кислот с диаминодифениловым эфиром, модифицированного сополимером акриловой кислоты с акриламидом.

Сведений о проведении аналогичных работ по созданию сополиимидов с трициклодецентными фрагментами в основной цепи другими казахстанскими и зарубежными учеными в литературе не обнаружено, что свидетельствует о новизне наших исследований.

2. Экспериментальная часть

N-метил-2-пирролидон (метилпирролидон), пиридин очищали перегонкой, их температуры кипения соответствовали приведенным в [12].

4,4'-диаминодифениловый эфир очищали сублимацией в вакууме при температуре 210°C и остаточном давлении 10^{-3} мм.рт.ст., $T_{пл} = 200-202^\circ\text{C}$.

Диангидриды трициклодеценттетракарбоновой (АБ) и дифенилоксидтетракарбоновой (ДФО) кислот очищали прогреванием в вакууме при остаточном давлении 10^{-3} мм рт.ст. и температурах 200 и 230°C, $T_{пл} = 350$ и 221°C, соответственно [10].

Сополимер акриловой кислоты с акриламидом (сополимер, АК-АА) производства «Aldrich и Bayer Material» (США) – молекулярной массы 250000, соотношением компонентов 30:70 мол%, соответственно, марки «хч», использовали без дополнительной очистки.

Сополиимиды на основе диангидридов трициклодеценттетракарбоновой, дифенилоксидтетракарбоновой кислот и диаминодифенилового эфира получали при перемешивании при соотношении АБ:ДФО = 90:10 (сополиимид-1) и 85:15 (сополиимид-2) мол% методом одностадийной сополиконденсации в растворе метилпирролидона (43 мас% от суммы мономеров) в присутствии 6 мас% пиридина при температуре 90°C в течении 0.5 ч. Затем в течении 20 мин температуру масляной бани повышали до 140°C и данный синтез при этой температуре продолжали 3.5 ч [10].

Композиции на основе сополиимида-1, сополиимида-2 с АК-АА получали следующим образом: конечный реакционный раствор сополиимида (43 мас% в метилпирролидоне) разбавляли растворителем до концентрации 30 мас%. Затем к раствору сополиимида добавляли требуемое

количество сухой навески сополимера из расчета, чтобы его содержание в смеси с сополиимидом составляло 0.35–2.0 мас% (остальное сополиимид). Композиционную смесь перемешивали при температуре 40°C в течение 2 ч.

Пленки на основе сополиимида-1 и сополиимида-2и их композиций с АК-АА формировали методом полива растворов сополиимидов и композиций (20–22 мас% в метилпирролидоне) на стеклянные поверхности, затем стеклянной палочкой раскатывали тонкий слой пленки; с целью удаления растворителя пленки предварительно высушивали нагреванием в воздушной среде в сушильном шкафу при температуре 90°C в течение 20 мин, затем температуру поднимали до 140°C и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч. Для более полной имидизации сополиимидной матрицы проводили дополнительную термообработку пленки при 250°C в течение 0.5 ч, предварительно сняв пленку с поверхности стекла.

Приведенные вязкости сополиимидов, термические и механические свойства сополиимидных и композиционных пленок на их основе определяли согласно методикам, приведенным в работе [13].

3. Результаты и их обсуждение

Интерес к сополимеру на основе акриловой кислоты и акриламида линейной структуры как пластифицирующей добавке к полимерам заключается в том, что он, имея в основной алифатической цепочке как кислотные группы, так и амидные группы, обладает амфотерными свойствами и несет как положительный, так и отрицательный заряд. В зависимости от способа активации данного соединения может быть задействована одна из указанных функциональных групп, или они могут работать одновременно [14]. Известно также, что сополиамиды обладают хорошими пленкообразующими свойствами и высокой адгезией к металлам, что не маловажно для получения термостойких и электроизоляционных лаков на их основе [15].

Полимерные композиционные материалы получают механическим и реакционным смешением. Первый процесс сводится к простому механическому перемешиванию растворов полимеров, при этом чаще происходит смешение на молекулярном уровне. Большое внимание привлекает реакционное смешение, т.е. введение модифицирующего полимера в процессе получения исходного высокомолекулярного соединения, при котором возможны взаимодействия между молекулами разноименных компонентов смеси. В данном случае достижение совмещения компонентов больше происходит на сегментальном уровне [16]. Поэтому во избежание процесса макромолекулярных реакций между полифункциональными полимерами при введении в акрилоциклический сополиимид добавки сополимера акриловой кислоты и акриламида целесообразно использовать механический метод смешения компонентов.

На первом этапе для определения влияния вводимых добавок данного сополимера (состава акриловая кислота : акриламид = 30:70 моль%) были

получены полимерные смеси с различным содержанием сополимера (0.35; 0.5; 1.0; 2.0 мас%) в растворе сополиимида-1 (АБ:ДФО = 90:10 моль%) и сополиимида-2 (АБ:ДФО = 85:15) методом механического смешения. Для этого в раствор сополиимида (30 мас% в растворе метилпирролидона) добавляли необходимое количество сухой навески добавки из расчета, чтобы состав смеси составил – сополиимид – 99.65–98.0, сополимер – 0.35–2.0 мас%. Затем образовавшуюся смесь перемешивали в течение 2 ч при 40°C, превышение этой температуры способствует процессу макромолекулярных реакций между кислотными группами сополимера и амидокислотными группами сополиимида, приводящих к гелеобразованию. Также следует отметить, что выбор для получения композиций сополиимидов, синтезированных при указанных соотношениях диангидридов, связан с достаточно высокими значениями их приведенной вязкости, приемлемыми для формования качественных пленок [17]. Приведенные количества вводимого в сополиимид сополимера являются оптимальными, поскольку при содержании сополимера в полимерной смеси менее 0.35 мас% улучшения термостойкости и прочности композиционной пленки в сравнении с исходной сополиимидной пленкой не происходит, а повышение его количества более 2.0 мас% – приводит к нарушению однородности материала, вследствие ограниченного растворения данного сополимера в используемом растворителе.

Взаимодействия, которые могут происходить при получении полимерных смесей сополиимид-1+сополимер и сополиимид-2+сополимер, были изучены методом инфракрасной (ИК) спектроскопии (Nicolet 5700 “Thermo Electron Corporation”, США) в спектральной области 500-4000см⁻¹. Полученные спектры композиций на основесополиимида-1 и различных количествах сополимера акриловой кислоты и акриламида приведены на рисунке 1.

Известно [18], что в системах с участием двух полимеров, содержащих такие группы как карбоксильная, амидная, гидроксильная, возможно взаимодействие с образованием между ними водородной связи. Образование Н-связиотражается смещением частоты в ИК спектре.

В используемой добавке – сополимере акриловой кислоты и акриламида, содержатся О-Н группы акриловой кислоты и NH₂-группы акриламида. Поэтому функциональные группы сополимера могут участвовать в образовании как внутримолекулярных, так и межмолекулярных Н-комплексов. Такие же, как в сополимере, функциональные группы содержатся в остаточных количествах (до 10% [19]) в недоимидизованных амидокислотных звеньях сополиимида, которые могут вступать во взаимодействие с сополимером. При этом в межмолекулярном комплексобразовании сополимера ссополиимидом при их механическом смещении при 40°C, по-видимому, участвуют функциональные группы, свободные от самоассоциативного состояния.

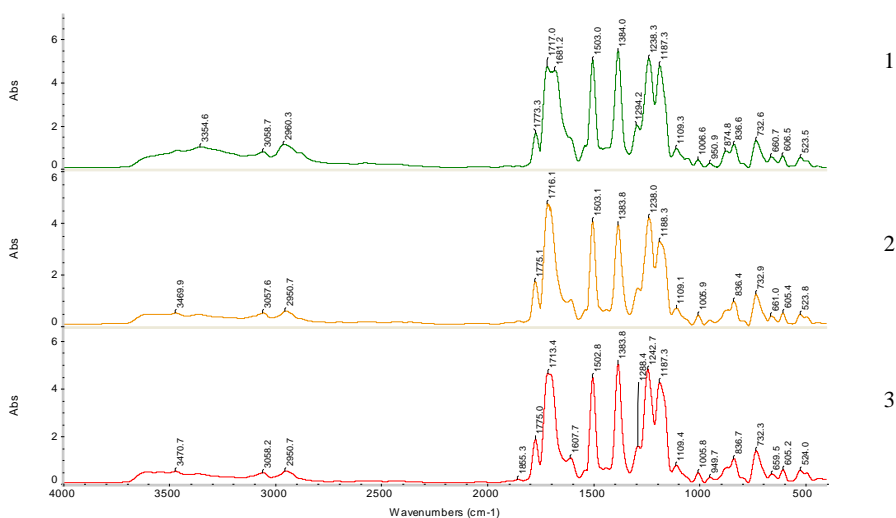


Рисунок 1 – ИК спектры композиций на основе сополиимида-1 с добавками 0.5 мас% (1); 1.0 мас% (2); 2.0 мас% (3) АК-АА в растворе метилпирролидона между стеклами КВг

В полимерной смеси, состоящей из 98.0–99.65 мас% сополиимида, полосы поглощения его имидных групп ($1713\text{--}1773\text{ см}^{-1}$, $\text{C}=\text{O}$) перекрывают характеристические полосы валентных колебаний остаточных амидокислотных групп сополиимида, прописывающихся в области 1705 , $\text{C}=\text{O}$ карбоксила, и 1650 см^{-1} , N-H амидогруппы, и функциональных групп вводимого сополимера, см^{-1} : 1714 ($\text{C}=\text{O}$ кислоты), 1670 ($\text{C}=\text{O}$) и 1610 (N-H) амида (рис. 1). Однако в спектрах композиций с различным содержанием вводимой добавки (рисунок 1) в сравнении с исходным сополиимидом (рисунок 2) имеются незначительные изменения, которые могут быть результатом взаимодействия между сополиимидом и сополимером. Так, при содержании в полимерной смеси 0.5 мас% сополимера его функциональные группы взаимодействуют с амидокислотной группой сополиимида-1, в результате этого в ИК спектре (рисунок 1, спектр 1) характеристическая полоса $\text{C}=\text{O}$ этой амидокислотной группы вследствие H -комплексобразования с вводимой добавкой смещается и прописывается в области 1681 см^{-1} . При использовании в композиции 1.0 мас% сополимера акриловой кислоты и акриламида, по-видимому, его функциональные группы, в основном, участвуют во внутримолекулярном взаимодействии. Поэтому групп, образующих межмолекулярный H -комплекс с сополиимидом-1, незначительное количество. Исходя из этого, в ИК спектре композиции (рис.1, спектр 2) наблюдается единый пик в области 1716 см^{-1} , отвечающий за колебание $\text{C}=\text{O}$ имиды, перекрывающий полосы амидокислотных групп. Дальнейшее увеличение количества вводимой добавки (2.0 мас%) приводит к H -комплексобразованию между функциональными группами компонентов полимерной смеси. При этом характеристическая полоса $\text{C}=\text{O}$

имидной группы сополиимида немного расширяется и прописывается в области $\sim 1713\text{--}1695\text{ cm}^{-1}$ (рис.1, спектр 3). Поскольку имидная группа не может участвовать в комплексообразовании с сополимером, указанные изменения в спектре (рисунок 1, спектр 3) следует отнести к амидокислотной группе сополиимида. Подтверждением образования Н-связи является также широкая полоса в области $3200\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$, отвечающая за колебание О-Н и N-Н связей сополиимида-1 [12]. В результате указанного взаимодействия сополимер акриловой кислоты и акриламида равномерно распределяется в сополиимидной матрице, что способствует совместимости компонентов полимерной смеси и получению в дальнейшем качественного материала из ее раствора [20].

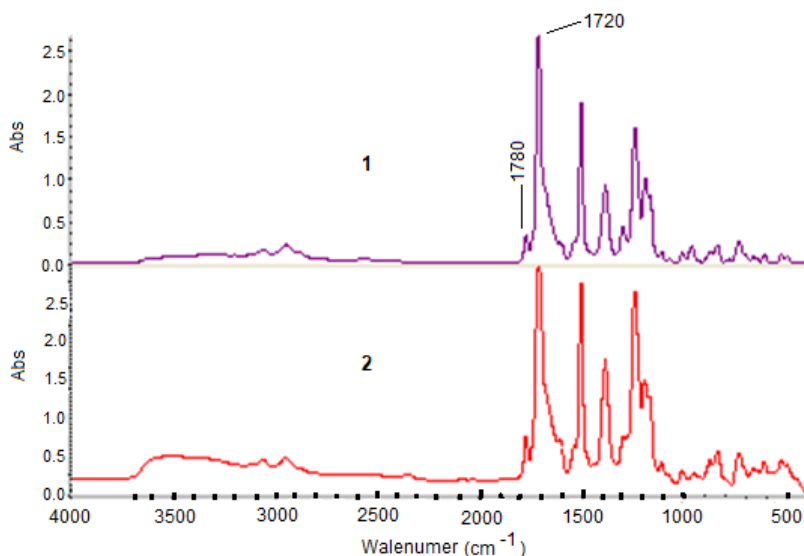


Рисунок 2 – ИК-спектры сополиимида-1 (1) и сополиимида-2 (2) в растворе метилпирролидона, в тонком слое на стекле КВг

В спектрах композиций на основе сополиимида-2 и сополимера акриловой кислоты и акриламида каких-либо особенностей не наблюдалось. На основании проведенных ИК спектроскопических исследований композиций из сополиимида-2 сделаны аналогичные вышеописанным для композиций на основе сополиимида-1 заключения.

Для получения пленок проводили разбавление реакционного раствора сополиимид-1 + АК-АА; сополиимид-2 + АК-АА до 20–22 мас% метилпирролидоном. Композиционные пленки получали в соответствии с методиками, приведенными выше в экспериментальной части. Предполагаем, что при обработке пленки при температуре 140°C , Н-комплексообразование между компонентами композиционного материала разрушается, однако совместимость сохраняется. Полученные пленки светло-коричневого цвета, с гладкой поверхностью, прозрачные,

однородные, без видимых дефектов. Для более полной имидизации сополиимидной матрицы пленку, высушенную при температуре 140°C в течение 1 ч дополнительно подвергали термообработке при 250°C в течение 0.5 ч. При этом параллельно с доциклизацией сополиимидов, по нашему мнению, возможно образование частичной сшивки по функциональным группам полимеров (реакция полимераналогичного превращения), образование пространственных структур, меняющих морфологию композиционного материала, вследствие незначительных количеств добавки (0.5–2 мас%) не происходит. Следует отметить, что в предполагаемой частичной межмолекулярной сшивке могут участвовать как ОН-группа амидокислоты сополиимидов с NH₂-группой акриламида сополимера, так и ОН-группа акриловой кислоты сополимера с NH₂-группой сополиимидов с образованием межмолекулярной имидной связи, аналогично приведенному в работе [17].

Таким образом, ИК спектроскопическими исследованиями показано, что в результате взаимодействия между функциональными группами полимеров в полимерной смеси происходит образование межмолекулярных Н-связей. При дополнительной термообработке пленки при температуре до 250°C возможна частичная межмолекулярная сшивка между разноименными функциональными группами сополиимидов и сополимера акриловой кислоты и акриламида. Указанные взаимодействия между функциональными группами компонентов полимерной смеси могут, соответственно, способствовать совместимости компонентов в композиционном материале [20], а также улучшению его термостойкости и прочности.

Для подтверждения выводов, сделанных на основании экспериментальных и ИК спектроскопических исследований, методами термогравиметрии и растяжения образца с постоянной скоростью деформирования проведена оценка, соответственно, термостойкости (по температуре начала разложения, T_{н.р.}) и механических свойств (прочность на разрыв, σ_{рз}, относительное удлинение, ε_{рз}) разработанных композиционных пленок. Проведенными исследованиями пленок из полимерных смесей сополиимидов с сополимером акриловой кислоты и акриламида установлено, что их указанные свойства в сравнении с исходной сополиимидной пленкой улучшаются.

На кривой ТГА композиционной пленки на основе сополиимидов-1 и 1.0 мас% взятой для исследования добавки (рисунок 3), на начальном участке до 100°C наблюдается выделение незначительных количеств конденсационной воды. В области температур 200–300°C удаляются остатки растворителя, содержащиеся в порах, поскольку пленки на основе арилалициклических сополиимидов являются пористым материалом [21]. Дальнейшее воздействие температуры на образец приводит к распаду имидного цикла сополиимидов (T_{н.р.} = 420°C). При температурах выше 460°C протекают более глубокие деструктивные процессы [17].

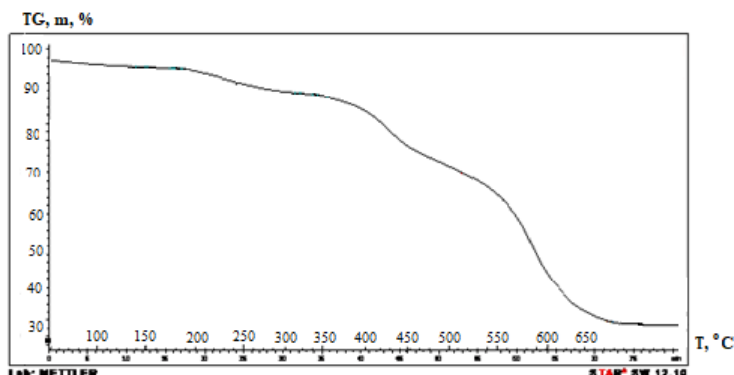


Рисунок 3 – Кривая термогравиметрического анализа композиционной пленки на основе сополиимида-1 + 1.0 мас% АК-АА, термообработанной до 250°C

Результаты исследования термических и физико-механических свойств полученных композиционных пленок на основе сополиимида-1 и сополиимида-2 с добавками сополимера приведены в таблице. Как видно из таблицы 1 изучаемые пленки обладают более высокими в сравнении с исходными сополимерами термическими и механическими характеристиками, при этом наилучшие показатели у пленок, полученных из исходных композиций состава: сополиимид-1 или сополиимид-2 – 98.0, АК-АА – 2.0 мас%. Выявленное повышение термостойкости и прочности композиционного материала, по-нашему мнению, связано с частичной межмолекулярной сшивкой между функциональными группами компонентов смеси. Незначительное улучшение эластичности материала, характеризуемое относительным удлинением, обусловлено пластифицирующим действием добавки.

Таблица 1 – Термические и физико-механические свойства композиционных пленок на основе сополиимид-1 и сополиимид-2 с АК-АА

Пленка, состав, мас%	$T_{н.р.}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{рз}, \text{МПа}$	$\varepsilon_{рз}, \%$
99.65 сополиимида-1+0.35 АК-АА/ 99.65 сополиимида-2+0.35 АК-АА	410/412	152/163	29/28
99.5 сополиимида-1+0.5 АК-АА / 99.5 сополиимида-2+0.5 АК-АА	416/420	155/158	28/27
99.0 сополиимида-1+1.0 АК-АА / 99.0 сополиимида-2+1.0 АК-АА	420/423	158/164	26/24
98.0 сополиимида-1+2.0 АК-АА / 98.0 сополиимида-2+2.0 АК-АА	424/428	171/176	23/22
Сополиимид-1/сополиимид-2*	405/408	150/162	20/17

* – данные работы [15], приведенные для сравнения

4. Заключение

Получены полимерные смеси на основе сополиимида-1и сополиимида-2с сополимером акриловой кислоты и акриламида при соотношении сополиимид : сополимер = 99.65–98.0 : 0.35–2.0. Методом ИК спектроскопии установлено, что в композиции в зависимости от количества вводимого в сополиимид добавки между ними происходит Н-комплексобразование, способствующие совместимости компонентов смеси.

На основе полученных полимерных смесей сформованы композиционные пленки, найдены условия получения пленок с улучшенными свойствами. Методами физико-химического анализа определены их термостойкость и физико-механические свойства. Найдено, что температура начала разложения пленок в зависимости от состава повышается на 5–23⁰С, прочность – на 5–14 МПа, а эластичность – на 3–11% в сравнении с исходными сополиимидами.

Показано, что повышение термостойкости и прочности композиционного материала связано с частичной межмолекулярной сшивкой между функциональными группами компонентов смеси, а эластичности материала – с пластифицирующим действием добавки. Отмечено, что указанная сшивка возможна при дополнительной термообработке пленки до 250⁰С.

Финансирование работы: 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 проекту № BR10965255 «Иновационные материалы полифункционального назначения на основе природного сырья и техногенных отходов» по программе целевого финансирования.

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

АЛИЦИКЛДІ СОПОЛИИМИД ПЕН АКРИЛАМИДТІ АКРИЛ ҚЫШҚЫЛЫНЫҢ СОПОЛИМЕРІНЕ НЕГІЗДЕЛГЕН КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ МАТЕРИАЛДАР

*М. Б. Умерзакова¹, Р.М. Искаков², Р. Б. Сариева¹,
Ж.Н. Кайнарбаева¹, А.А. Еспенбетов¹*

¹Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты, Алматы, Қазақстан

²Satbayev University, Алматы, Қазақстан

*E-mail: zhaniya_90nk@mail.ru, umerzak@mail.ru

Түйіндеме. *Kіріспе.* Полимерлі материалтану саласындағы прогресс негізінен матрицалық полимерге, олардың қасиеттеріне байланысты полимердің сипаттамаларын жақсартатын модификациялық қоспаларды енгізу арқылы жасалған жаңа композициялық материалдарды әзірлеумен байланысты. *Жұмыстың мақсаты* акриламидпен акрил қышқылының сополимерімен модификацияланған диаминодифенил эфирі бар трициклотетракарбон және дифенилоксид тетракарбон қышқылдарының диангидридтері негізінде сополиимид арқылы алынған термиялық және механикалық қасиеттері жақсартылған композициялық материалдарды алу болып табылады. *Нәтижелер және талқылау.* Акрил қышқылы және акриламидтің сополимерімен біріктірілген арилалициклді құрылымды сополиимидтердің полимерлі композицияларын, сондай-ақ олардың негізінде композициялық материалдарды (пленкаларды) алу шарттарын таңдау бойынша

зерттеулер жүргізілді. Қосылған компоненттің мөлшері 0,35-тен 2,0 мас % ұлғайған кезде полимер қоспасында біркелкілік сақталатыны анықталды. Бұл полимер қоспаларының түзілуі кезінде қоспаның біртектілігін, яғни оның компоненттерінің үйлесімділігін анықтайтын сутектік байланыстардың түзілуімен зерттелетін полимерлердің функционалды топтарының өзара әрекеттесуі инфрақызыл (ИК) спектроскопия әдісімен көрсетілген. 250°C аспайтын температурада пленкаларды қосымша термиялық өңдеу кезінде сополиимидтің функционалды топтары мен акрил қышқылының акриламидпен қосылған сополимері арасында молекулааралық имидтік байланыстың түзілуімен ішінара айқаспалы байланыс болатыны атап өтілді. Жасалған композициялық пленкалардың ыстыққа төзімділігі мен механикалық қасиеттерін анықтау үшін термогравиметрия және тұрақты деформация жылдамдығында үлгіні созу әдісі қолданылды. Пленканың ыстыққа төзімділігі мен беріктігінің жоғарылауы қоспаның компоненттері арасында ішінара молекулааралық айқаспалы байланыстың пайда болуымен түсіндіріледі; материалдың икемділігінің шамалы жоғарылауы қоспаның пластификациялық әсеріне байланысты. *Қорытынды.* Полимерлі қоспалар алынды және олардың негізінде композициялық пленкалар түзілді.

Түйін сөздер: полиимидтер, алициклді диангидрид, хош иісті диангидрид, акрил қышқылы мен акриламид сополимері, композициялық пленкалар, қасиеттері

<i>Умерзакова Майра Бердигалиевна</i>	<i>Химия ғылымдарының докторы, профессор</i>
<i>Искаков Ринат Маратович</i>	<i>Химия ғылымдарының докторы, профессор</i>
<i>Сариева Рахима Баймухаметовна</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Кайнарбаева Жания Нурбековна</i>	<i>Магистр</i>
<i>Еспенбетов Асылбек Алимбекович</i>	<i>Химия ғылымдарының докторы</i>

Список литературы

1. 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*, 6, 576-583. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1560090414060165>
2. 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*, 3, 311-316. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965545X09030109>
3. 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*, 9, 1581-1588. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2012.06.035>
4. Nikolaeva A. L., Gofman I. V., Yakimanskii A. V., 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. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/polym12091952>
5. Bayminov B.A., Zabegaeva O.N., Sapozhnikov D.A., Vygodskii Ya.S. Trends in the synthesis of polyimides and their Nanocomposites. *J. Nesmeyanov Inst. Organoeol. Comp. Russ. Academy Sci "INEOS OPEN"*, **2021**, *4*, 3, 78–89. DOI: <https://doi.org/10.32931/io2114r>
6. Крутько Э. Т., Прокопчук Н.Р. Перспективные пути создания термостойких материалов на основе полиимида. Труды БГТУ. Сер. «Химия и химическая технология органических веществ, материалов и изделий», **2013**, *4*, 145-150. DOI: <http://dx.doi.org/10.15688/jvolsu10.2014.3.4>
7. 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 27.03.2023).
8. Патент РФ 2409599. Полиимиды и сополиимиды, предназначенные для изготовления гидrolитически и термически устойчивых полиимидных материалов. Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Брунилин Р.В., Потаенкова Е.А., **2011**.

9. Патент Беларуси ВУ 11322. Полиимидная композиция для защиты кристаллов полупроводниковых приборов и интегральных схем. Крутько Э.Т., Глоба А.И., Галиева Ж.Н., Жарская Т.А., Глоба И.И., **2008**. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32832353> (Дата обращения 27.03.2023)
10. 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>
11. Патент РФ 2673294. Способ металлизации полиимидной пленки. Гапанович М.В., Тихонина Н.А., Новиков Г.Ф., **2018**. <https://patentimages.storage.googleapis.com/94/e8/76/73308b16433e7f/RU2673294C2.pdf> (Дата обращения 27.03.2023).
12. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, **1976**, 437-444, 202.
13. Умерзакова М.Б., Исаков Р.М., Сариева Р.Б., Еспенбетов А.А., Кайнарбаева Ж.Н. Некоторые особенности получения композиционных материалов на основе алициклического (со)полиимида и полиэтиленгликоля. *Хим. журн. Каз.*, **2022**, *2*, 159-171. DOI: <https://orcid.org/0000-0003-1566-4611>
14. Исаков Р.М., Батырбеков Е.О., Сулейменов И.Э., Бектуров Е.А., Жубанов Б.А. Полимерные биополимеры. Алматы: *Print-S*, **2006**, 270 с.
15. Semjonov S. L., Sapozhnikov D. A., Yerin D.Yu., Zabegaeva O. N., Kushtavkina I. A., Nishchev K.N., Vygodskii Ya.S., Dianov Ye. M. High-temperature polyimide coating for optical fibres. *Quantum Electronics*, **2015**, *45*, *4*, 330-332. DOI: <http://dx.doi.org/10.1070/QE2015v045n04ABEH015720>
16. Кабанов В.А. Энциклопедия полимеров. Москва, *Сов. Энци.*, **1974**, *2*, 728-730.
17. Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sarieva R.B. Composites based on alicyclic polyimide and polyacryl amide. *Russ. J. Appl. Chem.*, **2020**, *93*, *11*, 1674-1679. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427220110075>.
18. Мун Г.А., Нуркеева З.С., Хуторянский В.В., Уркимбаева П.И., Бектуров Е.А. Межмакромолекулярные комплексы и композиционные материалы на их основе. Алматы, **2018**, 136 с. <https://pps.kaznu.kz/ru/Main/FileShow2/130180/128/1/534/2018//> (дата обращения 27.03.2023).
19. Zhubanov B.A., Isakov R.M., Sarieva R.B., Abadie M. New film composites based on alicyclic polyimide. *Russ. J. Appl. Chem.*, **2007**, *80*, *5*, 833-837. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427207050278>
20. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технологии. М.: Интеллект, **2010**, 352 с. <http://www.id-intellect.ru/books/section-5/product-27/> (дата обращения 27.03.2023).
21. Zhubanov B.A., Matnshyan A.A., Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Isakov R.M. Composites Based on Doped Polyaniline and Polyimide with Tricyclodecene Structures in the Backbone. *Rus. J. Appl. Chem.*, **2011**, *84*, *11*, 1931-1935. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427211110164>

References

1. 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*, *6*, 576-583. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1560090414060165>
2. 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*, *3*, 311-316. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965545X09030109>
3. 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*, *9*, 1581-1588. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.035>
4. Nikolaeva A. L., Gofman I. V., Yakimanskiy A. V., 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. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/polym12091952>
5. Bayminov B.A., Zabegaeva O.N., Sapozhnikov D.A., Vygodskii Ya.S. Trends in the synthesis of polyimides and their Nanocomposites. *J. Neshmeyanov Inst. Organoel. Comp. Russ. Academy Sci "INEOS OPEN"*, **2021**, *4*, *3*, 78-89. DOI: [10.32931/io2114r](https://doi.org/10.32931/io2114r).

6. Krutko E.T., Prokopchuk N.R. *Perspektivnye puti sozdaniya termostojkikh materialov na osnove poliimida* [Prospective production ways of new heat-resisting materials based on polyimides]. *Materialy Bel. Gos. Tekhnich. Univer. Seriya. Khimiya i tekhnologiya organicheskikh veshchestv, material i izdeliy* [Proc. Belarusian State Technol. University. Ser. Chemistry and technol. org. substances, materials and products], **2013**, No 4, 145-149. (in Russ.). DOI: <http://dx.doi.org/10.15688/jvolsu10.2014.3.4>
7. Krutko E.T., Prokopchuk N.R., Globa A.I. *Himicheskaja modifikacija polipiromellitimida*. [Chemical modification of polypyromellitimide]. *Polimernye materialy i tekhnologii*, **2017**, 3, No 1, 33-46. (in Russ.).
8. Patent RF 2409599. *Poliimidy i sopoliimidy, prednaznachennye dlya izgotovleniya gidroliticheski i termicheski ustojchivykh poliimidnykh materialov* [Polyimides and copolyimides intended for the manufacture of hydrolytically and thermally stable polyimide materials], Novakov I.A., Orlinson B.S., Brunilin R.V., Potaenkova E.A., **2011**.
9. Patent RB 11322. *Poliimidnaya kompozitsiya dlya zashchity kristallov poluprovodnikovyykh priborov i integral'nykh skhem* [Polyimide composition for protecting crystals of semiconductor devices and integrated circuits], Krut'ko E.T., Globa A.I., Galieva Zh.N., Zharskaya T.A., Globa I.I., **2008**. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=32832353> (accessed on 3 March 2023).
10. Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Korobova N.Ye., Sarieva R.B. Obtaining and investigation of new metal-containing polymer compositions based on alicyclic polyimide. *Russ. J. Appl. Chem.*, **2017**, 90, 11, 1833-1839. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427217110167>
11. Patent RF 2673294. *Sposob metalizatsii poliimidnoyi plenki* [The method of metallization of polyimide film], Gapanovich M.V., Tikhonina N.A., Novikov G.F., **2018**. <https://patentimages.storage.googleapis.com/94/e8/76/73308b16433e7f/RU2673294C2.pdf> (accessed on 3 March 2023).
12. Gordon A., Ford R. *Sputnik khimika* [Chemist 's Satellite]. Moscow, Mir, 1976, 437-444, 202. (in Russ.).
13. Umirzakova M.B., Iskakov R.M., Sarieva R.B., Espenbetov A.A., Kaynarbayeva Zh.N. *Nekotorye osobennosti poluchenija kompozitsionnykh materialov na osnove aliciklicheskogo (so)poliimida i polijetilenglikolja*. [Some features of obtaining composite materials based on alicyclic (co)polyimide and polyethylene glycol]. *Chem. J. Kaz.*, **2022**, 2, 159-171. (in Russ.). DOI: <https://orcid.org/0000-0003-1566-4611>
14. Iskakov R.M., Batyrbekov E.O., Suleyimenov I.E., Bekturov E.A., Zhubanov B.A. *Polimernye biomaterialy* [Polimeric biomaterials]. Almaty, Print-S, **2006**, 270 p. (In Russ.).
15. Semjonov S. L., Sapozhnikov D. A., Yerin D. Yu., Zabegaeva O. N., Kushtavkina I. A., Nishchev K. N., Vygodskii Ya. S., Dianov Ye. M. High-temperature polyimide coating for optical fibres. *Quantum Electronics*, **2015**, 45, 4, 330-332. DOI: <http://dx.doi.org/10.1070/QE2015v045n04ABEH015720>
16. Kabanov V.A. *Entsiklopediya polimerov* [Encyclopedia of Polymers]. Moscow, Sov. Ents., **1974**, 2, 728-730. (In Russ.).
17. 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>
18. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Khutoryanskiy V.V., Urkimbaeva P.I., Bekturov E.A. *Mezhhmakromolekulyarnye kompleksi kompozitsionnye materialy na ikh osnove*. [Inter macromolecular complexes and composite materials based on them.]. Almaty, **2018**, 10-12. (In Russ.). <https://pps.kaznu.kz/ru/Main/FileShow2/130180/128/1/534/2018/> (accessed on 3 March 2023).
19. Zhubanov B.A., Iskakov R.M., Sarieva R.B., Abadie M. New film composites based on alicyclic polyimide. *Russ. J. Appl. Chem.*, **2007**, 80, 5, 833-837. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427207050278>
20. 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]. Moscow: Intelekt, **2010**, 352 p. (In Russ.). <http://www.id-intellect.ru/books/section-5/product-27/> (accessed on 3 March 2023).
21. 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. Appl. Chem.*, **2011**, 84, 11, 1931-1935. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427211110164>