

Композиция на основе алициклического сополиимида и полиэтилентерефталата

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

АО «Институт химических наук им.
А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан
*E-mail: umerzak@mail.ru

Добавки таких полимеров как полиэтилентерефталат, поликарбонат и полиуретан к другому высокомолекулярному соединению в большинстве случаев приводят к улучшению характеристик пленочных материалов исходного полимера. Они могут быть успешно использованы для получения композиционных пленок на основе полиимидов. В настоящей работе приводятся результаты исследований по подбору условий получения полимерных композиций сополиимидов ариалициклической структуры в сочетании с полиэтилентерефталатом и композиционных материалов (пленок) на их основе. Было установлено, что при увеличении содержания добавляемого компонента от 0.5 до 2 мас.% в композите сохраняется совместимость полимеров. Сформованные из растворов этих композиций пленки получают прозрачными, хрупкости материала не наблюдается, а его эластичность мало изменяется в сравнении с исходной сополиимидной пленкой. Методом ИК спектроскопии показано, что при образовании указанных полисмесей происходит взаимодействие функциональных групп исследуемых полимеров с образованием водородных связей, которые обуславливают совместимость компонентов смеси. Показано, что при дополнительной термообработке пленок при температуре не более 250°C происходит частичная межмолекулярная сшивка с образованием кислородного мостика между амидокислотой сополиимида и добавляемым компонентом. Данная сшивка способствует повышению термостойкости и прочности пленки. Отмечено, что для проведения широких исследований предпочтительнее применение более простого и технологичного метода механического смешения компонентов.

Ключевые слова: ариалициклический (co)полиимид; полиэтилентерефталат; композиционная пленка; водородная связь; термообработка.

Алициклді сополиимид пен полиэтилентерефталат негізіндегі композиция

М.Б. Өмірзакова*, Р.Б. Сариева,
А.А. Еспенбетов, Ж.Н. Қайнарбаева

«А. Б. Бектуров атындағы Химия
ғылымдары институты» АҚ,
Алматы, Қазақстан
*E-mail: umerzak@mail.ru

Полиэтилентерефталат, поликарбонат және полиуретан сияқты полимерлерді басқа жоғары молекулалық қосылыстарға қосылуы көп жағдайда бастапқы полимер пленкаларының қасиеттерін жақсартуға әкеледі. Оларды полиимидтер негізде композитті пленкаларды ретінде қолдану тиімді болады. Бұл жұмыста ариалицикл құрылымды сополиимидтер мен полиэтилентерефталат аралас полимерлік композицияларды алу шарттарын таңдау зерттелген. Сонымен бірге, олардан композициялық материалдар (қабықшалар) жасау мүмкіндіктерін зерттеу қарастырылған. Композитке қосылған компоненттің мөлшері 0,5 тен 2 мас.% ке дейін ұлғайтқанда полимерлер өзара бірігіп кеткені анықталған. Бұл композициялардың ерітінділерінен пайда болған қабықшалар мөлдір болады, материалдың сынғыштығы байқалмайды, ал серпімділігі бастапқы сополиимидті пленкамен салыстырғанда аз өзгереді. ИҚ спектроскопия әдісімен көрсетілген полимерлі қоспалар түзілу кезінде зерттеліп жатқан полимерлердің функционалды топтары өзара сутектік байланыстар түзілуімен әрекеттесетіні көрсетілген. Бұндай жағдай қоспаның компоненттерінің өзара үйлесімділігін береді. Қабықшаларды 250°C аспайтын температурада қосымша термиялық өңдеу кезінде сополиимидтің амид қышқылы мен қосымша компонент арасындағы оттекті көпір түзу арқылы ішінара молекулааралық тігілу пайда болатыны анықталды. Бұндай тігу пленканың ыстыққа төзімділігі мен беріктігін арттыруға көмектеседі. Ауқымды зерттеулер жүргізу кезінде компоненттерді араластыру үшін қарапайым технологиялық әдісін қолдану тиімді екені айтылған.

Түйін сөздер: ариалициклді (co)полиимид; полиэтилентерефталат; композициялық пленка; сутектік байланыс; термоөңдеу.

Composition based on alicyclic copolyimide and polyethylene terephthalate

M.B. Umerzakova*, R.B. Sarieva,
A.A. Yespenbetov, Zh.N. Kainarbayeva

"Institute of chemical sciences named after
A.B. Bekturov" JSC, Almaty, Kazakhstan
*E-mail: umerzak@mail.ru

The addition of polymers such as polyethylene terephthalate, polycarbonate and polyurethane to another high molecular weight compound often provides improvement of properties of initial polymerfilms. These compounds can be successfully applied for obtaining of composite films based on polyimides. In the present work, conditions of making polymer composite films with arylalicyclic structured copolyimides and influence of polyethylene terephthalate on them were studied. It was found that, addition of component from 0.5 to 2 wt.% provides retaining of the polymers' compatibility in the composite. Films formed from solutions of these compositions are transparent, brittleness of the material is not observed and there were little changes in elasticity compared with original copolyimide film. FTIR studies showed that the formation of these polymer blends leads to the interaction of functional groups of the polymers with hydrogen bonds, which determine the blend components compatibility. It has been found that, upon additional heat treatment of the films no more than 250°C, intermolecular crosslinking partially occurs with formation of an oxygen bridge between the amide acids of copolyimide and the added component. Such crosslinking provides increase of heat resistance and strength of the film. It should be noted that, for carrying out extensive research, it is preferable to use a simple method of mechanical mixing for components.

Keywords: arylalicyclic (co)polyimide; polyethylene terephthalate; composite films; hydrogen bonding; heat treatment.



Композиция на основе алициклического сополиимида и полиэтилентерефталата

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

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», ул. Ш. Уалиханова 106, Алматы 050010, Казахстан

*E-mail: umerzak@mail.ru

1. Введение

Термостойкие полиимиды являются термопластами, у которых проявляется текучесть при температурах ниже температуры начала их термодеструкции, а также это реактопласты, содержащие концевые реакционно-способные группы. В публикациях последних лет эти свойства широко применяются для получения композиционных материалов на основе полиимидов, главным образом ароматического строения [1-7], в которых рассматривают вопросы влияния вводимых добавок на свойства композитов на их основе и области их применения. Полиимидные пленкообразующие композиционные материалы успешно применяют для получения эмалированных проводов из меди алюминия, стали [8]. Известны работы по созданию аналогичных лаков для использования в микроэлектронике [9, 10], где требуются хорошо растворимые материалы, обладающие цветностью, гибкостью, высокой прозрачностью, хорошими адгезионными характеристиками к напыляемым слоям металлов. Добавки таких полимеров как полиэтилентерефталат, поликарбонат и полиуретан, к другому высокомолекулярному соединению в большинстве случаев приводят к улучшению характеристик пленочных материалов на основе основного полимера и могут быть успешно использованы для получения композиционных пленок на основе полиимидов [11-13]. Такой подход к проблеме увеличения прочности и термостойкости был успешно использован нами при разработке пленочных материалов на основе алициклического полиимида и ряда полимерных добавок (поликарбонат, полиэтилентерефталат, полиэтиленгликоль и др.) [14-16]. Аналогичные работы с полиимидами ариалициклической структуры с

трициклодеценовыми фрагментами в основной цепи другими казахстанскими и зарубежными учеными не проводились, что свидетельствует о новизне наших исследований.

В настоящей работе приводятся результаты исследований по подбору условий получения полимерных композиций сополиимидов ариалициклической структуры в сочетании с полиэтилентерефталатом и композиционных материалов (пленок) на их основе.

2. Эксперимент

2.1 Очистка исходных соединений и растворителей
4,4'-Диаминодифениловый эфир (т.пл.=188°C) очищали сублимацией в вакууме (0,8 атм.) при 202°C [17]. Диангидрид трицикло-(4,2,2,0^{2,5})дец-7-ен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (АБ, т.пл.=348-350°C [5]) очищали промывкой ацетоном марки «хч» и последующим прогреванием в вакууме (0,8 атм.) при 200°C. Диангидрид 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (ДФО, т.пл.=221°C [18]) очищали прогреванием в вакууме (0,8 атм.) при 230°C. Структура диангидридов идентифицирована по данным ИК спектроскопии.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) молекулярной массы 40000, гранулированный, марки «хч» компании «Aldrich и Bayer Material» (США) использовали без дополнительной очистки. N-метил-2-пирролидон (МП), пиридин очищали согласно методикам [17,19].

2.2 Физико-химические методы исследования
ИК спектры композиционных растворов в метилпирролидоне смесей сополиимидов с ПЭТФ и пленок на их основе снимали на приборе: ИК-Фурье-спектрометр

«Nicolet 5700», производства Thermo Electron Corporation, между стеклами KBr в области 500-4000 см⁻¹ при комнатной температуре.

Вязкость растворов полимеров ($\eta_{\text{пр}}$, 0,5% в МП) измеряли в вискозиметре Уббелодде при 25°C.

Термостойкость композиционных пленок определяли методом термогравиметрии (ТГА) на приборе «MetlerToledo» TGA/SDTA 851^c (Швейцария) при постоянной скорости нагрева 8°C/мин.

Диаграмму дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) снимали на приборе NETZCH 409 PC/PG при скорости нагрева 4°C/мин, Proteusprogram Version 48.5 (Германия).

Прочность на разрыв ($\sigma_{\text{рз}}$) и относительное удлинение ($\epsilon_{\text{рз}}$) для образцов размером 60x10 мм², толщиной 0,045-0,055 мм изучали на разрывной машине Com-TemTesting Equipment (США) при скорости разрыва 50 мм/мин.

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

$$\delta_{\text{рз}} = \frac{P_{\text{рз}}}{d \cdot b}$$

где $P_{\text{рз}}$ – нагрузка, при которой образец разрушается, Н;

d – толщина рабочей части образца, мм;

b – ширина рабочей части образца, мм (10).

Относительное удлинение при разрыве рассчитывали по формуле:

$$\epsilon_{\text{рз}} = \frac{\Delta l_{\text{рз}}}{l_0} \cdot 100\%$$

где $\Delta l_{\text{рз}}$ – приращение длины рабочей части при разрыве, мм;

l_0 – исходная длина рабочей части, мм (40).

2.3 Получение сополиимидов, их композиций и пленок

Исходный сополиимид на основе АБ, ДФО и ДАДФЭ при соотношении данных диангидридов 90:10 моль % (СПИ1) получали одностадийной сополиконденсацией в присутствии каталитических количеств пиридина по следующей методике: в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, трубкой для ввода инертного газа (для удаления паров воды, выделяющейся в ходе сополиконденсации) и хлоркальциевой трубкой, помещали 12,33 г (0,045 моля) АБ, 1,55 г (0,005 моля) ДФО, 10,00 г (0,05 моля) ДАДФЭ, приливали 30,9 мл (43 мас. % от суммы мономеров) МП и добавляли 1,46 мл (6 мас. % от суммы мономеров)

пиридина. Колбу с реакционным раствором опускали в масляную баню, прогретую до 90°C, и при перемешивании синтез проводили в течение 0,5 ч. Затем в течении 20 мин температуру масляной бани повышали до 140°C и реакционную смесь при этой температуре перемешивали 3,5 ч. С учетом времени для повышения температуры общая продолжительность синтеза 4,3 ч. После завершения синтеза и охлаждения реакционного раствора до комнатной температуры готовили 0,5% раствор композиции для измерения его приведенной вязкости ($\eta_{\text{пр}} = 1,67$ дл/г).

Подобным образом проводили синтез СПИ2 (при соотношении АБ:ДФО=85:15), $\eta_{\text{пр}} = 1,9$ дл/г.

Методом реакционного смешения композиционную смесь на основе СПИ2+0,5 мас. % ПЭТФ получали согласно методике: в колбу помещали 11,645 г (0,0425 моля) АБ, 2,325 г (0,0075 моля) ДФО, 10,00 г (0,05 моля) ДАДФЭ, 0,12 г (0,5 мас. % от суммы мономеров) ПЭТФ, приливали 30,9 мл (43 мас. % от суммы мономеров) МП и добавляли 1,46 мл (6 мас. % от суммы мономеров) пиридина. Колбу с реакционным раствором опускали в масляную баню, прогретую до 90°C, и при перемешивании проводили синтез в течение 0,5 ч. Затем в течении 0,3 ч температуру масляной бани повышали до 140°C и реакционную смесь при этой температуре перемешивали 3,5 ч, $\eta_{\text{пр}} = 1,45$ дл/г. Аппаратурное оформление аналогично использованному при синтезе СПИ1

Композиционные смеси на основе СПИ1 и 0,5-2,0 мас. % ПЭТФ, а также СПИ2 в сочетании с 0,75-2,0 мас. % этой добавки получали согласно описанной выше методике реакционного смешения.

Примеханическом методесмешения композиционную смесь на основе СПИ1+1,0 мас. % ПЭТФ получали следующим образом: предварительно конечный реакционный раствор СПИ1 (43 мас. % в МП) разбавляли до 25 мас. % метилпирролидоном. Затем к 4,125 г 25 мас. % раствора СПИ1 добавляли 0,041 г 2,0 мас. % раствора ПЭТФ в метилпирролидоне, что соответствует составу композиции: 99 мас. % СПИ2 + 1 мас. % ПЭТФ. Колбу с полимерной смесью помещали в масляную баню, прогретую до 75°C, и при этой температуре перемешивали в течении 1 ч. Термообработанная пленка, полученная из данной смеси, имеет $\sigma_{\text{рз}} = 170$ МПа; $T_{\text{н.р.}} = 430$ °C; $\epsilon_{\text{рз}} = 17,3\%$.

Композиционные смеси на основе СПИ1 с другими содержаниями добавки и СПИ2+0,5-2 мас. % ПЭТФ получали аналогично с добавлением различного количества 2 мас. % раствора ПЭТФ в МП к конечному реакционному раствору СПИ1 и СПИ2, чтобы содержание добавки в смеси с сополиимидом составило 0,5-2 мас. % (остальное СПИ). Реакционный раствор СПИ2 (43 мас. %) предварительно разбавляли метилпирролидоном до 20 мас. %.

Пленки из композиций на основе СПИ1 и 0,5-2,0 мас. % ПЭТФ получали следующим образом: раствор 25 мас. % концентрации полимерной смеси выливали на стеклянную подложку и стеклянной палочкой раскатывали тонкий слой пленки. С целью удаления растворителя пленку

предварительно высушивали нагреванием в сушильном шкафу в воздушной среде при температуре 90°C в течение 0,5 ч, затем температуру поднимали до 140°C и держали при этой температуре 1 ч. Пленку охлаждали до комнатной температуры и осторожно снимали со стеклянной поверхности.

Пленки из композиций на основе СПИ2 и 0,5-2,0 мас. % ПЭТФ получали аналогично из 20 мас. % раствора полимерной смеси.

С целью улучшения термостойкости и прочности пленки осуществляли дополнительную термообработку в сушильном шкафу при 250°C в течение 0,5 ч в воздушной среде.

3. Результаты и обсуждение

К настоящему времени нами проведены многочисленные исследования по модификации алициклических полиимидов, а также сополиимидов на основе диангидридов трициклодецететракарбоновых кислот и ароматических диангидридов [14,17,18]. Актуальность проведения этих исследований обусловлена необходимостью улучшения некоторых свойств алициклических и арилалициклических полиимидов, таких как термостойкость, прочность, эластичность и др. Поскольку эти полиимиды обладают более низкими значениями термостойкости в сравнении с ароматическими аналогами [18]. Известно, что одним из путей решения этой задачи является модификация полимеров органическими, в том числе полимерными, и неорганическими соединениями, а также природными минералами [4,5,20-22].

Выбор полиэтилентерефталата в качестве модифицирующей добавки к арилалициклическим сополиимидам при разработке новых композиционных материалов обусловлен его высокими эксплуатационными характеристиками в диапазоне рабочих температур от -60 до 170°C. Пленки из ПЭТФ обладают хорошей прочностью при растяжении, а также высокими показателями модуля упругости, ударной вязкости, устойчивости к истиранию и многократной деформации при растяжении и изгибе [18].

На первом этапе данной работы для определения влияния добавок полиэтилентерефталата на процесс получения сополиимида были проведены его синтезы при соотношении диангидридов АБ:ДФО=90:10 моль % (СПИ1) в присутствии 0,5 мас. % ПЭТФ по отношению к сумме мономеров и в его отсутствии. Процесс осуществляли методом одностадийной (равновесной) сополиконденсации АБ и ДФО с диаминодифениловым эфиром в среде метилпирролидона при 90°C в течение 4 ч, через равные промежутки времени, отбирая пробы для измерения вязкости. Показано, что ПЭТФ практически не оказывал влияния на вязкость. Также обнаружено, что в ИК спектре пробы, взятой через 30 мин синтеза композиции в присутствии 0,5 мас. % ПЭТФ, увеличения интенсивности

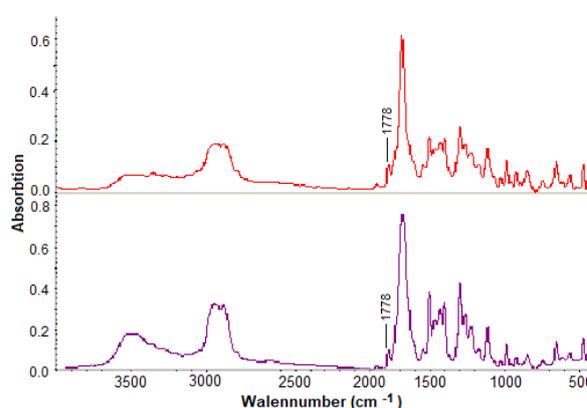


Рисунок 1 – ИК-спектры СПИ1, полученного сополиконденсацией АБ, ДФО и диаминодифенилового эфира в среде метилпирролидона в присутствии 0,5 мас. % ПЭТФ (а) и в его отсутствии (б) в течение 30 мин (в стеклах KBr)

характеристической полосы поглощения сополиимида в области $1778 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ в сравнении с аналогичной пробой СПИ1, получаемой в отсутствие добавки, практически не происходит (рисунок 1). Исходя из этого, сделано заключение, что ПЭТФ не оказывает влияния на процесс образования сополиимида.

Далее проведены исследования по поиску оптимальных условий получения композиций арилалициклических сополиимидов в присутствии ПЭТФ. Предварительными синтезами СПИ1 и СПИ2 установлено, что для получения термодинамически совместимых пленок на основе сополиимидов и полиэтилентерефталата, добавку в раствор СПИ можно вводить как реакционным, так и механическим способом смешения. Ранее проведенными исследованиями было показано, что сополимеры СПИ1 и СПИ2, полученные при указанных соотношениях диангидридов, характеризуются наибольшей вязкостью и хорошими пленкообразующими свойствами. Дальнейшее увеличение содержания диангидрида дифенилоксидтетракарбоновой кислоты в сополимере приводит к переходу процесса к условиям неравновесной поликонденсации [18], что, по-видимому, связано с неполным удалением из реакционной зоны паров воды, выделяющейся в ходе реакции сополиконденсации, при используемом аппаратном оформлении проводимого процесса. Поэтому для проведения данной работы выбраны данные сополиимиды.

В связи с тем, что в присутствии пиридина получают сополимеры с более высокими значениями вязкости, чем в его отсутствии, синтезы композиций на основе сополиимидов и полиэтилентерефталата проводили в присутствии 6 мас. % пиридина.

Найдено, что при получении исследуемых полимерных смесей методом реакционного смешения в растворе

Таблица 1 – Значения приведенной вязкости полученных композиций на основе сополиимидов и полиэтилентерефталата (температура синтеза 90-140°C, продолжительность 4,3 ч, в присутствии 6 мас. % пиридина, растворитель метилпирролидон)

Сополиимид	$\eta_{пр, 0,5\%}$ без ПЭТФ и пиридина, дл/г*	Содержание ПЭТФ, мас. %			
		0,5	0,75	1,0	2,0
СПИ1	0,95	1,23	1,41	1,5	1,59
СПИ2	1,1	1,45	1,67	1,75	1,83

*Примечание – продолжительность синтеза 6,3 ч

метилпирролидона, композиции с достаточно высокими значениями приведенной вязкости (таблица 1), приемлемыми для формования качественных пленок, образуются при проведении синтеза в оптимальном температурном режиме: 90°C в течении 0,5 ч и 140°C – 3,5 ч, в присутствии 0,5-2 мас. % добавки. Увеличение концентрации ПЭТФ в смеси свыше 2% приводит к его выпадению в ходе процесса поликонденсации из реакционного раствора, что связано с ограниченной растворимостью модифицирующей добавки в данном растворителе.

Пленки из растворов разработанных композиций получают однородные, прозрачные, с гладкой поверхностью, т.е. компоненты полимерной смеси в материале совместимы [11]. Для подтверждения этого вывода был привлечен метод ДСК. Из анализа полученной кривой зависимости теплоемкости исследуемой термообработанной пленки на основе СПИ1+1 мас. % ПЭТФ от температуры обнаружено, что эта кривая с повышением температуры изменяется плавно, без разрывов; пленки имеют единую температуру стеклования при 319°C. Это свидетельствует о термодинамической совместимости полимеров в композиции. Снижение температуры стеклования исходного сополиимида [18], по-видимому, связано с добавлением к сополиимиду полимера с кристаллической структурой. Мы предполагаем, что данное заключение, сделанное на примере указанной пленки, можно, также отнести к пленочным материалам на основе СПИ+ПЭТФ других составов.

В случае получения полимерных смесей на основе сополиимидов и ПЭТФ методом механического смешения проводят разбавление конечного реакционного раствора сополиимидов (43 мас. % в МП) растворителем до 20-25 мас. % и добавляют расчетное количество 2 мас. % раствора ПЭТФ в метилпирролидоне. Это предотвращает хрупкость композиционного материала, формируемого из полученного раствора смеси. Для композиций на основе СПИ2 возможно разбавление реакционного раствора до концентрации меньше 20%, т.к. данный сополиимид имеет более высокую молекулярную массу в сравнении с СПИ1 [14].

Полученные полимерные смеси с исходными составами: СПИ1 или СПИ2 – 99,5-98 мас. %; ПЭТФ – 0,5-

2 мас. %, перемешивали в течение 1 ч при температуре 75°C. Раствор полимерных смесей выливали на стеклянную подложку и формовали композиционный материал в виде пленки. Для удаления растворителя пленки предварительно высушивали нагреванием в сушильном шкафу при температуре 90°C в течение 0,5 ч, затем проводили дополнительную термообработку в интервале температур 140-250°C в воздушной среде в течение 1,5 ч и при 300°C – не более 15 мин. Увеличение времени термообработки при 300°C приводит к обугливанию используемой добавки, имеющей меньшую термостойкость ($T_{н.р.}=306^\circ\text{C}$ [19]) в сравнении со СПИ1 и СПИ2 ($T_{н.р.}=405$ и 408°C [16]). Пленки из раствора полимерной смеси, полученные этим методом, также являются ровными, гладкими и прозрачными.

Следует отметить, что композиции сополиимидов с полиэтилентерефталатом независимо от используемого метода смешения компонентов имеют хорошие пленкообразующие свойства. Однако метод механического смешения компонентов является более простым и технологичным, поскольку в данном случае для смешения можно использовать предварительно заготовленные растворы исходных сополиимидов. Поэтому для широких исследований предпочтительнее применение механического смешения.

Полимерные смеси указанных сополиимидов с полиэтилентерефталатом и пленки на их основе были проанализированы методом ИК-спектроскопии. Результаты исследований композиций СПИ1+ПЭТФ, полученных методом механического смешения, и соответствующей композиционной пленки приведены на рисунке 2.

ИК спектроскопическими исследованиями показано (рисунок 2), что для композиций СПИ1+ПЭТФ характеристическая полоса валентных колебаний карбонильной группы имидного цикла СПИ, прописывающаяся дуплетом в области $1720-1780\text{ см}^{-1}$ (спектр 1), по мере увеличения содержания ПЭТФ в системе от 0,5 до 2 мас. % претерпевает изменения. Одна полоса дуплета (1720 см^{-1}) расширяется (до 1670 см^{-1}), становится более полой (рисунок 2, спектры 3,4). Из этого следует, что кроме наложения полос поглощения сложноэфирных групп ПЭТФ (1780 см^{-1}) и карбоксильной группы полиэфира (1710 см^{-1}) [19, с.202] с

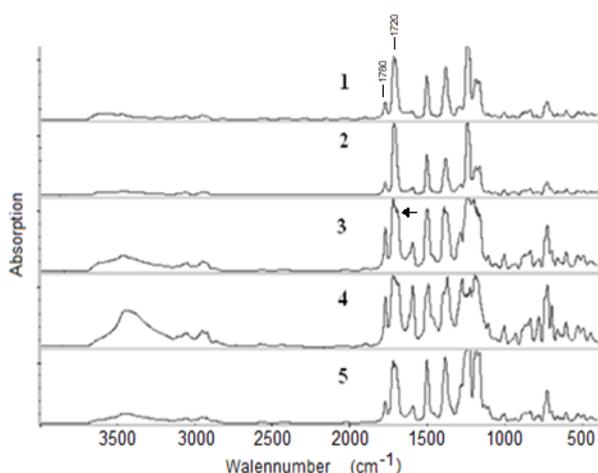


Рисунок 2 – ИК спектры СПИ1 (1), композиций СПИ1 с ПЭТФ (2–4) в растворе метилпирролидона и термообработанной при 140°C композиционной пленки СПИ1+2 мас. % ПЭТФ (5), снятых между стеклами KBr: 2 – 0,5 мас. % ПЭТФ; 3 – 1 мас. % ПЭТФ; 4 – 2 мас. % ПЭТФ

характеристической полосой полиимида, которые находятся в той же области, возможно образование Н-комплексов между функциональными группами полимеров в полисмеси (ассоциация полимеров), на это указывает её расширение в сторону низкочастотной области [24]. Аналогичные результаты получены для полимерных смесей СПИ2+ПЭТФ.

Проведены исследования по влиянию режима термообработки на качество полученных из растворов

композиций материалов. С этой целью термообработанные в течение 1 ч при 140°C композиционные пленки состава, мас. %: СПИ1 или СПИ2 – 99, ПЭТФ – 1, были подвергнуты дополнительной термообработке при температуре 250°C в течение 30 и 60 мин. После термообработки композиционные пленки сохраняют свою прозрачность и эластичность, т.е. пленки в результате воздействия температуры не претерпевают никаких изменений.

Осуществлены ИК спектроскопические исследования композиционных пленок СПИ+ПЭТФ с дополнительной термической обработкой при 250°C. Так, исследованиями термообработанных пленок, сформованных из растворов композиций СПИ2+1 мас. % ПЭТФ в метилпирролидоне, показано (рисунок 3), что вследствие воздействия температуры на данный композит наряду с процессом циклизации остатков амидокислоты в сополиимиде возможно взаимодействие между функциональными группами полимеров с образованием межмолекулярных связей [14].

На рисунке 3 (спектр 1) видно, что в исходной пленке СПИ+ПЭТФ полосы поглощения функциональных групп указанных полимеров смеси при 1624 (C=O амидокислоты) и 1594 (N-H амидокислоты) cm^{-1} претерпевают изменения после их прогрева при температуре 250°C в течение 30 и 60 мин. Эти полосы не исчезают полностью под действием температуры, т.е. процесс имидизации идет не до конца и часть амидокислотных групп сохраняется в конечном материале. В результате удаления остатков растворителя, конденсационной воды и их азеотропа (изменение полосы в области 3200-3700 cm^{-1}), появляются отчетливые полосы, соответственно, при 1623 и 1599 cm^{-1} (рисунок 3, спектры

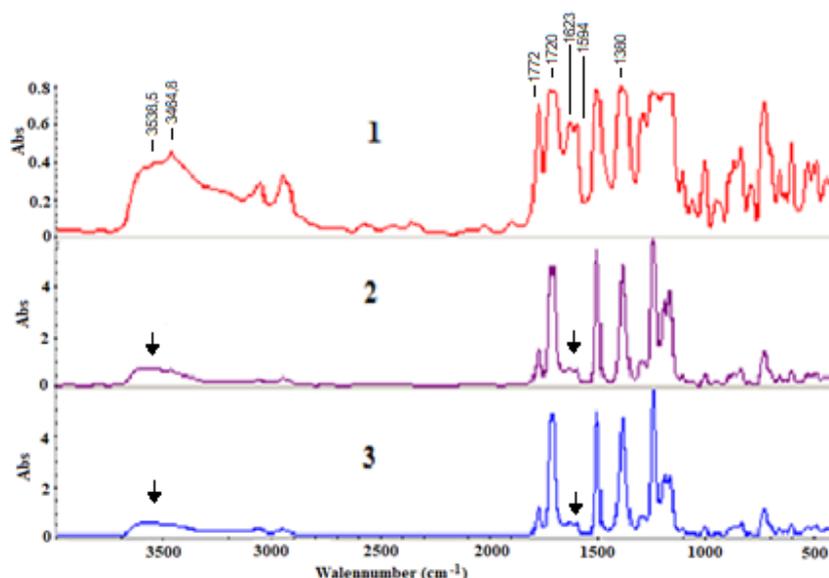


Рисунок 3 – ИК спектры композиционных пленок СПИ2:ПЭТФ=99:1: термообработанная при 140°C (1), дополнительно термообработанная при 250°C в течение 30 мин (2) и в течение 60 мин (3)

2,3). При этом интенсивность полосы имидного цикла при $1720\text{--}1772\text{ см}^{-1}$ незначительно падает, однако другая характеристическая полоса, соответствующая имидному циклу в области 1380 см^{-1} , остаётся практически на прежнем уровне. Это говорит о том, что добавляемый компонент ПЭТФ не препятствует дальнейшей циклизации СПИ2. При этом, возможно, параллельно с циклизацией кислотных групп в имидный цикл, происходит взаимодействие между ОН-группами амидокислоты сополиимида и ПЭТФ с образованием кислородного мостика. О чем свидетельствует широкая полоса в области $3350\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, отвечающая за колебание О-Н связи (рисунок 3, спектры 2,3). Такой процесс, по-видимому, обусловлен природой ПЭТФ, который в присутствии влаги (остатков H_2O в реакционном растворе СПИ) и повышении температуры выше $100\text{--}120^\circ\text{C}$ (в частности, при термообработке $90\text{--}140^\circ\text{C}$) частично гидролизует (вплоть до разрыва сложноэфирной группы) [16]. Это дает нам основание предполагать, что дальнейшее воздействие температуры на образец до 250°C приводит к межмолекулярной сшивке в полисмеси с образованием кислородного мостика между амидокислотой сополиимида и добавляемым компонентом. Однако при небольшом содержании ПЭТФ до 2 мас. % в композиционных пленках образование пространственных структур, меняющих морфологию композиционного материала, не наблюдается, пленка остается растворимой, т.е. происходит частичная сшивка функциональных групп компонентов смеси.

Аналогичные результаты ИК спектроскопических исследований получены для композиционных пленок из полимерных смесей СПИ1+ПЭТФ.

Таким образом, ИК спектроскопическими исследованиями композиционных пленок СПИ+ПЭТФ показано, что в результате взаимодействия между

функциональными группами полимеров в полисмеси происходит образование Н-комплексов; дальнейшее воздействие температуры на образец до 250°C приводит к частичной межмолекулярной сшивке в полисмесях с образованием кислородного мостика между амидокислотой сополиимида и ПЭТФ. Указанные взаимодействия между функциональными группами компонентов полимерной смеси может, соответственно, способствовать совместимости компонентов в композиционном материале [16], 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 и механических свойств (прочность на разрыв, $\sigma_{\text{рз}}$, относительное удлинение, $\varepsilon_{\text{рз}}$) разработанных композиционных пленок. Проведенными исследованиями пленок из полимерных смесей СПИ+ПЭТФ установлено, что их указанные свойства в сравнении с исходной сополиимидной пленкой улучшаются.

На рисунке 4 приведены кривые термогравиметрического анализа на примере дополнительно термообработанной до 250°C пленки на основе композиции СПИ1+1 мас. % ПЭТФ.

На начальном участке TG и DTG кривых (до 100°C) с незначительной потерей массы происходит выделение из образца остатков воды (рисунок 3). Второй участок кривых в области $200\text{--}300^\circ\text{C}$ соответствует выделению из исследуемой пленки остатков растворителя, сохранившихся в её порах (разработанные нами пленки являются пористым материалом [17]), а также воды, образующейся в результате доциклизации оставшихся амидокислотных звеньев

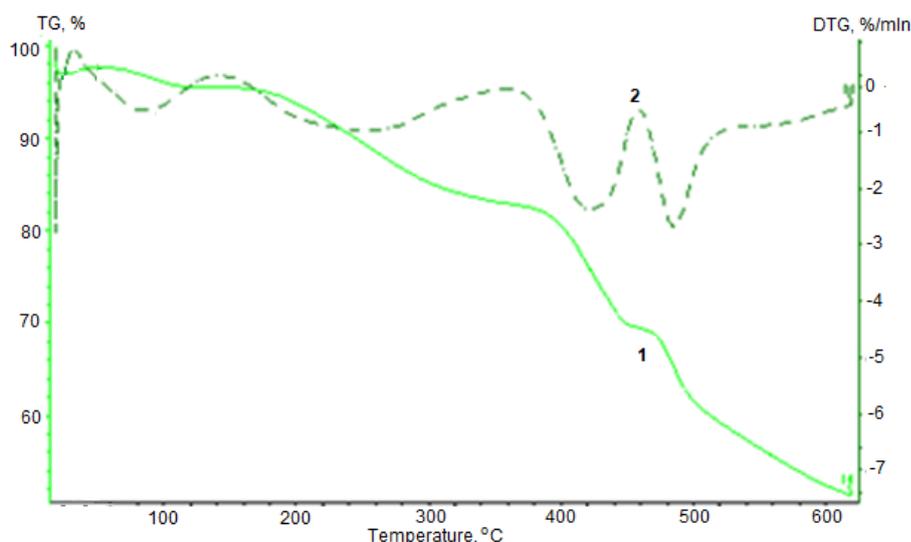


Рисунок 4 – Кривые термогравиметрический анализа композиционной пленки на основе СПИ1+1 мас. % ПЭТФ:
1 – кривая потери массы образца с температурой, 2 – дифференциальная кривая потери массы образца

арилалициклического сополиимида. Кроме того, в этой области ($\approx 300^\circ\text{C}$), возможно, происходит выделение фрагментов ПЭТФ, не связанных с сополиимидом. Дальнейшее воздействие температуры на образец приводит к постепенному распаду самого имидного цикла. В целом, проведенными термогравиметрическими исследованиями композиционной пленки показано, что температура потери исходной массы образца, условно характеризующая его термостойкость, повышается, начиная с температуры потери 15% массы. Это, по-видимому, объясняется тем, что вначале наряду с выделением остатков растворителя идет распад

несвязанного с сополиимидом части полиэтилентерефталата, имеющего более низкую термостойкость ($T_{н.р.} = 306^\circ\text{C}$ [19]). Далее происходит ингибирование данного процесса сшитым с основным полимером ПЭТФ. Температура разложения имидного цикла сополимера повышается до 420°C (температура начала разложения имидного цикла СПИ1 равна 405°C [18]).

Прочность материала повышается на 3-25 МПа в зависимости от состава пленок, а эластичность, характеризующая относительным удлинением, изменяется незначительно и остается в пределах допустимого значения (16-18%) для подобных материалов (таблица 2).

Таблица 2 – Механические свойства композиционных пленок на основе сополиимидов и полиэтилентерефталата различного состава

Свойства пленки	Сополиимид	Содержание ПЭТФ, мас.%				
		0	0,5	0,75	1,0	2,0
$\delta_{рз}$, МПа	СПИ1	150	160,5	165	170	177
	СПИ2	162	165	172	176	179
$\epsilon_{рз}$, %	СПИ1	20	18,2	18	17,3	16
	СПИ2	18	17	16,5	16,2	15,7

Установлено, что механические свойства пленок, полученных реакционным способом, находятся на уровне образцов, полученных механическим смешением компонентов. Это также указывает на предпочтительность применения при получении композиций метода механического смешения полимеров.

4. Заключение

Одностадийной сополиконденсацией алициклического (АБ) и ароматического (ДФО) диангидридов с диаминодифениловым эфиром при соотношениях АБ:ДФО равных 90:10 и 85:15 моль% синтезированы сополиимиды СПИ1 и СПИ2, соответственно. На их основе методом реакционного и механического смешения получены растворы полимерных смесей с 0,5-2 мас% ПЭТФ и композиционные пленки с хорошей совместимостью компонентов.

ИК спектроскопическими исследованиями показано, что образование указанных полисмесей происходит за счет взаимодействия функциональных групп исследуемых полимеров посредством водородных связей, что обуславливает совместимость компонентов смеси.

Литература

- 1 Yudin V.E., Bugrov A.N., Didenko A.L. Composites of multiblock (segmented) aliphatic poly(ester imide) with zirconia nanoparticles: synthesis, mechanical properties, and pervaporation behavior // Polymer Science Series B. – 2014. – Vol.56, Is.6. –

Выявлено, что при дополнительной термообработке пленок при 250°C в течение 30 и 60 мин совместимость компонентов в композиционном материале не нарушается, а эластичность пленки не ухудшается. Показано, что при данной термообработке, предположительно, протекает частичная межмолекулярная сшивка с образованием кислородного мостика между амидокислотой сополиимида и добавляемым компонентом, что способствует улучшению термостойкости и прочности материала.

Отмечено, что для проведения широких исследований предпочтительнее применение более простого и технологичного метода механического смешения компонентов.

Благодарности

Работа выполнена в Институте химических наук им. А.Б. Бектурова в рамках Научно-технической программы №BR10965255 целевого финансирования научных исследований на 2021-2023 годы, осуществляемого Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.

P.576-583.

- 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 // *Polymer Science Series A*. – 2019. – Vol.51. – P.311-316.
- 3 Urrehman S., Li P., Zhou H.-W., Zhao X.-G., Dang G.-D., Chen Ch.-H. Thermally and hydrolytically stable polyimides containing naphthalimide units // *Polymer Degradation and Stability*. – 2012. – Vol.97, Is.9. – P.1581-1588.
- 4 Nikolaeva A., Gofman I., Yakimansky 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. – Vol.12, Is.9. – P.1952-1969.
- 5 Bayminov B.A., Zabegaeva O.N., Sapozhnikov D.A., Vygodskii Ya.S. Trends in the synthesis of polyimides and their nanocomposites // *INEOS OPEN*. – Vol.4, Is.3. – P.78-89.
- 6 Krut'ko E.T., Prokopchuk N.R. Prospective production ways of new heat-resisting materials based on polyimides // *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta Seriya 10 Innovatsionnaya deyatel'nost'*. – Is.4. – P.45-150.
- 7 Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р., Глоба А.И. Химическая модификация полипиромеллитимида // *Полимерные материалы и технологии*. – 2017. - №3(1). – С.33-46.
- 8 Патент РФ 2409599. Полиимиды и сополиимиды, предназначенные для изготовления гидролитически и термически устойчивых полиимидных материалов / Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Брунилин Р.В., Потаенкова Е.А.; опубл. 20.01.2011.
- 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.; опубл. 2008.
- 10 Kravtsova V.D., Umerzakova M.B., Korobova N.E., Sariyeva R.B. Preparation and study of new metal-containing polymer compositions based on an alicyclic polyimide // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2017. – Vol.90. – P.1833-1839.
- 11 Patent Germany DE102004046522A1. Polycarbonate-Merckschichtfolie / Kupper U., Markus K., Christan D., Iocobsen S., Wacsrode G., Klaus-Dieter K.; publ. 30.03. 2006.
- 12 Patent US 6852798. Polycarbonate - based thermoplastic resin composition and process for producing the same / Nishida K., Koshirai A., Takayama N., Assignee Mitsubishi Rayon Co LTD; publ. 08.02. 2005.
- 13 Patent France 0311114. Rohodia industrial yarns / Ax G., Briois I., Myard P.; publ. 2015.
- 14 Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Сариева Р.Б. Модифицированные алициклические полиимиды. – Алматы, 2019. ISBN: 978-601-7052-26-3. 53-70.
- 15 Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Исаков Р.М., Сариева Р.Б., Кайнарбаева Ж.Н. Новые пленочные материалы на основе алициклического полиимида, полиэтилентерефталата и полиакриламида // *Известия НАН РК. Серия химическая*. – 2015. – №1. – С.29-32.
- 16 Zhubanov B.A., Iskakov R.M., Sariyeva R.B., Abadie M.J. New film composites based on alicyclic polyimide // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2007. – Vol.80. – P.833-837.
- 17 Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Исаков Р.М., Сариева Р.Б. Получение и исследование пористых полиимидных пленок алициклической и аридалициклической структуры // *Фундаментальные исследования*. – 2017. – №7. – С.39-43.
- 18 Umerzakova M.B., Kravtsova V.D., Sariyeva R.B. Composites based on alicyclic copolyimide and polyacrylamide // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2020. – Vol.93. – P.1674-1679.
- 19 Гордон А., Форд Р. Спутник химика: физико-химические свойства, методики, библиография. – Москва: Мир, 1976.
- 20 Gofman I.V., Nikolaeva A.L., Abalov I.V., Ivan'kova E.M., et al. Influence of Nanosized Cerium Oxide on the Thermal Characteristics of Aromatic Polyimide Films // *Polymer Science Series C*. – 2020. – Vol.62, Is.2. – P.196-204.
- 21 Shin H.I., Chang J.-H. Transparent Polyimide/Organoclay Nanocomposite Films Containing Different Diamine Monomers // *Polymers*. – 2020. – Vol.12, Is.1. – P.135-152.
- 22 Мацевич Т.А., Попова М.Н., Аскадский А.А. Температура стеклования и модуль упругости нанокомпозитов на основе полиимидов // *Вестник МГСУ «Строительное материаловедение»*. – 2015. – Т.6. – С.50-63.
- 23 Энциклопедия полимеров. Т.3. Ред. коллегия: В. А. Кабанов (глав. ред.). – Москва: Советская энциклопедия, 1977. – С.109.
- 24 Кабанов В.А., Семчиков Ю.Д., Зубов В.П. Комплексно-радикальная полимеризация. – Москва: Химия, 1987.

References

- 1 Yudin VE, Bugrov AN, Didenko AL (2014) *Polym Sci Ser B* 56:576-583. <https://doi.org/10.1134/S1560090414060165>
- 2 Meleshko TK, Sushchenko IG, Bogorad NN, Gofman IV, Svetlichnyi VM, et al (2009) *Polym Sci Ser A* 51:311-316. <https://doi.org/10.1134/S0965545X09030109>
- 3 Urrehman Sh, Li P, Zhou HW, Zhao XG, Dang GD, Chen ChH (2012) *Polym Degrad Stabil* 97:1581-1588. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.035>

- 4 Nikolaeva A, Gofman I, Yakimansky A, Ivankova EM, Abalov IV, Baranchikov AE, Ivanov VK (2020) *Polymers-Basel* 12:1952-1969. <https://doi.org/10.3390/polym12091952>
- 5 Bayminov BA, Zabegaeva ON, Sapozhnikov DA, Vygodskii YaS (2021) *INEOS OPEN* 4(3):78-89. <https://doi.org/10.32931/io2114r>
- 6 Krut'ko ET, Prokopchuk NR (2013) *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta Seriya 10 Innovatsionnaia deiatel'nost'* 4:145-149. <https://doi.org/10.15688/jvolsu10.2014.3.4>
- 7 Krutko ET, Prokopchuk NR, Globa AI (2017) *Polymer materials and technologies [Polimernye materialy I tekhnologii]* 3(1):33-46. (In Russian)
- 8 Novakov IA, Orlinson BS, Brunilin RV, Potaenkova EA (2011) Patent RF 2409599. Polyimides and copolyimides intended for the manufacture of hydrolytically and thermally stable polyimide materials [Poliimidisopoliimidy, prednaznachennye dlya izgotovleniya gidroliticheskii termicheski ustojchivyykh poliiimidnykh materialov]. (In Russian)
- 9 Krut'ko ET, Globa AI, Galieva ZN, Zharskaya TA, Globa II (2008) Polyimide composition for protecting crystals of semiconductor devices and integrated circuits [Poliimidnaya kompozitsiya dlya zashchity kristallov poluprovodnikovyykh priborov I integral'nykh skhem]. Patent RB 11322. (In Russian)
- 10 Kravtsova VD, Umerzakova MB, Korobova NE, Sarieva RB (2017) *Russ J Appl Chem+* 90:1833-1839. <https://doi.org/10.1134/S1070427217110167>
- 11 Kupper U, Markus K, Christan D, Iocobsen S, Wacsrode G, Klaus-Dieter K (2016) Polycarbonate-Merrschtfolie. Patent Germany 102004046522.
- 12 Nishida K, Koshirai A, Takayama N, Mitsubishi Rayon CoLTD. (2010) Polycarbonate – base thermoplastic resin composition and process for producing the same. Patent USA 6852798.
- 13 Ax G, Briois I, Myard P (2015) Rohodia industrial yarns. PatentFrance 0311114.
- 14 Kravtsova VD, Umerzakova MB, Sarieva RB (2019) Modified alicyclic polyimides. [Modifitsirovannye alitsiklicheskie poliiimidy]. Almaty, Kazakhstan. (In Russian). ISBN: 978-601-7052-26-3.53-70
- 15 Zhubanov BA, Umerzakova MB, Iskakov RM, Sarieva RB, Kayinarbaeva ZN (2015) *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Chemistry [Izvestiya NAN RK. Seriya khimicheskaya]* 1:29-32. (In Russian)
- 16 Zhubanov BA, Iskakov RM, Sarieva RB, Abadie MJ (2007) *Russ J Appl Chem+* 80:833-837. <https://doi.org/10.1134/S1070427207050278>
- 17 Kravtsova VD, Umerzakova MB, Iskakov RM, Sarieva RB (2017) *Basic Research. [Fundamental'nyye issledovaniya]* 7:39-43. (In Russian)
- 18 Umerzakova MB, Kravtsova VD, Sarieva RB (2020) *Russ J Appl Chem+* 93:1674-1679. <https://doi.org/10.1134/S1070427220110075>
- 19 Gordon AJ, Ford RA (1972) *The Chemist's Companion A handbook of practical data, techniques, and references*. Wiley, UK. ISBN-13: 978-0471315902
- 20 Gofman IV, Nikolaeva AL, Abalov IV, Ivan'kova EM, Kuntzman IV, et al (2020) *Polym Sci Ser C+* 62:196-204. <https://doi.org/10.1134/S181123822002006X>
- 21 Shin HI, Chang J-H (2020) *Polymers-Basel* 12:135-152. <https://doi.org/10.3390/polym12010135>
- 22 Matseevich TA, Popova MN, Askadskiy AA (2015) *Bulletin Mos. State Construction Univer. "Building Materials Science". [Vestnik MGSU "Stroitelnoe materialovedenie"]* 6:50-63. (In Russian). <https://doi.org/10.22227/1997-0935.2015.6.50-63>
- 23 (1977) *Encyclopedia of Polymers*. In 3 volumes. [Entsiklopediya polimerov. V 3-kh tomakh]. Sov. Entsiklopediya, Moscow, USSR. Vol.3. P.109. (In Russian)
- 24 Kabanov VA, Semchikov YuD, Zubov VP (1987) *Complex radical polymerization. [Kompleksno-radikal'naya polimerizatsiya]*. Khimiya, Moscow, USSR. (In Russian)