

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 409 (2015), 29 – 32

**NEW FILM MATERIALS BASED ON ALICYCLIC POLYIMIDE,  
POLYETHYLENE TEREPHTHALATE AND POLYACRYLAMIDE****B. A. Zhubanov, M. B. Umerzakova, V. D. Kravtsova,  
R. M. Iskakov, R. B. Sarieva, Zh. N. Kainarbaeva**

JSC "Institute of Chemical Sciences A.B. Bekturova ", Almaty, Kazakhstan

**Abstract.** In this article the preparation and some properties of films based on alicyclic polyimide, polyethylene terephthalate and polyacrylamide are discussed, namely some methodology of obtaining ternary compositions based on studied systems. By method X-ray diffraction is show that by using different molecular weight polyacrylamide the compatibility in composition is more pronounced for PAA lower molecular weight (210 000).

**НОВЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
НА ОСНОВЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА,  
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И ПОЛИАКРИЛАМИДА****Б. А. Жубанов, М. Б. Умерзакова, В. Д. Кравцова,  
Р. М. Искаков, Р. Б. Сариева, Ж. Н. Кайнарбаева**

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

**Аннотация.** В данном материале обсуждаются некоторые свойства и получение пленок на основе алициклического полиимида, полиэтилентерефталата и полиакриламида, а именно некоторая методология получения тройных композиций на основе исследуемых систем. Методом рентгенофазового анализа показано, что при использовании полиакриламида различной молекулярной массы совместимость в композиции проявляется в большей степени для ПАА меньшей молекулярной массы (210 000).

В настоящее время интенсивно проводятся исследования в области создания полиимидных композитов в качестве термостойких материалов, в том числе и для гиперзвуковых авиационных конструкций, разрабатываемых в США (NASA). В данном случае используют частично кристаллические полиимиды [1]. Кристаллическая структура этих полиимидов позволяют сочетать высокий уровень теплостойкости и механической прочности композиционных материалов.

Разрабатываемые исследования по созданию термостойких материалов на основе алициклического полиимида (ПИ), получаемого одностадийной поликонденсацией трициклодецентетракарбоной кислоты (аддукт бензола и малеинового ангидрида) и 4,4'-диаминодифенилоксида, нуждается в улучшении прочностных свойств полиимидных пленок, ввиду того, что поскольку наряду с хорошими термическими показателями он является по своей структуре аморфным полимером [2].

Ранее проводились исследования по улучшению качества пленки на основе алициклического полиимида, введением различных добавок, а именно получены композиционные пленки на основе двойных систем из ПИ с различными полиэфирами [3-5].

Было установлено, что в зависимости от природы модифицирующего компонента улучшаются прочностные свойства композиционной пленки в следующей последовательности (по значения

прочности на разрыв  $\sigma_{рз}$ , МПа): ПИ < ПИ+ПК < ПИ+ПЭТФ < ПИ+ПУ < ПИ+ПЭГ, соответственно  $71 < 100 < 106 < 133 < 150$  при том, что эластичность материала в целом не ухудшается.

А также было показано, что алициклический ПИ образует с ПЭТФ наноккомпозит с размером единой фазы до 100 нм [6]. Это обстоятельство открывает возможности и перспективы для получения комбинированных полифункциональных материалов из тройных систем на основе матрицы алициклического полиимида с улучшенными физико-механическими характеристиками.

Настоящая работа посвящена получению тройной композиции из алициклического полиимида, полиэтилентерефталата и полиакриламида с улучшенными физико-механическими свойствами.

В работе изучено влияние различных факторов на формирование термодинамически совместимых композиционных пленок и оптимизированы условия их получения.

### Экспериментальная часть

Композиционные пленки на основе полимерной смеси ПИ, ПЭТФ и ПАА отливали из раствора полимеров, полученного как реакционным, так и механическим смешением при различных исходных соотношениях полимеров.

Алициклический полиимид (ПИ) получали одностадийной поликонденсацией из диангирида трицикло-(4,2,2,0<sup>2,5</sup>) дец 7 ен- 3,4,9,10 – тетракарбоновой кислоты (аддукт бензола и малеинового ангирида АБ) и 4,4'-диаминодифениловым эфиром в среде метилпирролидона (40%), при постепенном подъеме температуры от 80-90° до 140°C в течение 5 ч. В качестве катализатора использовали пиридин.

ПЭТФ (ММ=30 000) и ПАА (ММ=1 000 000 и 210000) фирмы «Aldrich и Bayer Material» (США) марки «хч» использовали без дополнительной очистки.

Вязкость растворов смесей полимеров определяли на вибрационном вискозиметре «SV-10».

Рентгенограммы композиционных пленок исследовали на дифрактометре «ДРОН 3» на отфильтрованном медном излучении.

### Результаты и их обсуждения

В работе проводились исследования по поиску оптимальной концентрации полиакриламида (ММ=1000000 и 210000) для образования композиционных термодинамически совместимых пленок на основе полиимида, полиэтилентерефталата и третьего компонента – полиакриламида. Было установлено, что ПАА растворяется в метилпирролидоне высокой молекулярной массы до 0,1%, тогда как его более низкая молекулярная масса до 1 %. Этих концентраций ПАА бывает достаточно вследствие того, что он может вступать при смешении с ПИ и дальнейшей термообработки пленки в макромолекулярные реакции по амидным и амидокислотным группам в полимерах соответственно с образованием сшивки [7].

В работе также были подобраны оптимальные концентрации для получения пленок на основе исследуемых систем (таблица). Исходную матрицу на основе ПИ и ПЭТФ получали реакционным смешением полимеров при их исходном соотношении 98,5:1,5 мас.% соответственно, так как ранее [6] было показано, что при термообработке композиционной пленки ПИ+ПЭТФ происходит образование наноккомпозита с единой фазой полимеров порядка 100 нм.

Как видно из таблицы при большем содержании ПАА различных молекулярных масс проявляются гидрофильные свойства ПАА. В ходе эксперимента было установлено, что при введении ПАА механическим смешением предварительно необходимо из смеси ПИ+ПЭТФ удалять остатки воды образовавшейся в процессе поликонденсации ПИ, т.к. она способствует растворению ПАА и вызывает хрупкость материала. Было также определено, что при нагревании до 64°С полимерной смеси ПИ+ПЭТФ+ПАА и удалении конденсата со стенок реактора (до прокатки пленки) хрупкость и растворимость при больших концентрациях ПАА различной молекулярной массы исчезает. Таким образом, удаление воды способствует совместимости компонентов в материале.

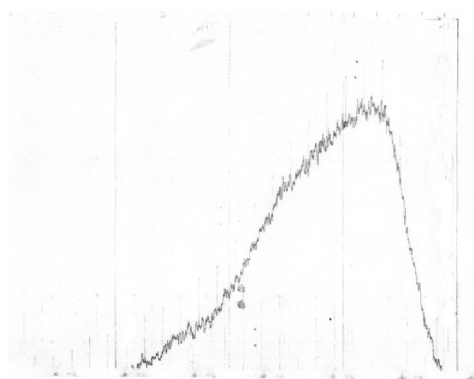
## Концентрационные параметры смешения полимерной матрицы на основе ПИ+ПЭТФ1 мас.% с ПАА

№	Характеристики пленки	ПИ+ПЭТФ+		ПИ+ПЭТФ+		ПИ+ПЭТФ+		ПИ+ПЭТФ+	
		*0,06 мас.%	**0,6 мас.%	*0,04 мас.%	**0,4 мас.%	*0,02 мас.%	**0,2 мас.%	*0,01 мас.%	**0,1 мас.%
1	Прозрачная	+	-	-	+	+	+	+	+
2	Непрозрач.	-	+	+	-	-	-	-	-
3	Хрупкая	+	+	-	-	-	-	-	-
4	Водораств.	+	+	-	-	-	-	-	-
5	Неводорас.	-	-	+	+	+	+	+	+
6	$[\eta]$ , Па · с (10 % р-р в МП), 20°C	33,1	34,4	35,2	36,2	37,1	37,6	38,2	38,6

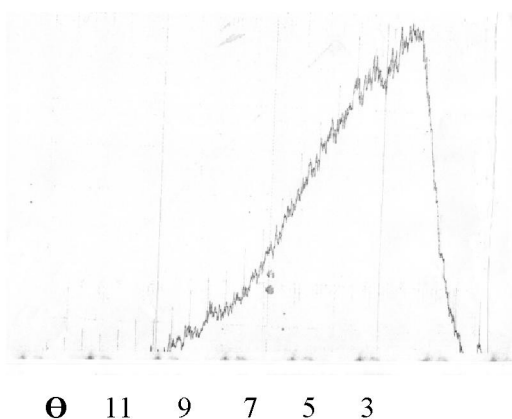
\*ПАА ММ = 1 000000.  
\*\*ПАА ММ = 210000.

Рентгенофазовый анализ пленок на основе тройной композиции из ПИ, ПЭТФ и ПАА (рис.) показал, что рассеяние рентгеновских лучей в тройной композиции для системы с ПАА ММ=210000 в основном протекает когерентно. Выделение кристаллической фазы соответствующей фрагментам ПЭТФ не наблюдается, и в основном в рентгенограмме структура композиции проявляется единой фазой. Это свидетельствует о термодинамической совместимости компонентов в композиционной пленке.

а



б



Рентгенограммы композиционных пленок из ПИ, ПЭТФ и ПАА: А – интенсивность (усл. ед.),  $\Theta$  – угол рассеяния (град.), а – ПИ+1,5мас.%ПЭТФ+0,4мас.%ПАА, ММ = 210000, б – ПИ+1,5мас.%ПЭТФ+ 0,04 мас.%ПАА, ММ = 1 000 000

Для системы ПИ+ПЭТФ+ПАА с ММ=1000000 ПАА наблюдается небольшое разделение в рентгенограмме и соответствует кристаллическим образованиям ПЭТФ. Межплоскостное расстояние для ПЭТФ в композите составляет 4,76 Å.

Таким образом, на основании рентгенофазового анализа можно сказать, что лучшая совместимость в композиционных пленках наблюдается для тройной композиции на основе алициклического полиимида, полиэтилентерефталата и полиакриламида молекулярной массы последнего 210000.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Патент РК № 27479 от 04.01.13 г. Астана. Тройная полимерная композиция для получения пленки на основе алициклического полиимида, полиэтилентерефталата и полиэтиленгликоля / Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Исакаков Р.М., Сариева Р.Б., Артыкова Ф.Б.
- [2] Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Исакаков Р.М., Сариева Р.Б., Артыкова Ф.Б. Некоторые свойства новых композиционных пленок на основе алициклического полиимида и полиэтиленгликоля // Известия «Казах». – 2013. – № 1. – С. 47-52.
- [3] Zhubanov B.A., Umersakova M.B., Kravzova B.D., Iskakov R.M., Sarieva R.B. New polymeric compositions on the basis of alicyclic polyimides and polyethylene glycol // 2 International Academic Conference on Applied and Fundamental Studies. February 22-24. 2013. St. Louis. Missouri. USA. – С. 42-48.
- [4] Zhubanov B.A., Umersakova M.B., Kravzova B.D., Iskakov R.M., Sarieva R.B. New Film Composites Based on Alicyclic Polyimide and Poly(ethyleneglycol) // STEPI 9.9<sup>th</sup> Europ. Techn. Sympos. On Polyimides & High Performance Functional Polymers. Mohtpellier, France. June 3-5. 2013. – Conferences. II. – P.11.
- [5] Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Исакаков Р.М., Сариева Р.Б., Артыкова Ф.Б. Пленочный материал на основе тройной композиции из алициклического полиимида, полиэтилентерефталата и полиэтиленгликоля // Известия НАН РК. – 2013. – № 2. – С. 3-6.
- [6] Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Исакаков Р.М., Сариева Р.Б., Кайнарбаева Ж.Н. Некоторые свойства пленок на основе тройной композиции из алициклического полиимида, полиэтилентерефталата и полиэтиленгликоля // Химический журнал Казахстана. – 2013. – С. 158-165.
- [7] Стрепихеев А.А., Деревикская В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1976. – С. 219.

#### REFERENCES

- [1] Patent RK № 27479, **04.01.2013**, Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravcova V.D., Iskakov R.M., Sarieva R.B., Artykova F.B. (in Russ.).
- [2] Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravcova V.D., Iskakov R.M., Sarieva R.B., Artykova F.B. *Izvestija «Kahak»*, **2013**, 1, 47-52. (in Russ.).
- [3] Zhubanov B.A., Umersakova M.B., Kravzova B.D., Iskakov R.M., Sarieva R.B. *2 International Academic Conference on Applied and Fundamental Studies. St. Louis. Missouri. USA*, **2013**, 42-48. (in Engl.).
- [4] Zhubanov B.A., Umersakova M.B., Kravzova B.D., Iskakov R.M., Sarieva R.B. *STEPI 9.9th Europ. Techn. Sympos. On Polyimides & High Performance Functional Polymers. Conferences. II. Mohtpellier. France*, **2013**, 11. (in Engl.).
- [5] Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravcova V.D., Iskakov R.M., Sarieva R.B., Artykova F.B. *Izvestija NAN RK*, **2013**, 2, 3-6. (in Russ.).
- [6] Zhubanov B.A., Umerzakova M.B., Kravcova V.D., Iskakov R.M., Sarieva R.B. *Himicheskij zhurnal Kazahstana*, **2013**, 158-165. (in Russ.).
- [7] Strepiheev A.A., Derevickaja V.A. *Osnovy himii vysokomolekuljarnyh soedinenij. M: Himija*, **1976**, 219. (in Russ.).

#### АЛИЦИКЛДІ ПОЛИИМИД, ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ ЖӘНЕ ПОЛИАКРИЛАМИД НЕГІЗІНДЕГІ ЖАҢА ЖАРҒАҚ МАТЕРИАЛДАР

**Б. А. Жубанов, М. Б. Өмерзакова, В. Д. Кравцова,  
Р. М. Исакаков, Р. Б. Сариева, Ж. Н. Қайнарбаева**

«А. Б. Бектуров атындағы Химия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

**Аннотация.** Берілген мақалада алициклді полиимид, полиэтилентерефталат және полиакриламид негізіндегі жарғақтардың кейбір қасиеттері мен алынуы, нақтылай негізінде зерттелетін жүйелердің негізінде үштік композицияның алыну әдіснашалары талқыланады. Рентгенофазалық анализ әдісінің көрсеткішінде полиакриамидтің әртүрлі молекулярлық массалы қатынаста молекулы массы томен полиакриламид (210000) үшін жоғары дәрежелі үйлесі мділік көрсетіледі.

Поступила 05.02.2015г.