

## NEWS

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

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 409 (2015), 33 – 38

## SOME PROPERTIES OF THE COMPOSITE FILMS BASED ON ALICYCLIC POLYIMIDE, POLYETHYLENE TEREPHTHALATE AND POLYACRYLAMIDE

B. A. Zhubanov, M. B. Umerzakova, V. D. Kravtsova, R. M. Iskakov, R. B. Sarieva

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

**Abstract.** In this work on the basis of IR-spectroscopy the possible mechanism for the formation of composite films from alicyclic polyimide, polyethylene terephthalate and polyacrylamide is shown. The thermal properties of the ternary composition of different systems are studied by TGA and DSC methods. It was found that the introduction of plasticizing and modifying additives improve the thermal and physical-mechanical properties of initial alicyclic polyimide.

УДК 541.6 + 678.021.16

## НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА, ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И ПОЛИАКРИЛАМИДА

Б. А. Жубанов, М. Б. Умерзакова, В. Д. Кравцова, Р. М. Искаков, Р. Б. Сариева

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

**Аннотация.** В работе на основании данных ИК-спектроскопии показан возможный механизм образования композиционных пленок из алициклического полиимида, полиэтилентерефталата и полиакриламида. Изучены термические свойства тройной композиции различного состава, исследуемых систем, методами ТГА и ДСК. Установлено, что введение пластифицирующих и модифицирующих добавок улучшают термические и физико-механические свойства исходного алициклического полиимида.

Ранее проводились исследования по улучшению качества пленки на основе алициклического полиимида, введением пластифицирующих и модифицирующих добавок какими являются полиэтилентерефталат (ПЭТФ) и полиакриламид (ПАА) соответственно [1].

Данная работа посвящена изучению некоторых свойств полученных композиционных пленок на их основе и определению возможного механизма их образования.

### 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. Пленки формировали методом полива растворов полиимида и композиций на его основе на стеклянные поверхности; с целью удаления растворителя пленки предварительно высушивали нагреванием в сушильном шкафу при температуре 90°C в течение 0,3 ч, затем проводили дополнительную термообработку в интервале температур 90-250°C в воздушной среде в течение 1,5 ч.

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 ангидрида АБ) и 4,4'-диаминодифениловым эфиром в среде метилпирролидона (40%), при постепенном подъеме температуры от 80-90° до 140°С 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.

ИК спектры композиционных пленок определяли на спектрофотометре «Nicolet 5700 FT-IR».

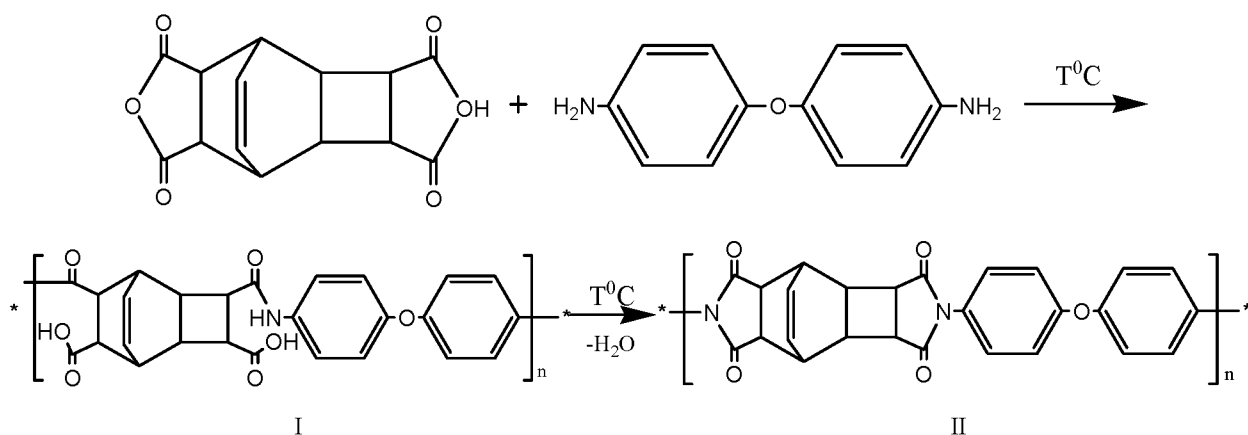
Температуры плавления ( $T_m$ ) и стеклования ( $T_g$ ) композиционных пленок определяли методом термогравиметрии (ТГА) и калориметрии (ДСК) соответственно на дериватографе TGA SDTA «Metler Toledo» и на приборе NETZCH 409 PC/PG при скорости нагрева 4 °/мин. Proteus program Version 48.5 (Германия).

Механические свойства пленок – прочность на разрыв ( $\sigma_{рз}$ ) и относительное удлинение ( $\xi$ ), для образцов размером 10x10 мм<sup>2</sup>, толщиной 0,45–0,55 мкм изучали на разрывной машине Com-Tem Testing Equipment (USA).

### Результаты и их обсуждения

С целью определения влияния добавок ПЭТФ на процесс поликонденсации алициклического полиимида была изучена реакция одностадийной поликонденсации диангирида трицикло-(4,2,2,0<sup>2,5</sup>) дец 7 ен- 3,4,9,10 – тетракарбоновой кислоты (аддукт бензола и малеинового ангидрида АБ) и 4,4'-диаминодифениловым эфиром в среде метилпирролидона на начальных степенях превращения в присутствии 1 мас.% ПЭТФ.

Как известно реакция поликонденсации полиимидов, в частности алициклического полиимида состоит из двух стадий. Первая стадия это образование полиамидокислоты и вторая – это имидизация кислотных групп полиамидокислоты. Реакция получения полиимида идет по схеме:



Термические условия проведения I и II стадии поликонденсации позволяют совместить эти процессы, так как реакция при температуре свыше 20°С могут протекать параллельно.

Для определения влияния добавок ПЭТФ на стадию внутримолекулярного циклообразования, параллельно с процессом образования полиамидокислоты, применяли метод ИК-спектроскопии в стеклах КВг при концентрации исходных сомономеров в МП до 10%, при 90 и 123°С.

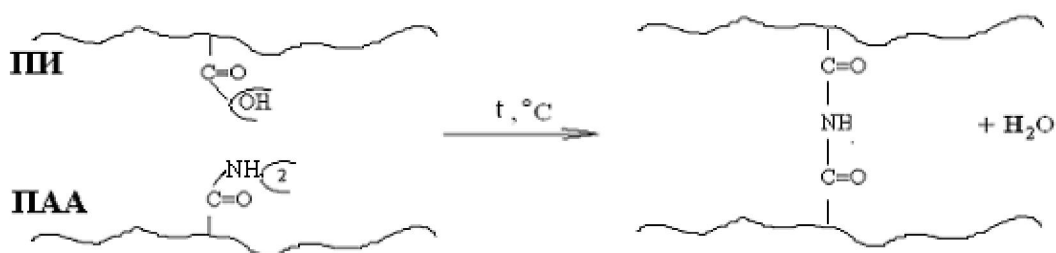
Изучение кинетики синтеза ПИ реакцией поликонденсации, соответствующих мономеров в присутствии ПЭТФ методом ИК-спектроскопии показало, что ПЭТФ не оказывает каталитическое влияние на процесс образования алициклического полиимида.

Таким образом, ПЭТФ можно вводить в ПИ равноценно как механическим, так и реакционным смешением, в рамках его растворимости в амидных растворителях, обуславливающая совместимость полимеров в материале [2].

Для определения влияния концентраций исходных компонентов на образование совместимых композиционных пленок были получены композиционные смеси с различным содержанием ПАА

от 0,6 до 0,1 мас.% и ПЭТФ от 0,4 до 1 мас.%. Дальнейшее увеличение вводимых компонентов приводит к расслоению композиционных пленочных материалов. Из полученных смесей были сформированы пленки. Полученные пленки термически обработали на воздухе в течение 1,5 ч. ступенчато повышая температуру в следующей последовательности 90°, 140°, 220°, 250° С до полного высыхания пленок, так как резкое увеличение температуры приводит к вспучиванию поверхности пленки и обугливанию низкотемпературных добавок композиций. Пленки получились ровные с гладкой поверхностью, прозрачные, т.е. все компоненты в композиционном материале совместимы.

Полученные новые композиционные пленки исследовали ИК-спектроскопией. Данный метод позволяет качественно оценить изменения в композиционных пленках, подвергнутых термической обработке, по относительным изменениям интенсивности (аналогично определению степени кристалличности в полимерах [3,4]) определить возможное образование шивков в полимерных композициях. Так как предполагается, что свыше 100°C ПАА может сшиваться с остатками амидокислоты по амидному мостику по предполагаемой схеме:



На ИК-спектрах можно наблюдать изменения (рисунок 1, а–е) интенсивности характеристических полос поглощения исследуемых систем по отношению не к имидному циклу (1780 см<sup>-1</sup>), а к амидокислотным группам ПИ, так как поликонденсация полиимида проходит в условиях равновесной реакции, поэтому на спектрах максимальная интенсивность соответствует кислотным группам основной матрицы. Это достаточно правомерно, поскольку предполагаемая сшивка ПАА должна проходить именно по кислотным группам ПИ.

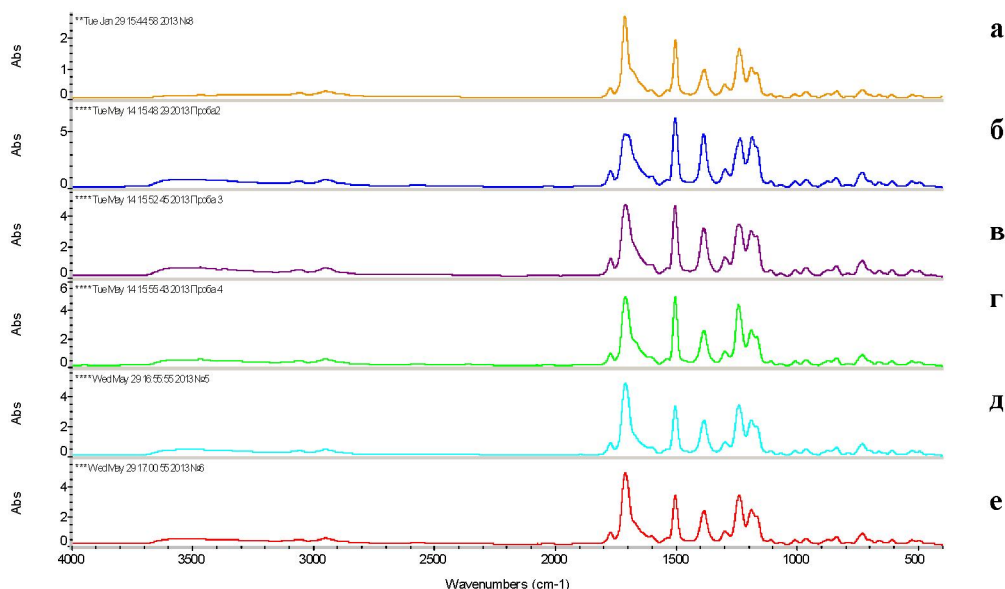


Рисунок 1 – ИК-спектры исходного ПИ и композиционных пленок на его основе. исходный ПИ (а) и композиционные пленки на основе ПИ+0,4мас.% ПЭТФ+0,6мас.%ПАА(б); ПИ+0,4мас.%ПЭТФ+0,2мас.%ПАА(в); ПИ+0,4мас.%ПЭТФ+0,1мас.%ПАА(г); ПИ+1мас.%ПЭТФ+0,6мас.%ПАА(д); ПИ+1мас.%ПЭТФ+0,1 мас.% ПАА(е), пленки термообработанные.

Если в спектрах исходной пленки ПИ после термообработки характеристические полосы валентных колебаний C-N, C-O групп и деформационных колебаний NH-групп в 2,3 и в 2 раза меньше интенсивности полиамидокислоты, то для композиционных пленок картина совсем иная. Интенсивности характеристических полос NH-групп для соотношений в композитах 0,4 мас.% ПЭТФ выравниваются с интенсивностями кислотных групп, а для композиции ПИ+0,4 мас.% ПЭТФ+0,6 мас.% ПАА наблюдается даже их превышение в 1,3 раза. Можно полагать, что увеличение интенсивности деформационных колебаний NH-групп в композиционном материале подтверждает вышеназванное предположение о сшивке ПАА по амидокислотным группам ПИ.

При большем содержании ПЭТФ до 1 мас.% в композиционных пленках в спектрах тоже наблюдаются изменения характеристических полос поглощения функциональных групп, а именно увеличение интенсивности в большей степени C-N, C-O групп в композиционной смеси полимеров. Это, по-видимому, обусловлено увеличением концентрации ПЭТФ который, в этом случае в большей степени комплексно связан по водородным связям с ПИ и более того, как ранее было установлено [5], образует с основной матрицей нанокompозит.

На основании изучения данных ИК-спектроскопии, можно сказать, что максимальная совместимость компонентов в композиционном материале проявляется для композиционной пленки ПИ+0,4 мас.% ПЭТФ+0,6 мас.% ПАА. Однако, для всех соотношений компонентов в материале пленки получились с хорошей совместимостью – пленки прозрачные без дефектов.

Таким образом, на основании ИК-спектроскопических данных, а именно по резкому изменению характеристических полос исследуемых систем, можно сказать, что при термообработке композиционных пленок, происходит частичная сшивка ПИ с ПАА. Косвенным подтверждением этого предположения является то, что композиты в отличие от исходного ПИ не растворяются в ДМАА.

Для полученных композиционных пленок тройных систем на основе ПИ, ПЭТФ и ПАА были проведены исследования по определению их основных физико-механических и термических свойств

На рисунке 2, 3 представлены данные термического и калориметрического анализов тройной композиции на основе ПИ, ТЭТФ и ПЭГ. Кривая DTG отражает процессы, происходящие в композиционной пленке связанные с воздействием температуры на образец и дальнейшей термодеструкцией материала. Площадь пика между кривой и ординатой массы образца пропорциональна энтальпии образца. Скачок базовой линии, при изменении веса образца, обусловлен изменением его внутренней энергии.

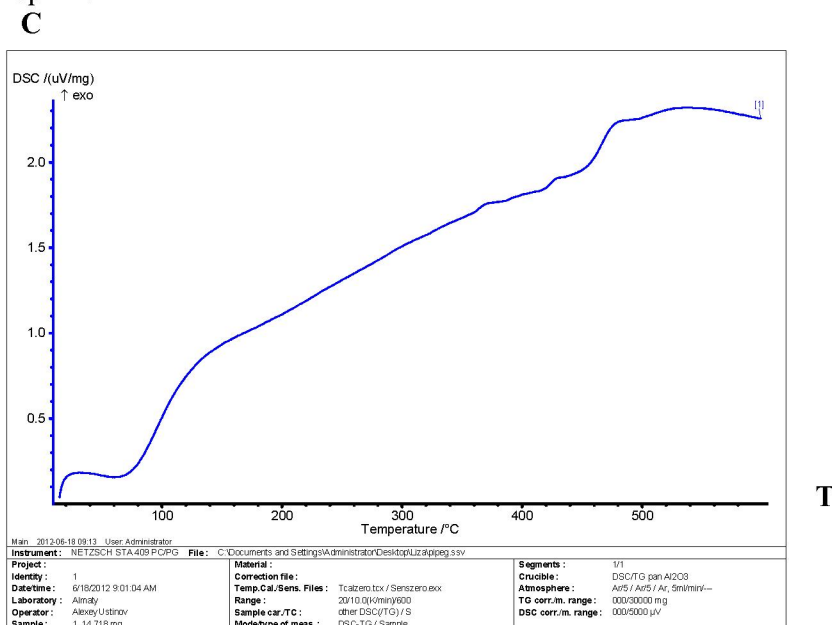


Рисунок 2 – Зависимость теплоемкости от температуры пленки на основе тройной композиции из ПИ+0,4 мас.%ПЭТФ+0,6 мас.%ПАА. Теплоемкость С (Дж·г<sup>-1</sup>); температура Т (°С)

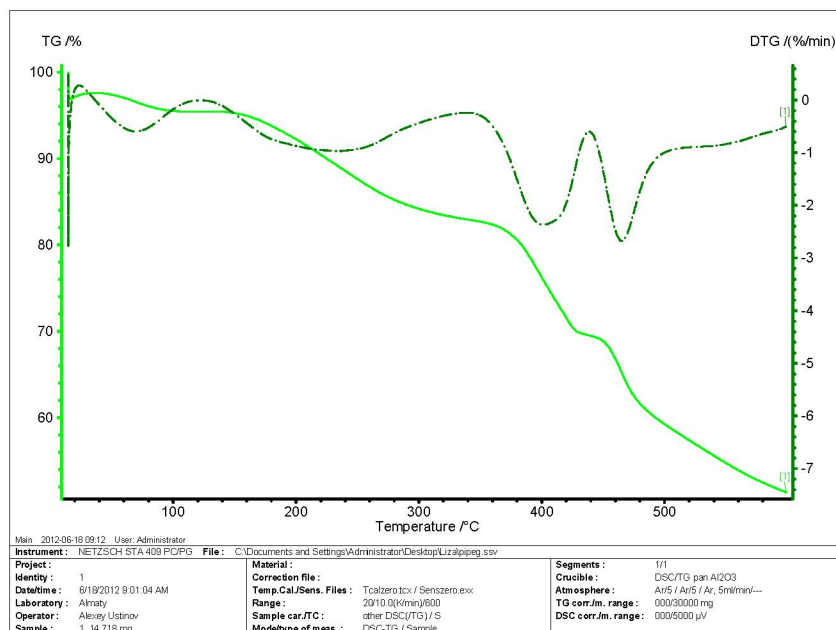


Рисунок 3 – Термогравиметрический анализ пленки на основе тройной композиции из И+0,4мас.%ПЭТФ+0,6мас.%ПАА  
Кривые изменения: массы образца TG (%) от температуры T(°C), дифференциальная кривая ТГА (DTG, - - -)

Известно, что термодеструкция алициклических (аралициклических) полиимидов происходит с распада трициклодеценовых фрагментов по ребродиеновому механизму [6].

На кривой DTG (рисунок 3), на начальном участке, где изменение веса незначительно, происходит выделение из образца остатков воды. Второй участок со скачком на кривой DTG в области 200° до 300°С [7] обусловлен выделением остатков растворителя из пленки и имидизацией незациклизированных амидокислотных звеньев в алициклическом полиимиде. Дальнейшее воздействие температуры на образец приводит к распаду алициклического полиимида с образованием малеимидных фрагментов и бензола [8, 9]. При температурах выше 460°С протекают более глубокие деструктивные процессы, сопровождающиеся выделением CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>. Можно заметить, что все тройные композиции на основе ПИ, ПЭТФ и ПАА (таблица) обладают более высокими термическими свойствами, так как температура начала разложения (T<sub>н.р.</sub> = 410-417°С) значительно превышает аналогичные значения исходного алициклического ПИ.

Термические и физико-механические свойства композиционных пленок на основе ПИ, ПЭТФ и ПАА

| Пленка. Исход.соотн. компонентов мас.%        | Температура плавления T <sub>м</sub> , °С | Температура стеклования T <sub>г</sub> , °С | T <sub>н.р.</sub> , °С | σ <sub>рз</sub> , МПа прочность на разрыв | ξ, % относительное удлинение | [η], Па·с, 2% р-р в МП |
|---|---|---|------------------------|---|------------------------------|------------------------|
| ПИ+0,4ПЭТФ+0,6ПАА (все механ.смеш.)           |   | 355   | 417                    | 173                                       | 44                           | 18,4                   |
| ПИ+0,4ПЭТФ+0,2 ПАА (все механ.смеш.)          |   | 362   | 412                    | 155                                       | 42                           | 17,1                   |
| ПИ+1ПЭТФ+0,2ПАА (все механ. смеш.)            | 390                                       | 370   | 410                    | 160                                       | 40                           | 18,6                   |
| ПИ+1ПЭТФ+ (реакц. смеш) +0,1 ПАА (мехн.смеш.) | 394                                       | 377   | 409                    | 150                                       | 34                           | 19,2                   |
| Исходный ПИ                                   |   | 114   | 380                    | 71  | 30                           | 35 (10% р-р в МП)      |



Ход кривой ДСК (рисунок 2), ее плавный характер без разрыва кривой теплоемкости от температуры, свидетельствует о термодинамической совместимости полимеров в композиционной смеси [3, 4].

В таблице приведены данные по термическим и физико-механическим свойствам полученных тройных полимерных систем. Как видно из таблицы лучшими термическими и прочностными характеристиками (прочность на разрыв,  $\sigma_{\text{рз}}$ ; относительное удлинение  $\zeta$ ; характеристическая вязкость,  $[\eta]$ ) обладают пленки, полученные при исходных соотношениях полимеров ПИ+0,4мас.%ПЭТФ+0,6мас.% ПАА и согласуются с данными ИК-спектроскопии, на основании которых, для этого соотношения проявляется максимальная совместимость в материале.

Однако все пленки с различным содержанием компонентов в смеси полимеров проявили высокие прочностные и эластичные свойства намного больше, чем у исходного алициклического ПИ.

Таким образом, нами были получены тройные композиции на основе алициклического ПИ, ПЭТФ и ПАА с улучшенными термическими и физико-механическими свойствами.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Заявка на инновационный патент № 2014/0008.1. МПК<sup>8</sup>С 08 G 83/00; Полимерная композиция для получения пленки на основе алициклического полиимида и полиакриламида / Б.А. Жубанов, М.Б. Умерзакова, В.Д. Кравцова, Р.М. Исакаков, Р.Б. Сариева; заявл. 08.01.2014.
- [2] Пол Д., Ньюмен С. Полимерные смеси. – М.: Мир, 1981. – Т. 1, 2. – 549. – 451 с.
- [3] Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. – М.: Мир, 1983. – Т. 1. – 381 с.
- [4] Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. – М.: Мир, 1983. – Т. 2. – 479 с.
- [5] Сариева Р.Б. Термостойкие композиционные материалы на основе алициклического полиимида и полиэтилен-терефталата // Хим. журнал Казахстана. – 2011. – № 1. – С. 92-98.
- [6] Жубанов Б.А., Архипова И.А., Алмабеков О.А. Новые гетероциклические полимеры. – Алма-Ата: Наука, 1979. – 251 с.
- [7] Адрова Н.А., Бессонов М.И., Лайус Л.А., Рудаков А.П. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. – Л.: Наука, 1968. – 212 с.
- [8] Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Алмабеков О.А., Бекмагамбетова К.Х. Галогенсодержащие полиимиды. – Алматы, 2004. – 217 с.
- [9] Жубанов Б.А., Кожабеков С.С., Алмабеков О.А., Кравцова В.Д. и др. Термическая и термоокислительная деструкция ариалициклического строения // Сб. трудов АН КазССР. Исследования высокомолекулярных соединений. – Алма-Ата, 1990. – С. 37-62.

#### REFERENCES

- [1] Application for innovative patent № 2014/0008.1. МПК<sup>8</sup>С 08 G 83/00. Polymer composition for producing a film of alicyclic polyimide and polyacrylamide. B.A. Zhubanov, M.B. Umerzakova, V.D. Kravcova, R.M. Iskakov, R.B. Sarieva, **08.01.2014**, (in Russ.).
- [2] Paul D., Newman S. Polymer blends. M.: Mir, **1981**, Vol.1, 2, 549, 451. (in Russ.).
- [3] Rabek Ja. Experimental methods in polymer chemistry. M.: Mir, **1983**, Vol. 1, 381. (in Russ.).
- [4] Rabek Ja. Experimental methods in polymer chemistry. M.: Mir, **1983**, Vol. 2., 479. (in Russ.).
- [5] Sarieva R.B. Heat-resistant composite materials based on polyethylene terephthalate and polyimide, alicyclic. Chemical journal of Kazakhstan, **2011**, 1, 92-98. (in Russ.).
- [6] Zhubanov B.A., Arhipova I.A., Almabekov O.A. New heterocyclic polymers. Alma-Ata: Nauka, **1979**, 251. (in Russ.).
- [7] Adrova N.A., Bessonov M.I., Lajus L.A., Rudakov A.P. Polyimides - a new class of heat-resistant polymers. L.: Nauka, **1968**, 212.
- [8] Zhubanov B.A., Kravcova V.D., Almabekov O.A., Bekmagambetova K.H. halogen-containing polyimides. Almaty, **2004**, 217. (in Russ.).
- [9] Zhubanov B.A., Kozhabekov S.S., Almabekov O.A., Kravcova V.D. Thermal and thermo-oxidative degradation of arylalkylcyclic structure. Sb. trudov AN KazSSR. Issledovaniya vysokomolekuljarnyh soedinenij. Alma-Ata, **1990**, 37-62. (in Russ.).

#### ПОЛИАКРИАМИДТІҢ, ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЫНЫҢ ЖӘНЕ АЛИЦИКЛДІ ПОЛИИМИДТІҢ НЕГІЗІНДЕГІ КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ ЖАРҒАҚТЫҢ КЕЙБІР ҚАСИЕТТЕРІ

Б. А. Жубанов, М. Б. Умерзакова, В. Д. Кравцова, Р. М. Исакаков, Р. Б. Сариева

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

**Аннотация.** Жұмыс барысында полиэтилентерефталат және полиакриламид, алициклді полиимидтің композициялық жарғақтың түзелу механизмінің мүмкіншілігі ИК-спектроскопиялық көрсеткіштерінен байқауға болады. Зерттелетін жүйенің әртүрлі құрамдағы үштік композициясының термиялық қасиеттерін зерттеуде ТГА және ДСК әдістері қолданылды. Зерттелген алициклді полиимидтің модификацияланғанын және пластификацияланғанымен қатар физико-механикалық және термиялық қасиеттерінің жақсырғанын көрсетеді.

Поступила 05.02.2015г.