

УДК 541.64 + 678.046

Б.А. ЖҰБАНОВ, Р.М. ИСКАКОВ,
Р.Б. САРИЕВА, М.Б. АБИЛОВА, А.А. ЕСПЕНБЕТОВ

ПОЛИИМИД НЕГІЗІНДЕ КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ ЖҰҚА ҚАБЫҚШАЛАРДЫ МЕТИЛПИРРОЛИДОНДА ПОЛИУРЕТАНМЕН АЛУДАҒЫ БІРҚАТАР ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

ИҚ – спектроскопиялық әдісімен метилпирролидонда полиимидтің ерекше сипаттамасы анықталды. Полиимид м-крезол және ДМФА ерітіндісінде димер түрінде болатындығы, ал метилпирролидонда еріткішпен Н-комплекс түзілетіндігі анықталды. Полиимид және полиуретан негізіндегі композициялық жұқа қабықшалардың термодинамикалық параметрлеріне метилпирролидонның әсер ету байланысы анықталды.

Жаңа полимерлік материалдарды алу мақсатындағы бағытта алдымызға келесідегідей тапсырма қойылды – деформациялық өзгеріс кезінде ырғақтылық, беріктілік, иілгіштік және созыл-ғыштық сияқты белгілі бір қасиеттері бар композициялық материалдар алу және бұлардың барлығы пластикалық материалдардың физика – механикалық қасиеттеріне қатысты [1]. Бірақ екінші жағынан полимерлік жұқа қабықшалардың беткі қабатының өзгеруі әсіресе нанопроцесс деп аталатын, оның беткі қабатында металдық фазалардың таралуы сияқты қиындықтарды шешуде қызығушылық тудырды [2]. Бұл полимердегі функционалдық тобынан пайда болған артық зарядтың себебінен болуы мүмкін. Бұл мақсат – полимерлік композитке полифункционалды қасиетке ие түрлендірілген қосымшаны енгізуге дейін жетеді, соңғы нәтижеде композиттің полимерлік негізінің морфологиясын ғана өзгертіп қоймай, сонымен қатар физика – химиялық және механикалық қасиетінде тұтастай өзгертеді [3].

Түрлендіргіш қосымша ретінде кеңінен таралған пластификатор негізгі алифатикалық тізбекте амидты топтары бар сызықты полиуретан болып табылады. Амидті топ амфотерлі қасиетке ие, яғни оң және теріс зарядты тасымалдайды немесе екі мезгілде де бірауақытта жұмыс істейді, барлығы берілген нысананың белсендіру тәсіліне байланысты [4].

Полиуретанды желімдер, лактар және эмальдар 196-дан 60–120°C температура аралықтарында жұмысқа қабілетті. Полиуретанды жамылғылар айтарлықтай қатты иілгіштік, сызатқа және өшіп қалуға қарсы тұратын жұқа қабықшалар түзеді. Сұйытылған қышқыл, сілті, тұз ерітінділерімен әсер ету кезінде полиуретанды жұқа қабықшалардың қасиеттері бірнеше жыл бойы өзгермейді [5].

Жоғары температуралы бір сатылы поликонден-

сациялау кезінде трицикло - (4,2,2,0^{2,5}) дец - 7-ен - 3,4,9,10 - тетракарбон қышқылының диангидридi (бензол аддугі және малеин ан-гидридi) (АБ) 4,4-диаминдидифенилоксидпен м-крезол және ДМФА ортасында 5 сағат ішінде температураны біртіндеп 105°C -тан 140 - 170°C-қа дейін көтергенде, бастапқы полиимидті алдық. Катализатор ретінде пиридинді қолдандық [6].

Сызықты полиуретан белгілі әдістеме бойынша алынды [7].

Композициялық материалдарды әртүрлі қатынастағы бастапқы полимерді механикалық араластыру арқылы алдық [8].

Полимерлердің ерітінділер тұтқырлығы метилпирролидонда 20°C температурада Убеллоде вискозиметрі бойынша анықталды.

Полимерлердің ИҚ – Фурье спектрлері «Нексус – Николе 5700» спектрофотометрінде анықталды.

Жұқа қабықшалар D8 ADVANCE (Bruker AXS) – дифрактометрдің спиннеріне орнатылған ұстатқыштағы тақтайшаға орналастырылды. Өлшеу $h = 1,5406 \text{ \AA}$ $\text{CuK}\alpha$ сәулелендіруде жүргізілді. Иілмейтін жағдайда жұқа қабықшалар рентген сәулелендіруі көрінбейтін Рамзай пастасының көмегімен тақтайшаға желімденді.

Термогравиметриялық талдау (ТГА) және жылу сыйымдылықты анықтау, термиялық ыдырату және «Mettler Toledo» TGA/SDTA 851° және FP85 TA Cell дифференциалды сканирлейтін калориметрия (ДСК) әдісі бойынша тұрақты қыздыру жылдамдығында сәйкесінше 4 және 8°C/мин жүргізілді.

60 x 10 мм³ көлеміндегі жұқа қабықшалардың механикалық қасиеттері Com-Ten Testing Equipment (USA) жүргізілді, үлгілер мен сынақтар 1509001 стандартына сәйкес жүргізілді.

НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛДАУ

Бұрында бізбен сәйкесінше м-крезол және

ДМФА ортасында полиэтилентерефталат пен поликарбонатты қосу арқылы ПИ негізінде по-лимерлік жұқа қабықшалар алынған [9]. Алайда, біздің алдымызда қолайлы жағдайда металл иондарын мейлінше терең енгізу үшін беткі қабаттарының зарядтарын камтитын композициялық жұқа қабықшалы материалдарды алу тапсырмасы тұрды [10]. Осы мақсатта бізде бастапқы поликөспалардың құрамы соңғы 0,5-тен 2 мас. %-ға дейін және түрлендіргіш қоспа полиуретанды қосу арқылы полиимидті жұқа қабықшалар алынды (кесте 1). Полиуретанды ПИ негізіндегі композиттерді алу үшін жоғары температуралы еріткіш метилпирролидон (МП) қолданылды. Басқа еріткішті қолдану - олар техникалық қиыншылыққа әкеледі, әсіресе м- крезол өте өткір иісті және уытты болып келеді. Сондықтан оны полимерлерді механикалық араластыру процесінде қолдануға мүмкіндік берілмейді, ал ДМФА құрғатқышта тез ұшады, бұл жұқа қабықшалы материалдардың сынғыштығын күшейтеді.

Жұмыста метилпирролидон ерітіндісінде ПИ синтезінің оңтайлы жағдайы анықталды. Жоғары температуралы бір сатылы поликонденсациялау кезінде трицикло - (4,2,2,0^{2,5}) дец - 7-ен - 3,4,9,10 - тетракарбон қышқылының диангидридi (бензол аддугі және малеин ангидридi) (АБ) 4,4-диаминдидифенилоксидпен (ДАДФО) (МП-дағы 38% ерітінді) ортасында 5 сағат ішінде температураны біртіндеп 105°C -тан 140°C-қа дейін көтергенде оптималды жағдайы анықталды. Синтез кезінде АБ-ның артық мөлшерінде әсіресе АБ:ДАДФО=1,1:1 (моль) қатынаста ПИ ерітіндісінің тұтқырлығы ең жоғарғы мәнге жететіндігі анықталды. Бұл поликонденсация процесі кезінде молекулалық өнім Н₂О-ны бөлетін АБ-ның біртіндеп гидролизге ұшырауына байланысты болуы мүмкін.

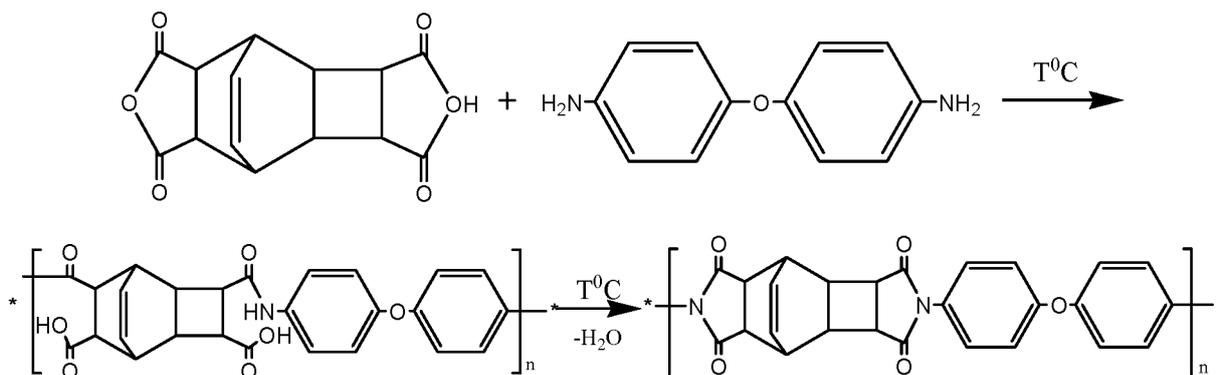
ПИ және ПУ негізіндегі полимерлік қоспаларды әртүрлі қатынастағы бастапқы компоненттерді ПИ:ПУ=98,0-99,5:2,0-0,5 мас.% араластыру температурасы 120°C, бұл механикалық араластыру әдісі

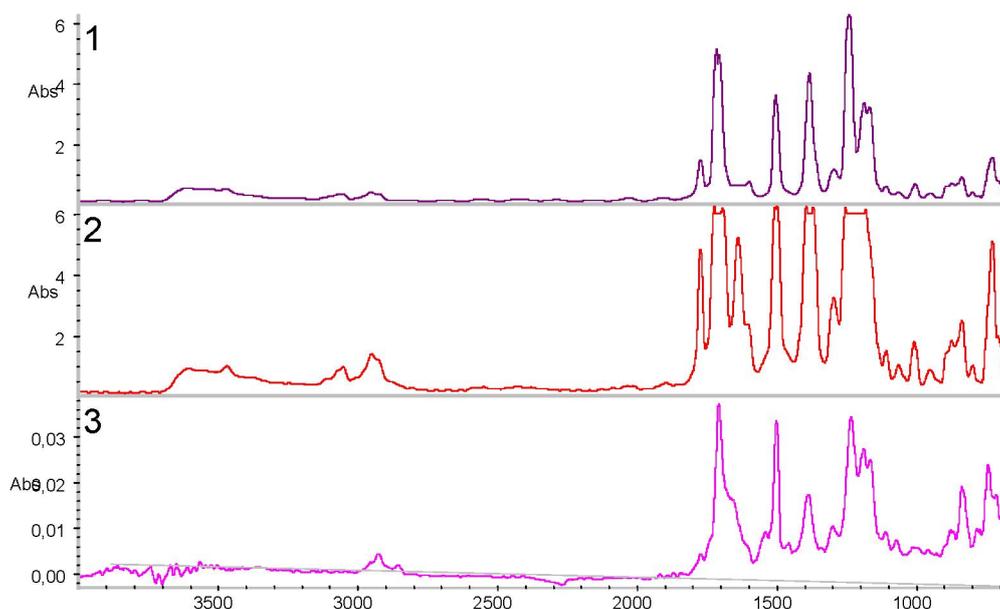
арқылы алынды. Дайын ПУ (МП-дағы 2% ерітінді) және ПИ (МП-дағы 30% ерітінді) ерітінділерін бірге араластырдық. Алынған қоспаны шыны тактайшаға құйып, жұқа қабықша түріне келтірдік. Полимерлік композицияларды зерттеу, ПУ қоспасында 2 мас.%-ға дейінгі біртекті жұқа қабықша түзетіндігін көрсетті. Ары қарай поликөспылыстағы ПУ мөлшерін өсіру жұқа қабықшалы материалдардың морт сынуына әкеледі.

М-крезол, ДМФА және МП ерітінділерінде алынған ПИ-ті жұқа қабықшаларды ИҚ- спектроскопиялық әдісімен идентификациялау кезінде қызықты жағдай анықталды.

1-суретте жоғарыда көрсетілген үш еріткіштегі ПИ-тің ИҚ- спектрлері көрсетілген. 1-ші суретте (1.2.) көрсетілгендей м-крезолда, ДМФА-да ПИ-тің функционалдық топтарының негізгі жұ-тылу жолағының валенттік байланыстарының тербелістері сәйкес келеді. Атап айтқанда: 1500 см⁻¹ жолағы –С=С– диаминнің бензолдық сақинасына сәйкес келеді, 1380 және 1240 см⁻¹ жолақтары ПИ-тің С–О эфирлік тобына және С–N имидтік циклінің байланысына қатысты, 1720 және 1780 см⁻¹ бұлар имидтің карбонатты топтарының валенттілік тербелісіне сәйкес. 2950 және 3050 см⁻¹ кең жолақтары, сонымен қатар 3500 және 3600 см⁻¹ жолағы әлсіз, бірақ ең үшкір пигі көміртек атомына жалғасқан тербелісін сипаттайды және ПИ димермен сәйкес келеді. Бұл жолақтар жоғарғы жиілікті аймақтарда м-крезолдың ОН – тобының валенттік тербелісімен ДМФА-дағы Н-С байланысының орнын басады. Төменгі жиілікті аймақтарда (1780 см⁻¹) ПИ-тің имидті топшаларындағы карбонилді топтардың жұтылу жолақтарын ДМФА-ның амидті тобының орнын басады.

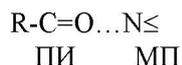
Осылайша, м-крезол және ДМФА-дағы ПИ спектріндегі еріткішке қатысты жұтылу жолақтары МП-дағы ПИ-тің спектрлеріне қарағанда анық айқындалмаған, 1(3) суретте көрсетілгендей имидті циклдегі С-N байланысына қатысты ПИ-тің валенттік тербелісі және эфир тобындағы С-О (сәйкесінше





Сурет 1. ПИ (1) м-крезолдағы, (2) ДМФА-дағы, (3) метилпирролидондағы ИҚ спектрлері

1300-1250 және 1300-1000 cm^{-1} [11]) сақталады, бірақ м-крезол және ДМФА-дағы ПИ 1386-1280 cm^{-1} жолақтары ауытқиды және МП-ның имидті цикліндегі С-N байланысына сәйкес келетін 1298 cm^{-1} валенттік тербелісі әдебиеттегі мәліметтермен салыстырғанда (1250 cm^{-1}) 48 cm^{-1} -ге ауытқиды, сонымен қатар эфир топтарындағы және МП-дағы ПИ-тің имидтік цикліндегі С-N байланысының жолақтары Н-комплексінің түзілу шегіне жылжыған, демек ПИ еріткіштермен сутектік байланыс түзеді деп болжауға болады.



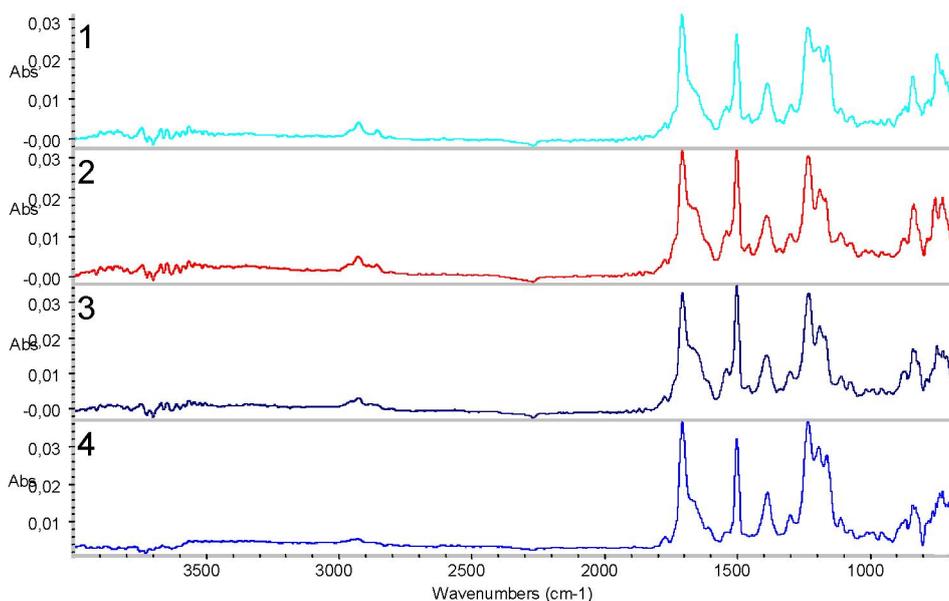
Ары қарай МП-дағы ПИ-тің спектрлерінде валенттік тербелістердің жұтылу жолақтарының айырмашылықтары қарастырылды. Егер де ПИ-тің карбонилді топтарына қатысты м-крезолмен ДМФА-дағы валенттік тербелістер бірдей және 1720, 1780 cm^{-1} жолақтарын түзетін болса, онда МП-да 1707, 1773 cm^{-1} -ге дейін ауытқу өтеді. Сонымен қатар бұл аймақта МП-ның карбонилді тобы – 1917 cm^{-1} жолағы түзіледі. Жоғарыда айтылған мәліметтерге сүйене отырып, МП-дағы ПИ-тің Н-комплексінің түзілуі ПИ және МП ең негізгі жолақтарын сипаттайтын жылжуға әкеледі, яғни нәтижесінде ПИ-тің карбонилді тобындағы жұптаспаған оттегі атомы және МП-дағы имидті цикліндегі электрон акцепторлы қасиетке ие азот атомы арасында электростатикалық және донорлы – акцепторлық әрекеттесулер өтеді. МП-дағы ПИ-тің ИҚ-спектріндегі 3500-3600 cm^{-1} жолақтары әлсіз болғандықтан МП-дағы ПИ-тің сутектік байланысы түзілуі кезінде ПИ-тің

димерлері бұзылады. Бірақ ең жоғарғы пик жоғалып кетеді де, жоғарғы жиілікті аймақта МП-ның имидті цикліндегі 3362-ден 3924 cm^{-1} -ге дейінгі тек $\nu_{\text{C-H}}$ қалады.

МП-ғы ПИ-тің ИҚ-спектрінде ПИ $\nu_{\text{C-H}}$ жұтылу жолақтары 3050 және 2950 cm^{-1} –ден 2927 және 2855 cm^{-1} –ге дейін жылжыған. Осылайша МП-ғы ПИ м-крезол және ДМФА-ға қарағанда димер түрінде кездеспейтіндігі, еріткішпен Н-комплекс түзетіндігі анықталды. МП негізіндегі ПИ композициялық материалдардың қасиеттеріне анық әсер етеді, өйткені димерлердің түзілуі полимердегі функционалды топтарды айқындап, олардың реакциялық қабілеттілігін төмендетеді [12].

Термодинамикалық сәйкестілікті анықтау үшін алынған полимерлік композициялық жұқа қабықшалардың шынылану температурасы (T_g) табылды. Шынылану температурасы бастапқы компоненттердің ең басты сәйкестілік критериясы болып табылады және үлгілерді жылу сыйымдылығының өзгеруі температураға байланысты анықталады. Полиқоспалардың жылу сыйымдылығы калориметрияның дифференциалды сканирлеу әдісімен анықталды (ҚДС) [13]. Бұл әдіс берілген жылдамдықтағы үлгілерді қыздыру кезінде бөлінетін жылу ағымдарын өлшеуге мүмкіндік береді, тәжірибелік жол арқылы біз полимерлердің шыны түріндегі күйінен (қатты) жоғарғы иілгіштік (балқымалы) түріне ауысу кезінде материалдардың қасиетін бақылаймыз [14].

(2-ші суретте) ҚДС полиқоспалар ПИ:ПУ=98-99,5:2-0,5 мас.% қисығында көрсетілгендей ПИ:-



Сурет 3. ПИ:ПУ=99,5:0,5 (1); 99:1 (2);98,5:1,5 (3); 98:2(4) композицияларының ИҚ спектрлері

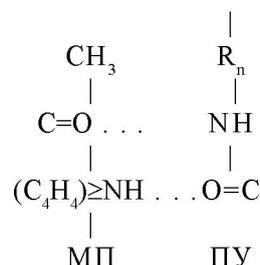
ПУ=99:1 мас.% қоспалары үшін жылу сыйымдылықтың (C_p) екінші ауытқуы байқалмайды. Полимерлердің барлық ара қатынасы үшін 260°C температурада C_p ауытқуы байқалады, бұл ПУ-ның балқу температурасына сәйкес келеді. Температурадан қоспалардың жылу сыйымдылықтарының екіншілік өзгеруі ПИ:ПУ=99,5:0,5 мас.% ара қатынасында анық кескінделмеген және 255°C -қа дейін жылжыған. ПИ:ПУ=98-98,5:2-1,5 мас.% ара қатынасына қарағанда ПИ:ПУ=99-99,5:1-0,5 мас.% қоспаларының ара қатынасы үшін компоненттердің біртектіліктері маңызды роль атқарады. Алынған жұқа қабықшалар қа-быршақтанбайды және мөлдірлігін сақтайды.

Осылайша материалдағы компоненттердің ең жоғарғы сәйкестілігі ПИ:ПУ=99:1 мас.% ара қатынасы үшін байқалатындығы анықталды. Полиқоспалардағы ПУ-ның құрамының өсуіне қарай мұндай T_g сызықты емес өзгеруін ИҚ спектроскопиялық зерттеулермен түсіндіруге болады (сурет 3).

Бастапқы қоспалардың 0,5-тен 2 мас.%-ға дейінгі ПУ құрамының өсуі кезінде МП имидті циклінің карбонилді топтарының валенттік тербелісінің жолақтары 1917 см^{-1} -ден 1971 см^{-1} -ге дейін араласуы байқалады. Бұл аймақта оларды теориялық жағдайдан ($1780\text{-}1600\text{ см}^{-1}$) аз ауыт-қыған ПУ-ның карбонилді топтарының валенттік тербелістерінің жұтылу жолақтарымен 1971 см^{-1} 0,5 мас.% ПУ сәйкестенуі өтеді, қоспадағы ПУ құрамы өскен сайын бұл жолақтар біртіндеп жоғалады. Құрамы ПУ=2 мас.% полимерлер қоспасының жоғарғы жиілікті аймағындағы ИҚ спек-трлерінде C ,

N атомдарына қосылған сутек атомдарының валенттік тербелістерінің жұтылу жолақтарының $3364\text{-}3876\text{ см}^{-1}$ кеңейтіндігі және ең жоғарғы пиктердің жоғалуы байқалады.

Жоғарыда айтылған тұжырымдарға сүйене отырып МП негізінде алынған ПИ:ПУ композициялық материалдарда еріткіш маңызды роль атқарады деп болжау жасауға болады. Егер де МП-ғы ПИ Н-комплекс түзетін болса, онда ПУ енгізу кезінде ПУ-ның МП-мен комплекстердің түзілуі өтеді және полимерлер қоспасына ең жоғарғы құрамы кезінде ПУ-ның еріткіштермен димер түрінде мықты комплекс түзілді:



Осылайша ПИ-тегі ПУ адгезияға түседі, ПУ -ның функционалды топтары айқындалады.

Бұл болжам ПИ-ПУ композиттерінің (кесте 1) термодинамикалық мөлшерімен (T_g), жылу сыйымдылықтың температурасынан қисық өзгерістердің пайда болуымен сәйкес келеді (сурет 2).

1-ші кестеде көрсетілгендей полимерлі композиттердің барлық параметрлері жұқа қабықшалардың құрамына байланысты түзу сызықты болып өзгермейді. ПИ және ПУ бастапқы T_g белгісі

Кесте 1. ПИ-ПУ композицияларының физика - химиялық сипаттамалары

Компоненттердің бастапқы қатынастары ПИ/ПУ	[η], дл/г ⁻¹	Бөлінуге қатысты тұрақтылық δ_{ps} МПа	Қатысты ұзару (%)	T _m	T _g
				°C	
100/0 (метилпирролидон)	0,4	74,5	18,5	373 114	
99,5/0,5	0,4	133	16,0	379	
99 / 1	0,5	89,3	13,4	113	
98,5/ 1,5	0,5	88,5	12,5	385	
98 / 2	0,65	133	15,6	109	
0 /100 []		44	15	382 111 380 114 260	

полимерлі композиттердің T_g белгісі үшін ПИ/ПУ=99,5/0,5;98,5/1,5;98/2 ара қатынасында (сәйкесінше 111; 113; 114°C) 114°C-ке жақындайды, температураға байланысты жылу сыйымдылықтың қисық сызығының өзгеруі жылу сыйымдылықтың екі ауытқуын көрсетеді, T_g ≈ 114°C және T_g ≈ 260°C екі түрлі температураның пайда болуы полимерлердің сәйкестілігін көрсетеді. ПИ/ПУ=99/1 мас.% ара қатынасында шынылану температурасы T_g=109°C анықталды, осы ара қатынаста полимерлердің компоненттерінің термодинамикалық сәйкестілігі және ПИ-тің ПУ-ға жоғарғы адгезиясының сәйкестілігі байқалды. Бұл жағдайда ПИ еріткішпен комплекс түзе-тіндігі аз көрсетілген және полимерлердің ком-поненттерінің қоспасымен Н-байланыстың донорлы-акцепторлы әрекеттесуіне кедергі жасамайды.

Жасалған зерттеулер негізінде КДС әдісінің көмегімен болашақта біз жұқа қабықшалы материалдардың деградациялануы жайлы айта аламыз, жұқа қабықшаларды сақтау процесі кезінде қоспалардың 0,5:1,5:2 мас.% ПУ композиттерінің құрамынан эксплуатация жағдайы көрінді.

Жұқа қабықшалы жаңа материалдардың механикалық қасиеттері зерттелді. Олардың жыртылуға қабілеттілігі және деформацияның қалыпты жылдамдығы зерттелді (кесте 1). 1-ші кестеде көрсетілгендей жұқа қабықшалардың құрамына байланысты механикалық қасиеттері, термодинамикалық мөлшері де өзгерді. Материалдардың иілгіштігі және механикалық бейімділігі сондай-ақ қандай комплекс түзетіндігі, қоспалардың құрамына байланысты еріткішпен ассоциацияланды.

Бастапқы ПИ-ке қарағанда ПУ қоспасының бейімділік қасиеті екі есе жоғарлайды, сондай – ақ олардың жоғарғы иілгіштігі сақталады, бұл жұқа

қабықшалы материалдар үшін өте қажет.

Осылай қорытындылай келе, біз алдыңғы жұмыстарда [9] ПИ композиттерінің ПЭТФ және ПК қоспаларын (барлық аударылған пластификаторлар полиэфирлер класына жатады) қарастырдық. Ол полиэфир табиғатына байланысты, тах белгісі δ_{ps} 133>106>100 МПа, ПИ адгезиясы ПУ>ПЭТФ>ПК қатарымен сәйкесінше өседі.

ЛИТЕРАТУРА

1. Қудайқұлова С.К., Искаков Р.М., Кравцова В.Д., Батырбеков Е.О., Умерзакова М.Б., Курбатов А.П., Ахметов Т.З., Абади М.И., Жубанов Б.А. Полимеры специального назначения. Алматы. ИХН МОН РК им. Бетурова А.Б. 2006.297 с.
2. Вечеркина Е.Л., Сариева Р.Б., Абилова М.Б., Кравцова В.Д., Искаков Р.М., Жубанов Б.А. // Вестник КазНУ. сер. хим. 2006. № 3. т 43. С.59-61.
3. Баранов А.О., Котова А.В., Зелинский А.Н., Прут Э.В. // Успехи химии 1997.Вып.2. №66.С.972-984.
4. Искаков Р.М., Батырбеков Е.О., Сулейменов И.Э., Бектуров Е.А., Жубанов Б.А. Полимерные биополимеры. Алматы : Print-S. 2006. 270 с.
5. Энциклопедия полимеров М.: Советская энциклопедия. 1977.т.3. С.59.
6. Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Искаков Р.М., Сариева Р.Б., Абилова М.Б. // Предпатент РК. 50062. Астана. 08.12.04.
7. Ким М.Д. Канд.диссертация. Алматы. ИХН МОН РК им. Бетурова А.Б. 2006. 105 с.
8. Жубанов Б.А., Искаков Р.М., Сариева Р.Б., Абилова М.Б., Ким М.Д. // Заявка на предпатент РК Положительное решение 2006/0288.1 от 09.04.07.
9. Жубанов Б.А., Искаков Р.М., Сариева Р.Б., Абади М.И.М. // Ж.прикладной химии 2007.т.80.Вып.5. С. 856-861.
10. Вечеркина Е.Л., Жубанов Б.А., Абади М.И.М и др.// Предпатент РК. 17758. Астана. 18.02.05.
11. Гордон А., Форд Р. Спутник химика М.: Химия.1976.С.202.
12. Кабанов В.А., Семчиков Ю.Д., Зубов В.П. Комплек-

сно-радикальная полимеризация. М.: Химия. 1987. 256 с.

13. *Бернштейн А.В., Егоров В.М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров Л.: Химия. 1990. 358 с.

14. *Рабек Я.* Экспериментальные методы исследования полимеров. 1983. М.: Мир. т.1,2 479 с., 383 с.

тана.

*Институт химических наук им. А.Б. Бектурова
Лаб. синтеза полимеров. Поступила 10.07.2008 г.*

Резюме

Методом ИК-спектроскопии определено специфическое поведение полиимида в метилпирролидоне. Установлено, что в м-крезоле и ДМФА полиимид находится в виде димеров, а в метилпирролидоне образует Н-комплекс с растворителем. Найдена связь влияния метилпирролидона на термодинамические параметры композиционных пленок на основе полиимида и полиуре-