

Б.А. ЖУБАНОВ, М.Б. УМЕРЗАКОВА, В.Д. КРАВЦОВА,

Р.М. ИСКАКОВ, Р.Б. САРИЕВА, Ф.Б. АРТЫКОВА

(АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», г. Алматы)

ПЛЕНОЧНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ТРОЙНОЙ КОМПОЗИЦИИ ИЗ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА, ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Аннотация

В представленной статье рассмотрены проблемы получения тройных композиций на основе алициклического полиимиды, полиэтилентерефталата и полиэтиленгликоля. Получены термодинамически совместимые композиционные пленки, определены их термические и основные физико-механические характеристики. Показано, что композиционные пленки превышают исходный алициклический полиимид по прочностным и термическим свойствам.

Ключевые слова: Алициклический полиимид, полиэтилентерефталат, полиэтиленгликоль, композиционная пленка, термические свойства, физико-механические свойства.

Кілт сөздер: алициклді полиимид, полиэтилентерефталат, полиэтиленгликоль, композициялық қабыршақ, термиялық қасиеттер, физика-механикалық қасиеттер.

Keywords: alicyclic polyimide, polyethylene terephthalate, polyethylene glycol, composite films, thermal properties, physical-mechanical properties.

В настоящее время перспективным направлением в области создания полимерных материалов является получение композитов с последующим заполнением полимерной матрицы модифицирующим компонентом [1,2]. Введение в композит различных полимерных добавок позволяет улучшать многие свойства конструкционных термопластов, а именно ударную теплостойкость, химостойкость и стабильность размеров, технологичность и др. [3].

С другой стороны прогресс и открытие новых областей применения многофункциональных полимеров в электронике, в авиа- и космической технике, а также для преобразователей энергии способствует развитию научного интереса в этом направлении [4].

Ранее было показано [5], что алициклический полиимид (ПИ) с полиэтилентерефталатом (ПЭТФ) при термической обработке композиционной пленки на их основе (при термоциклизации полиимидной составляющей) образует наноккомпозит с размером единой фазы до 100 нм.

С целью получения нового многофункционального полимерного материала представляло интерес создание тройной композиционной пленки на основе полиимид-полиэтилентерефталатного композита с модифицирующей добавкой полиэтиленгликоля (ПЭГ).

Известно, что ПЭГ имеет относительное удлинение до 700-1200 % [6]. Поэтому его введение в ПИ-ПЭТФ композит может способствовать увеличению гибкости пленки при сохранении её прочности на достаточно высоком уровне.

Экспериментальная часть

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

Алициклический полиимид получали одностадийной поликонденсацией из диангирида трицикло-(4,2,2,0^{2,5})-дец-7-ен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (аддукт бензола и малеинового ангирида, АБ) и 4,4'-диаминодифенилового эфира (ДАДФЭ) в среде метилпирролидона (40 % в МП), при постепенном подъеме температуры от 80–90 до 140 °С в течение 5 ч. В качестве катализатора использовали пиридин.

ПЭТФ (ММ = 30 000) и ПЭГ (ММ = 8000 и 2000) фирмы «Aldrich и Bayer Material» (США) марки «хч» использовали без дополнительной очистки.

Термогравиметрические диаграммы, а также кривые изменения теплоёмкости композиционных пленок от температуры получены с применением методов термогравиметрии (ТГА) и калориметрии (ДСК) соответственно на приборе NETZCH 409 PC/PG (Германия) с использованием программы Proteus program Version 48.5 при скорости нагрева 4 °/мин.

Определение механических свойств композиционных пленок размером 100 × 10 мм³ проводили на разрывной машине Com-Ten Testing Equipment (USA).

Результаты и их обсуждения

Данная работа посвящена изучению особенностей получения тройных композиций на основе ПИ, ПЭТФ и ПЭГ с применением различных методов смешения полимеров (реакционного и механического).

В работе было установлено, что получение тройных композиций сводится к двум этапам: I – получение исходной матрицы на основе полиимида с модифицирующими частицами ПЭТФ (методом реакционного смешения) или получение полимерной смеси из ПИ+ПЭГ (механическим смешением); II – образование тройной композиции, добавлением в полимерную смесь ПИ+ПЭТФ раствора ПЭГ (механическим смешением) или добавление в ПИ+ПЭГ раствора ПЭТФ.

Было определено, что ПЭГ для получения термодинамически совместимых пленок механическим смешением вводится в исходную смесь полимеров до 2 мас.%. Полиэтилентерефталат до образования нанокompозита можно вводить до 1 мас.% методом реакционного смешения, а механическим смешением – до 0,1 мас.%, это обусловлено ограниченной растворимостью ПЭТФ, т.к. идеальные растворы из ПЭТФ получаются до 2 мас.% при $T \sim 140^\circ\text{C}$.

При этих концентрациях исходных полимеров получают гладкие, прозрачные пленки, расслоения композиционных пленок не наблюдается. Продолжительность смешивания полимерных растворов, при котором выпадение исходных полимеров не наблюдалось, составляет от 1 до 1,5 ч. при оптимальной температуре смешения $80\text{--}90^\circ\text{C}$, вязкость растворов тройных полимерных смесей достигает ~ 19 или 17 Па·с (2 % раствор в метилпирролидоне). Термообработка тройных композиций проводилась при 250°C в течение 30 мин.

Известно, что самым слабым звеном при термодеструкции полиимидов на основе пиромеллитового диангида и ДАДФЭ является пирромеллитимидный цикл, с которого начинается разрушение полиимида, температура начала разложения соответствует 490°C (в атмосфере азота) и 400°C (на воздухе) [7]. Термодеструкция алициклических (арилалициклических) полиимидов, разработанных под руководством академика НАН РК Б.А. Жубанова, начинается с распада трициклодеценовых фрагментов по ретродиеновому механизму [8].

Проведенными исследованиями показано, что на начальном участке полученной кривой изменения массы от температуры наблюдается незначительное уменьшение массы образца в области температур $\sim 100^\circ\text{C}$, связанное с выделением остатков воды. Дальнейший подъем температуры до $370\text{--}415^\circ\text{C}$ в зависимости от состава образца приводит к началу процесса его разложения (таблица), приводящего к распаду алициклического полиимида с образованием малеимидных фрагментов и бензола. При температурах выше 460°C протекают более глубокие деструктивные процессы, сопровождающиеся выделением CO , CO_2 , H_2O и H_2 , как показано в [9].

Можно заметить, что композиционные пленки на основе ПИ (таблица) при содержании до 1 мас.% ПЭТФ и до 2 мас.% ПЭГ обладают более высокими термическими свойствами в сравнении с ПИ, так как их температура начала разложения ($T_{н.р} = 400\text{--}415^\circ\text{C}$) превышает аналогичное значение исходного алициклического ПИ.

В таблице приведены также данные по физико-механическим свойствам полученных тройных полимерных систем (прочность на разрыв, $\sigma_{рз.}$; относительное удлинение, l ; характеристическая вязкость, $[\eta]$). Как видно из таблицы, лучшими термическими и прочностными свойствами обладают пленки, полученные при исходных соотношениях полимеров ПИ+1 мас.% ПЭТФ+0,75 мас.% ПЭГ. Хотя более эластичными пленками оказались композиции с меньшим содержанием ПЭТФ, как нами и предполагалось, причем, прочностные характеристики имеют достаточно высокие значения, намного превышающие аналогичный параметр исходного алициклического ПИ.

Таблица – Термические и физико-механические свойства композиционных пленок на основе алициклического полиимида, ПЭТФ и ПЭГ

Пленка	$T_{н.р.}$ °С	$\sigma_{рз.}$ МПа	l , %	$[\eta]$, Па·с, 2% р-р в МП
ПИ + 2 мас.% ПЭТФ (реакц. смеш.) + 0,75 мас.% ПЭГ (механ.смеш.)	370	142	33	18,7
ПИ + 1 мас.% ПЭТФ (реакц. смеш.) + 0,75 мас.% ПЭГ (механ. смеш.)	415	168	36	19,3
ПИ + 0,1 мас.% ПЭТФ (механ. смеш.) + 2 мас.% ПЭГ (механ. смеш.)	408	155	40	17,6
ПИ + 0,1 мас.% ПЭТФ (механ. смеш.) + 1 мас.% ПЭГ (механ. смеш.)	400	160	45	18,2
Исходный ПИ	380	71	30	35*
<i>Примечание:</i> * – 10 % раствор в диметилформамиде				

Ход кривой ДСК, её плавный характер без разрыва кривой теплоемкости от температуры, предполагающая единую температуру стеклования, свидетельствует о термодинамической совместимости полимеров в композиционной смеси.

Таким образом, нами были получены тройные композиции из алициклического ПИ, ПЭТФ и ПЭГ и на их основе термодинамически совместимые композиционные пленки с улучшенными термическими и физико-механическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* Новый подход к созданию нанокompозитов с полимерной матрицей // *Высокомолек. соед.* 2011. Т.53. №7. С. 1203–1216.
- 2 *Кравченко Т.П., Ермаков С.Н., Кербер М.Л. Костягина В.А.* Научно-технические проблемы получения композиционных материалов на основе конструкционных термопластов // *Пластические массы.* 2010. №10. С. 32–37.
- 3 *Мэнсон Дж.* Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1989. 258 с.
- 4 *Жубанов Б.А., Батырбеков Е.О., Искаков Р.М. и др.* Функциональные полимеры и материалы. Алматы: «Принт-S», 2009. 320 с.
- 5 *Сариева Р.Б.* Термостойкие композиционные материалы на основе алициклического полиимида и полиэтилентерефталата // *Хим. журнал Казахстана.* 2011. № 1. С. 92–98.
- 6 *Энциклопедия полимеров.* М.: Сов. Энциклопедия, 1972. Т. 2. С. 430.
- 7 *Жубанов Б.А., Кожабеков С.С. Алмабеков О.А. и др.* Термическая и термоокислительная деструкция арилалициклического строения // В кн. «Исследования высокомолекулярных соединений». Алма-Ата: Наука, 1990. С. 37–62.
- 8 *Адрова Н.А., Бессонов М.И., Лайус Л.А., Рудаков А.П.* Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968. 212 с.
- 9 *Жубанов Б.А., Архипова И.А., Алмабеков О.А.* Новые гетероциклические полимеры. Алма-Ата: Наука, 1979. 251 с.

REFERENCES

- 1 Volynskij A.L., Bakeev N.F. *Vysokomol.soed.*, **2011**, Т.53, № 7, 1203–1216 (in Russ.).
- 2 Kravchenko T.P., Ermakov S.N., Kerber M.L. Kostjagina V.A. *Plasticheskie massy*, **2010**, № 10, 32–37 (in Russ.).
- 3 Mjenson Dzh. *Polimernye smesi i kompozity*, М.:Himija, **1989**, 258 (in Russ.).
- 4 Zhubanov B.A., Batyrbekov E.O., Iskakov R.M. i dr. *Funkcional'nye polimery i materially*, Almaty: «Print-S», **2009**, 320 (in Russ.).
- 5 Sarieva R.B. *Him zhurnal Kazahstana*, **2011**, № 1, 92–98 (in Russ.).
- 6 *Jenciklopedija polimerov*, М.: Sov. Jenciklopedija, **1972**, Т.2, 430 (in Russ.).
- 7 Zhubanov B.A., Kozhabekov S.S. Almabekov O.A. i dr. *sb trudov AN KazSSR Issledovanija vysokomolekuljarnyh soedinenij*, Alma-Ata: Nauka, **1990**, 37–62 (in Russ.).
- 8 Adrova N.A., Bessonov M.I., Lajus L.A., Rudakov A.P. *Poliimidy – novyj klass termostojkih polimerov*, L.: Nauka, **1968**, 212 (in Russ.).
- 9 Zhubanov B.A., Arhipova I.A., Almabekov O.A. *Novye termostojkie geterociklicheskie polimery*, Alma-Ata: Nauka, **1979**, 251 (in Russ.).

Резюме

Б.А. Жұбанов, М.Б. Әмірзақова, В.Д. Қравцова, Р.М. Ысқақов, Р.Б. Сариева, Ф.Б. Артықова

(«Ә.Б. Бектуров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы қ.)

АЛИЦИКЛДІ ПОЛИИМИД, ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ ЖӘНЕ
ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДІҢ НЕГІЗІНДЕГІ ҮШТІК КОМПОЗИЦИЯСЫНЫҢ
ҚАБЫРШАҚТЫ МАТЕРИАЛЫ

Бұл мақалада алициклді полиимид, полиэтилентерефталат және полиэтиленгликольдің негізінде үштік композицияларды алу мәселелері қарастырылған. Термодинамикалық үйлескен композициялы қабыршақтар алынған. Олардың термиялық және негізгі физика-механикалық қасиеттері сипатталды. Анықталған қасиеттер бастапқы полиимидтің қасиеттерінен едәуір жоғары екені байқалды.

Кілт сөздер: алициклді полиимид, полиэтилентерефталат, полиэтиленгликоль, композициялық қабыршақ, термиялық қасиеттер, физика-механикалық қасиеттер.

Summary

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

(A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty)

FILM MATERIAL ON THE BASIS OF TRIPLE COMPOSITION FROM ALICYCLIC
POLYIMIDE, POLYETHYLENE TEREPHTALATE AND POLYETHYLENE GLYCOL

In the present article the problems of obtaining of triple composition from alicyclic polyimide, polyethylene terephthalate and polyethylene glycol are considered. The thermodynamical compatible composite films are obtained, their thermal and physical-mechanical properties, which considerable excelled the initial polyimide, are determined.

Keywords: alicyclic polyimide, polyethylene terephthalate, polyethylene glycol, composite films, thermal properties, physical-mechanical properties.

Поступила 02.04.2013 г.