

ЖУБАНОВ Б.А., УМЕРЗАКОВА М.Б.,
КРАВЦОВА В.Д., ИСКАКОВ Р.М., САРИЕВА Р.Б.

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ МАТРИЦЫ ИЗ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА С ДОБАВКАМИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова»

В работе рассмотрен литературный обзор, посвященный научным основам получения композиционных материалов, с использованием которого показана принципиальная возможность создания новых композиционных пленок из алициклического полииимида и полиэтиленгликоля с улучшенными физико-механическими свойствами.

Конструкционные термопластичные полимеры широко применяются в различных отраслях народного хозяйства, т.к. изготовление деталей из них осуществляется доступными технологическими способами – экструзией, литьём под давлением. Быстрота изготовления деталей в сочетании с минимальными отходами привлекают к этим материалам возрастающее внимание производителей [1,2].

Последними тенденциями, при получении новых конструкционных полимерных материалов для машиностроения, сельского хозяйства, пищевой промышленности, приборостроения, электротехники, электроники и других отраслей, являются разработка и применение смесевых композиций на основе термопластов: полiamидов (ПА), поликарбоната (ПК), полибутилен – и полиэтилентерефталатов (ПБТ и ПЭТФ соответственно), полиацеталей, полисульфонов (ПСФ), полиэфирсульфонов (ПЭС) [3,4].

Использование смесей и сплавов позволяет улучшать многие свойства конструкционных термопластов: например, ударную вязкость и теплостойкость, химостойкость и стабильность размеров, технологичность и др. [5].

Композиционные материалы независимо от их происхождения являются результатом объемного сочетания разнородных компонентов, один из которых образует матрицу (связующее), а другой (наполнитель) обладает высокой прочностью и/или определенными функциональными свойствами; при этом, композиционные материалы имеют свойства, которыми не обладают их отдельные компоненты [6].

Наука о композиционных материалах (раздел материаловедения) зародилась относительно недавно, на рубеже 60-х годов, и разрабатывалась главным образом, для решения проблемы улучшения механических характеристик и жаростойкости органических полимерных материалов. В этом случае наполнитель выполняет роль армирующего элемента. Удельные механические характеристики подобных композитов (нормированные на плотность) заметно выше, чем у исходных компонентов. Именно благодаря усиливающему эффекту композиты отличаются от наполненных полимерных систем, в которых роль наполнителя сводится к удешевлению цены конечного продукта, но при этом заметно снижаются механические свойства материала [7].

В настоящее время полимерные смеси уже не рассматривают как направление в модификации высокомолекулярных соединений для расширения ассортимента марок уже существующих гомополимеров и областей их применения. Полимер-полимерные композиции являются новыми полимерами, которые образуют собственный класс [8] и широкий марочный ассортимент материалов с разнообразными свойствами, обеспечивающие их широкое применение в различных областях.

Получение смесей и сплавов конструкционных термопластов связано с использованием дорогостоящего оборудования, но организация производства композиционных материалов более рентабельно, чем поиск способов новых полимеров и их производство.

Основное направление при разработке и изготовлении композиционных конструкционных материалов на основе смесей термопластов – это синтез и /или получение ударопрочных, тепло- и

морозостойких, хим. – и погодостойких полимерных материалов с хорошей способностью к переработке изделий и благоприятным соотношением стоимости и свойств.

Для получения новых конструкционных полимерных материалов с разносторонним комплексом свойств наиболее перспективными являются смеси на основе аморфных и кристаллизующихся полимеров. Кристаллизующиеся термопласти, такие как ПА-6 и 66, термопластичные полиэфиры ПБТ, ПЭТФ и ПК характеризуются относительно высокими температурами плавления, стойкостью к органическим растворителям, высокой механической прочностью, хорошими технологическими свойствами. Недостатком указанных материалов является большая технологическая усадка при литье под давлением. В то же время эти термопласти имеют относительно низкую теплостойкость и ударную вязкость, ПА свойственно высокое водопоглощение. Полиэфиры менее гидролитически устойчивы [9].

Аморфные термопласти, к которым относится ПСФ, имеют высокую теплостойкость и малую усадку при литье под давлением при высоких температурах, но характеризуются недостаточной химической стойкостью и растворяются в хлорорганических растворителях [10].

При смешении аморфного термопласта с кристаллизующимся возможно получение полимерного материала, в котором реализуются положительные свойства того или иного компонента, так и нивелируются их отрицательные свойства.

Важной проблемой при смешении полимеров является возможное протекание химических реакций между компонентами, которые могут в значительной степени изменить структуру смесей. Такая реакция является достаточно распространенной для полимеров с концевыми реакционноспособными группами как, например, ПА или карбоксилированные полимеры [11].

Главной научной задачей при получении смесей из конструкционных термопластов является достижение «совместимости» [8], при отсутствии которой, на границе раздела фаз используют совместители, так называемые компактилизаторы [12]. Поиск взаимосовместимости полимерных смесей является основой при разработке получения полимерных смесей конструкционного назначения. При достижении необходимой совместимости основываются на:

- 1) термодинамической теории взаиморастворения полимеров; т.е. термодинамической совместимости;
- 2) коллоидно-химических закономерностях процесса диспергирования [13].

Как правило, смеси полимеров многофазны и поэтому с точки зрения термодинамики не являются равновесными системами. В процессе эксплуатации смесей может происходить переход системы к равновесию, т. е. разделению фаз. Однако многофазные смеси полимеров, как правило, при получении их механическим смешением, существуют долгое время не только в результате термодинамической устойчивости, а также благодаря кинетической. По современным представлениям кинетическая устойчивость смесей полимеров обусловлена высокой вязкостью компонентов, большим размером макромолекул и надмолекулярных образований, низким поверхностным натяжением на границе раздела фаз, а также наличием переходных слоев [14].

Для смесей полимеров важным аспектом является их совместимость. Совместимость обеспечивает возможность качественного формирования и отсутствие расслаивания при охлаждении гомогенного или гетерогенного расплава в промышленных условиях.

Для более детального изучения совместимости компонентов смеси её определяют в виде диаграммы фазового состояния или описывают системой термодинамических уравнений.

Для практического использования полимерных смесей и оценки совместимости компонентов смеси применяют дифференциальную сканирующую калориметрию, а также термогравиметрический метод анализа для определения температур стеклования и плавления композитов соответственно [15].

Основными методами для характеристики микроструктуры смесей является микроскопия, спектроскопия и дифракция [15].

Ранее в лаборатории синтеза и физикохимии полимеров АО Института химических наук им. А.Б. Бектурова были проведены систематические научно-исследовательские работы, по получению композиционных материалов из полимерной матрицы алициклического полииимида с различными пластифицирующими добавками и наполнителями природного происхождения, такими как ПЭТФ, ПК, полиуретан и монтмориллонит соответственно [16-19].

В настоящей работе на основании анализа вышеприведенных литературных и собственных данных показана принципиальная возможность получения полимерных композиций из алициклического полииимида (ПИ) и полиэтиленгликоля (ПЭГ).

Экспериментальная часть

Композиционные пленки на основе полимерной смеси ПИ+ПЭГ отливали из раствора полимеров, полученного механическим смешением при различных исходных соотношениях полимеров [20].

Алициклический полииimid (ПИ) получали одностадийной поликонденсацией из диангидрида трицикло-(4,2,2,0^{2,5}) дец-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°C в течение 5 часов. В качестве катализатора использовали пиридин.

Полиэтиленгликоль (ПЭГ) фирмы Aldrich (США) марки «хх» с ММ= 8000 и 2000, использовали без дополнительной очистки.

Термогравиметрические и дифференциальные диаграммы, а также определение изменения зависимости теплоемкости композиционных пленок от температуры определяли методом 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.

Выбор ПЭГ в качестве модифицирующей добавки к полииimidной матрице связан с тем, что полиэтиленгликоли относятся к неионогенным поверхностно-активным веществам, в которых полиоксиэтиленовые блоки, а также концевые гидроксильные группы могут образовывать Н-комплексы с фрагментами остатков амидокислотных групп в алициклическом полииимиде и посредством полимер-полимерного взаимодействия [21,22] образовать композиционный материал [23]. С другой стороны ПЭГ поддается любым способам переработки – литью, экструзии, каландрованию, прессованию. Он образует нити и пленки, обладающие высокой прочностью и эластичностью. Термоокислительная деструкция ПЭГ лежит в пределах 320-370°C, что неплохо для совмещения с термостойкими полииимидаами.

Однако надо учитывать, что важной проблемой при смешении полимеров, как было сказано выше, является возможное протекание химических реакций между компонентами, которые могут в значительной степени изменить структуру смесей. Поэтому при смешении алициклического ПИ с ПЭГ необходимо было учитывать, что последний имеет концевые гидроксильные группы, а также, что в процессе поликонденсации ПИ на I стадии образуется полиамидокислота. Для избежание сшивки полимеров при их реакционным смешении, ПЭГ вводили, когда реакция поликонденсации ПИ уже завершена и в данном случае содержание амидокислотных групп в полииимиде не превышает 10% [24].

Предварительные исследования по получению композиций на основе ПИ и ПЭГ показали, что механическим смешением в алициклический полииimid возможно введение ПЭГ с молекулярной массой 2000 при содержании его в композиционном материале 0,5 мас.%. Полученные пленки визуально были ровные, прозрачные с гладкой поверхностью. Увеличение молекулярной массы ПЭГ до 8000 не приводит к получению прозрачных пленок, при введении ПЭГ 8000 аналогичной концентрации в ПИ вызывает помутнение пленки в целом.

Для создания композиционной пленки в ПИ (25-30% раствор в МП), полученный при оптимальных условиях добавляли ПЭГ в растворе МП (2%) в количестве 0,5 мас.% при температуре смешении 80-90°C и перемешивали в течение 1 ч. Затем смесь выливали на стеклянную подложку и выкатывали пленку, сушили при 90°C, для удаления остатков имидизованной воды. Для полученной композиционной пленки были определены прочность на разрыв и относительное удлинение соответственно $\delta_{p_3} = 145$ МПа и I = 20 %. Методом ТГА определены температура плавления T_m=395°C и температура начала разложения T_{n.p.}= 402° (рис.).

Полученные положительные результаты свидетельствуют о перспективности и продолжения исследований по получению композиционных пленок на основе алициклического полииимида и ПЭГ, добавки которого повышают его прочность и эластичность вдвое, а термические свойства повышают на 22°C.

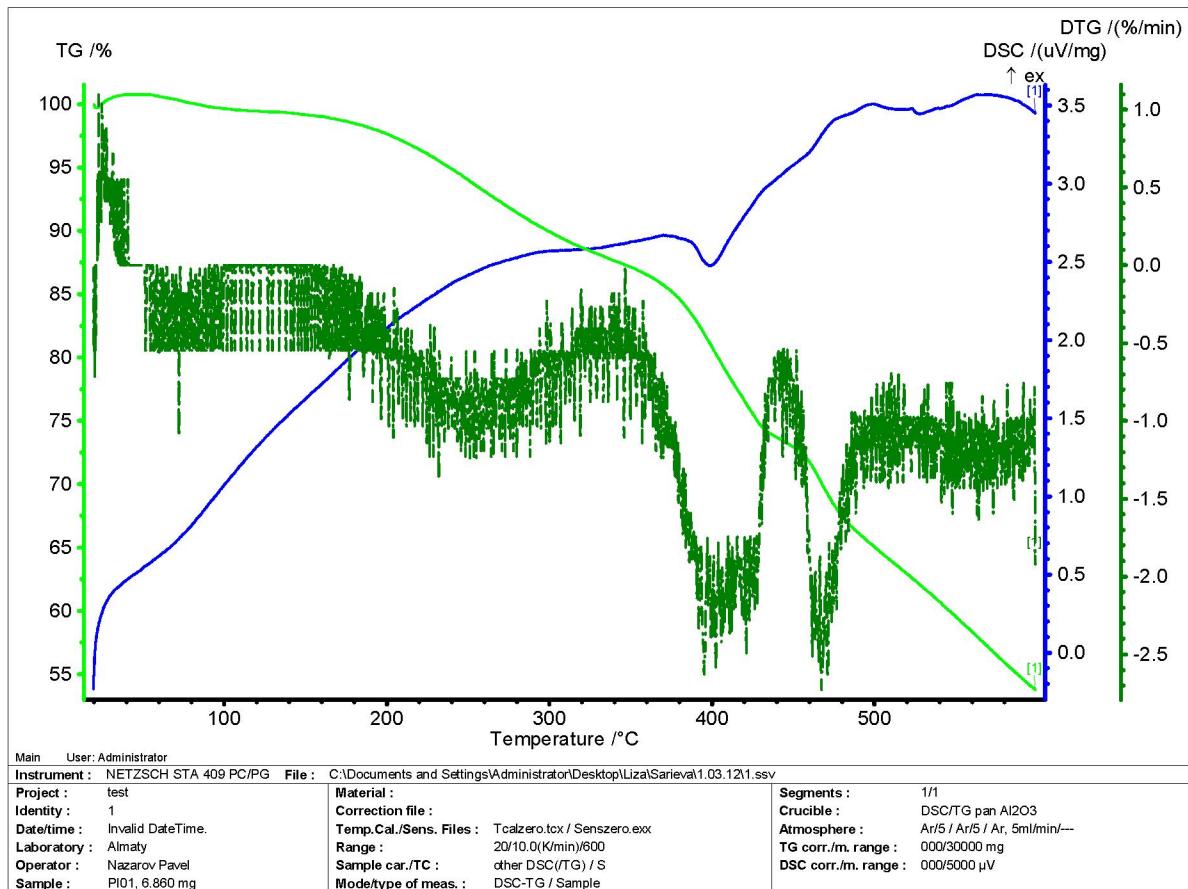


Рис. Термогравиметрический анализ (I – потеря массы %, T- температура $^{\circ}\text{C}$), зависимость теплопемкости DSC ($\text{uV}=\text{Дж}\cdot10^3/\text{мг}$) от температуры T ($^{\circ}\text{C}$), где $e=d\Delta Q/dt$ и дифференциальная диаграмма термического анализа композиционной пленки ПИ+ПЭГ с содержанием ПЭГ 0,5 мас.%

ЛИТЕРАТУРА

1. Торнер Р.В., Акутин М.С. Оборудование заводов по переработке пластмасс. М., 1986. 400 с.
2. Федорова О.Я., Козырева Н.М. Теоретические основы переработки полимеров и пластических масс. М., 1977. 152 с.
3. Богданов В.В., Торнер Р.В. Смешение полимеров. М.: Химия, 1990. 200 с
4. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1985. 264 с.
5. Баранов А.О., Котова А.В., Зеленецкий А.Н., Прут Э.В. Влияние характера химической реакции на структуру и свойства смесей при реакционном смешении полимеров // Усп. Химии. 1997. Вып. 66. №10. С. 972-984.
6. Браутман Л., Крок Р. М. Современные композиционные материалы. 1970. Мир. 672 с.
7. Баталин Б.С., Москалец Н.Б. Характеристики процесса горячего прессования стеклокомпозитов // Стройт. Материалы. 1995. №. 2. С. 212-214.
8. Пол Д., Ньюмен С.М. Полимерные смеси. М.: Мир. 1981. Т.1,2. 549, 453 с.
9. Новоселова М.В., Цветкова Л.Е. Физико-химические синтеза и переработки полимеров. М.: Химия. 1994. 222с.
10. Привалко В.А. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л.: Химия. 1998. 314 с.
11. Стрепихеев А.А., Деревянская В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. М: Химия, 1975. 431 с.
12. Литманович А.Д., Платэ Н.А. Макромолекулярные реакции. М.: Химия. 2000.230 с.
13. Папков С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1972. 364 с.
14. Папков С.П. Равновесие фаз в системе «полимер-растворитель». М.: Химия, 1970. 200 с
15. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М: Мир, 1983. Т 1,2. 381 с., 479 с.
16. Патент № 19284. Казахстан. Полимерная композиция для получения пленки на основе полиимида./ Жубанов Б.А., Искаков Р.М., Сариева Р.Б., Абилова М.Б., Ким. М.Д.; Опубл. 09.03.2007.
17. Патент № 17759. Казахстан. Полимерная композиция для получения пленочного материала./ Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Искаков Р.М., Сариева Р.Б., Абилова М.Б.; Опубл. 08.12.2005.
18. Патент № 20325 Казахстан. Полимерная композиция на основе алициклического полиимида и монтмориллонита для получения пленки. / Жубанов Б.А., Искаков Р.М., Сариева Р.Б., Абилова М.Б.; от 17.11.2008.

-
19. Патент № 69778 Казахстан. Способ получения металлизированной полиимидной пленки./Кравцова В.Д., Исаков Р.М., Сариева Р.Б., Матнишан А.А.; от 18. 11. 2009.
 20. Заявка 2012/ 0010.1 от 5.01.2012 г. на инновационный патент РК Полимерная композиция для получения пленки на основе алициклического полиимида и полиэтиленгликоля /Жубанов Б.А., Умерзакова М.Б., Кравцова В.Д., Исаков Р.М., Батырбеков Е.О., Сариева Р.Б.
 21. Паписов И.М. Полимер-полимерные взаимодействия и его роль при образовании макромолекул. // Материалы симпозиума «Кинетика и механизм макромолекулярных реакций». Москва. 1971. С. 19.
 22. Бектуров Е.А., Бимендин А.А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата. Наука КазССР. 1977. С. 265.
 23. Баева Д.А., Баев А.А., Кумыков Р.М., Микитаев А.К. Полигидроксиэфиры-перспективные полимерные материалы. //Всероссийская конф. «Конденсационные полимеры: синтез, структура, свойства», посвящ. 90-летию акад. Коршака В.В. Москва. 1999г. С.35.
 24. Жубанов Б.А., Исаков Р.М., Сариева Р.Б., Abadie M.J. Новые композиционные пленочные материалы на основе алициклического полиимида. //Журн. прикл. химии. 2007. Т80. Вып.5. С. 856-861.

Жұбанов Б.А., Өмірзакова М.Б., Кравцова В.Д., Исқаков Р.М., Сариева Р.Б.

**ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ ҚОСПАСЫ БАР АЛИЦИКЛДІ ПОЛИИМИДТІ МАТРИЦА НЕГІЗІНДЕГІ
КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ МАТЕРИАЛДАР**

Жұмыста композициялық материалдар алудың ғылыми негізіне бағытталған әдеби шолу қарастырылған. Олардың негізінде физика-механикалық қасиеттері жақсартылған жаңа композициялық жарғақтарды алициклды полиимид пен полиэтиленгликоль негізінде жасау мүмкіндігі көрсетілген.

Zhubanov B., Umyerzakova M., Kravtsova V., Iskakov R., Sariyeva R.

**COMPOSED MATERIAL BASED ON MATRIX FROM ALICYCLIC POLYAMIDE WITH
POLYETHYLENGLIKOL.**

In work the literature review devoted to scientific bases of receiving composite materials which use shown principal possibility of new composite films from alicyclic polyimide and polyethyleneglycole with high physical-mechanical properties is considered.