

УДК 541.6 + 678.021.16

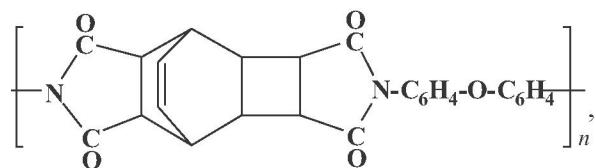
Р.Б. САРИЕВА, Р.М. ИСКАКОВ,
В.Д. КРАВЦОВА, М.Б. УМЕРЗАКОВА, Б.А. ЖУБАНОВ

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА И ПРИРОДНОГО МИНЕРАЛА МОНТМОРИЛЛОНИТА

В работе изучены особенности получения композиций на основе алициклического полииимида с разными формами монтмориллонита. Определены кинетические параметры процесса образования полииимида в условиях одностадийной поликонденсации в присутствии каталитических количеств модифицированного минерала, изучены некоторые физико-механические, термические и другие свойства пленок.

К настоящему времени перспективным направлением в области модификации высокомолекулярных соединений является создание полимерных нанокомпозитов с добавками наночастиц природных минералов таких как каолин, цеолит и монтмориллонит [1–3]. Получение аналогичных композиций из полииимидов алициклического строения с частицами монтмориллонита проводятся сравнительно недавно [4, 5].

В данной работе приведены результаты исследования особенностей получения композиций на основе алициклического полииимида на основе диангидрида трициклодецентетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилового эфира:



модифицированного добавками монтмориллонита, изучения свойств этих систем, предложен возможный механизм действия модифицированных форм органоминерала на ход образования полииимидов.

Экспериментальная часть

Полииimid (ПИ) синтезировали одностадийной поликонденсацией диангидрида трициклодецентетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифениловым эфиром в N,N'-диметилацетамиде (DMAA) и N-метил-2-пирролидоне (МП) без катализатора и в присутствии каталитических количеств монтмориллонита (1 мас. %) по методике, описанной в работе [6]; синтез полииамида-кислоты проводили при температуре 20 °C по

методике [7]. Кинетические исследования проводились в DMAA и МП при концентрации исходных мономеров 7 мас. %.

Композиции получали введением монтмориллонита в 30 %-ные растворы полииимида в МП; содержание минерала варьировали в интервале 0,1–2,0 мас. %. Для достижения гомогенности растворы в каждом случае перемешивали в течение 1 ч.

Пленки формировали методом полива растворов полииимида и полииimid-органоминеральных композиций на стеклянные поверхности; с целью удаления растворителя пленки предварительно высушивали нагреванием в сушильном шкафу при температуре 80 °C в течение 0,3 ч, затем проводили дополнительную термообработку в интервале температур 80–250 °C в воздушной среде в течение 1,0 ч.

Исходный и алкилированный монтмориллониты (ММ, АММ) представлены проф. G/W Beal – Nanophase Research Center (Texas, USA), модифицированная органическим кремнийсодержащим соединением – (3-аминопропил-3-метокси-силаном), форма алкилированного монтмориллонита (АОММ) получена по методике [8]. Выделяющийся после отжига на поверхности пленок, отлитых из раствора композиции сразу после ее получения, органоминерал обозначен как АОММ1, АОММ2 – гидратированная форма АОММ, образующаяся при выдержке во времени раствора ПИ+органоминерал.

Кинетические исследования процесса поликонденсации в присутствии модифицированного монтмориллонита осуществляли методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре «Nicolet 5700 FT-IR» по методике, описанной в работе [9].

Идентификацию исходных веществ и размер блоков кристаллитов монтмориллонита определяли рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре «ДРОН 3».

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. Микрофотографии композиционных пленок были сделаны на оптическом микроскопе «Minn 8» с цифровой насадкой с увеличением 200^х.

Механические свойства пленок – прочность на разрыв (y_b) и относительное удлинение (l), для образцов размером 10x10 мм², толщиной 0,45–0,55 мкм изучали на разрывной машине Com-Tem Testing Equipment (USA), ошибка измерений составляла ±5 %.

Результаты и их обсуждения

Известно, что в зависимости от природы полимера, его агрегатного и фазового состояния в композицию можно ввести разное количество минерала или его модифицированной формы [4]. Проведенные нами исследования показали, что термодинамически совместимые системы с одной температурой стеклования получаются при смешивании алициклического полиимида с наноразмерным органоминералом (до 100 нм) с образованием единой фазы в зависимости от формы минерала в количестве 0,3 – 0,5 мас. % для ММ и АММ, в случае АОММ – до 2 мас. % [5,9]. При введении природного минерала в большем количестве в процессе поликонденсации полиимида во всех случаях наблюдалось выпадение его в осадок, реакционный раствор становился неоднородным и пленки с ровной, гладкой поверхностью не получались.

Пленки из полимер-неорганических композиционных систем, включающих ММ и АММ и имевших невысокие значения прочности и эластичности, были в основном хрупкими. Кроме того, было обнаружено, что на поверхности пленок, сформированных из композиций ПИ+АММ, с течением времени (через 5–6 мес.) появляются кристаллические образования. В случае АОММ, коагуляции частиц органоминерала на поверхности исследуемых пленок не наблюдается вследствие образования вокруг частиц гидратных оболочек [6].

Были получены гомогенные растворы состава ПИ-органоминерал и проведены кинетические исследования реакции образования полиимида с добавками АОММ, оценено влияние минерала на ход процесса. С этой целью изучены особенности протекания реакций ацилирования и циклодегидратации в отсутствие и присутствии АОММ, определены их кинетические параметры. Эта работа представляла интерес в связи с тем, что сам монтмориллонит и его модифицированная форма (АОММ) содержат кислотные центры, неактивные в условиях данного поликонденсационного процесса, и аминогруппу, способную к комплексообразованию с форполимером.

В литературе имеются сведения об использовании подобных форм органоминералов в качестве катализаторов органических реакций для получения наполненных систем с хорошими техническими характеристиками и для других целей [10-13]. Анализ литературных данных показал, что центры Льюиса работают в более жестких по сравнению с реакцией получения полиимида условиях. Исходя из этого, представляло интерес установить – какое воздействие оказывают разные формы монтмориллонита, в первую очередь, модифицированная форма АОММ на ход образования полиимида и установить, что преимущественно определяет совместимость частиц АОММ с полимером, поскольку раствор является гомогенным.

Исследование особенностей осуществления процесса получения ПИ в присутствии АОММ позволило выявить, что эта форма монтмориллонита проявляет каталитическую активность на стадии циклодегидратации, не влияя на кинетические параметры реакции ацилирования, что подтверждено расчетами констант скоростей и энергии активации. В присутствии АОММ скорость образования полиамидокислоты практически не отличается от данного процесса в его отсутствие, однако переход полиамидокислотных звеньев в имидную форму существенно ускоряется (табл. 1, 2).

При проведении исследований также установлено, что природа растворителя практически не влияет на процесс образования форполимера и его циклизацию в имид. Скорость реакции обеих стадий в ДМАА выше на 8–10 % по сравнению с аналогичным параметром при проведении процесса в МП.

Таблица 1. Константы скорости реакции образования полиамидокислоты

Интенсивность полосы, см ⁻¹	К _{ац} , н·10 ³ , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹ (20°C)	
	в отсутствие АОММ	1 % АОММ
1836±2	3,1	3,7
3526±2	2,4	2,9

Таблица 2. Кинетические параметры циклодегидратации алициклического полимида в отсутствие (1) и в присутствии АОММ(2), растворитель DMAA

T, °C	K _{им} , н·10 ⁵ , с ⁻¹			
	$i_{1728\pm2\text{ cm}^{-1}}$		$i_{1772\pm2\text{ cm}^{-1}}$	
	1	2	1	2
80	9,11	18,50	0,66	15,60
100	15,50	23,11	12,10	19,00
120	22,12	32,14	14,70	28,00
140	27,30	38,51	23,31	37,40
E, кДж/моль	55±1	33,4±1	50±1	32,4±1

На основании полученных в ходе исследований результатов можно предположить, что выделяющаяся при дегидратации полиамидокислотных фрагментов при температуре 20 °C вода вызывает гидролиз АОММ с образованием кислотного остатка $[\text{HSiO}_4^-]$ [14,15] и органического оксисилана $(\text{SiO}_3)(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ [10]. Таким образом, образованный силикат-ион инициирует процесс имидизации алициклического полимида по механизму кислотного катализа [16].

ИК-спектроскопические исследования пленки с добавками АОММ с кристаллическими образованиями (AOMM_1) на ее поверхности подтверждает наше предположение. В спектрах системы ПИ+АОММ₁ (рис. 1) валентные колебания кислотного остатка SiH проявляются при 960 cm^{-1} [17]. Валентные колебания гидратированного иона Si–OH находятся в области 3592 cm^{-1} , которые не совпадают с валентными колебаниями OH-групп остатков полиамидокислоты при 3601 cm^{-1} . Предположение о том, что АММ гидролизуется до силикат-иона подтверждается отсутствием в спектрах пленки с АОММ₁ полосы валентных колебаний Si–O–Alkil при 1100–1050 cm^{-1} [10]. На основании анализа спектральной картины исследуемой пленки и данных по органосиликатным соединениям [17,18] можно сделать вывод о том, что аминоорганосилан является достаточно стабильным соединением. Возможно,

что в смеси ПИ+АОММ₁ это соединение равномерно распределяется в исследуемой системе, образуя комплекс с полимером [19]. Это подтверждается тем, что в спектрах пленки с коагулированными частицами монтмориллонита наблюдается сдвиг колебаний C–O-групп в области 1197–1173 и 1241 cm^{-1} в сравнении с исходным полимидом (1251–1161 и 1295 cm^{-1}). Это также отражается на колебаниях групп C=O имидного цикла, полоса которой в присутствии АОММ₁ сдвигается с 1721–1705 (в исходном ПИ) до 1720–1697 cm^{-1} . Происходит также сдвиг всех характеристических полос ПИ в композиционной смеси и деформационных колебаний C–H-группы, при этом эта полоса расширяется и прописывается дублетом при 1367–1399 cm^{-1} (в ПИ при 1392 cm^{-1}). Валентные колебания связи C=C ароматического кольца также подвергаются изменению: они смещаются от 1505 в ПИ до 1494 cm^{-1} в композиции ПИ+АОММ.

Можно считать, что отмеченные смещения полос в спектрах пленки ПИ+АОММ₁, по-видимому, показывают что органосилан, выделившийся из связанного с полимером АОММ, в результате гидролиза связывается с ПИ водородными связями.

Известно, что растворы полимидов и полимидных композиций характеризуются разной устойчивостью во времени. Поэтому представ-

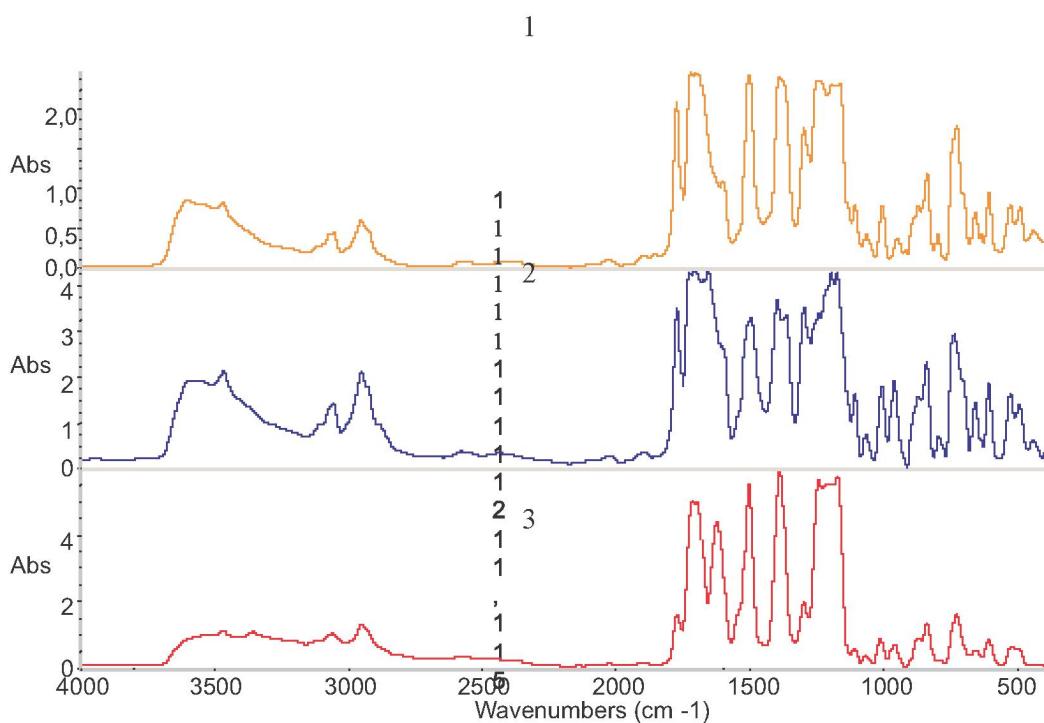


Рис.1. ИК-спектры ПИ(1), ПИ+АОММ₁(2), ПИ+АОММ₂(3)

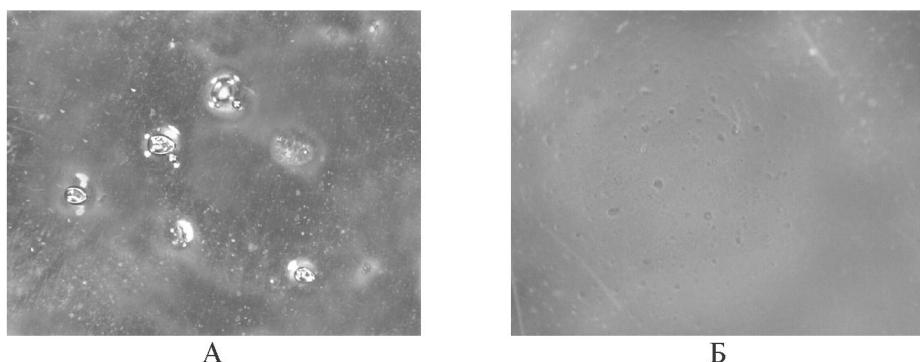


Рис.2. Микрофотографии пленок ПИ+АОММ₁ (А) и ПИ+АОММ₂ (Б)

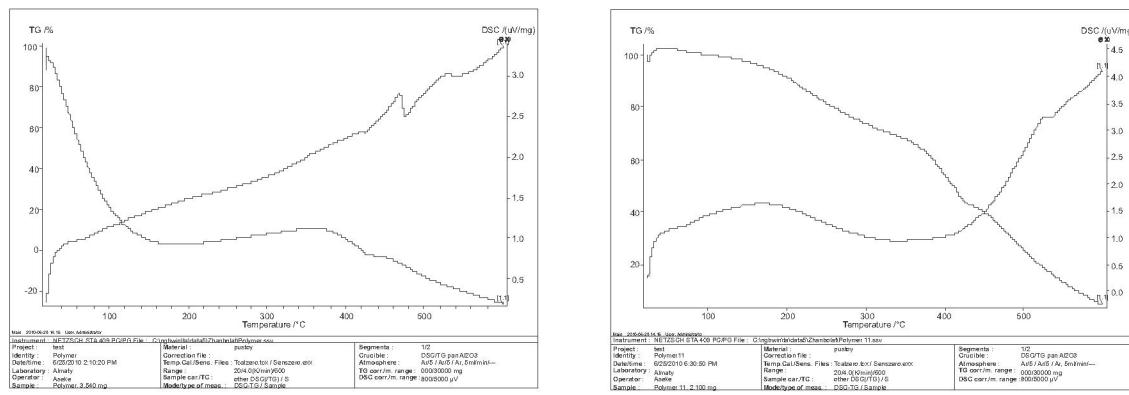
ляло интерес оценить, как меняется состояние полимерной композиции на основе алициклического полииамида, содержащего модифицированный органоминерал АОММ, во времени с учетом присутствия в системе выделившейся в процессе превращения форполимера в полииамид воды. Контроль за состоянием композиции осуществляли методом вискозиметрии. Установлено, что если через 2 суток из _{пр} 0,5 % раствора полииамида (растворитель МП) снижается на 20 %, то вязкость композиционной смеси для получения пленок уменьшается на 12 %; через 10 суток вязкость из _{пр} 0,5 % раствора ПИ снижается в 2

раза и достигает довольно низких значений – в пределах 0,3–0,4 дL/g, в то время как для композиции эта величина составляет 0,75–0,90 дL/g (табл. 3). Таким образом, присутствие минеральной составляющей способствует некоторому повышению устойчивости полимерной композиции в растворе N-метилпирролидона.

На рис. 2 приведены микрофотографии пленок ПИ+АОММ₁ и ПИ+ АОММ₂, из которого видно, что на поверхности пленки АОММ₁ выкристаллизовались частицы минерала (снимок А), тогда как в случае второй композиции этого эффекта не наблюдается (снимок Б), АОММ₂ с ра-

Таблица 3. Некоторые свойства пленок, полученных с разными формами монтмориллонита

Характеристики	ПИ	ПИ+ММ, 0,3 мас. %	ПИ+АММ 0,5 мас. %	ПИ+АОММ 2 мас. %
χ_{pp} 0,5% раствора, дп/г, ДМФА, 20°C	0,70	0,35	0,37	0,90
T _{h.p.} на воздухе, °C	365	360	365	380
50% потери массы T _g на воздухе, °C	540	545	545	575
Прочность на разрыв, y_e , МПа,	114	—	—	172
Удлинение, l, %	100–110	xр.	xр.	120–130
	12–15	—	—	17–20

Рис 3. Кривые ТГА и ДСК для систем ПИ+АОММ₁(а) и ПИ+АОММ₂(б)

створом полииамида при выдержке 3,5 мес. образует гомогенную смесь.

С привлечением методов ДСК и ТГА изучены также термические свойства новых пленок, включающих выделившийся на поверхности органоминерал АОММ₁ и находящуюся в гидратированной форме АОММ₂. Известно, что при калориметрическом изучении композиций в случае несовместимости компонентов на кривой ДСК должен наблюдаться резкий скачок теплоемкости, свидетельствующий об отсутствии единой температуры стеклования (T_g), служащей критерием оценки совместимости компонентов [20]. В отличие от пленки ПИ+АОММ₁ (рис. 3а) в пленке ПИ+АОММ₂ (рис. 3б) наблюдается плавный ход кривой теплоемкости от температуры, без резких переломов с единой температурой стеклования: $T_g = 172$ °C.

Более высокие значения температуры стеклования в композиционной пленки в сравнении с исходным ПИ находится в соответствии с данными работ [21], где частицы SiO₂ в нанокомпозите повышают температуру стеклования исходного полимера. Наличие единой T_g свидетель-

ствует о термодинамической совместимости системы ПИ+АОММ₂ (рис. 3,б) и подтверждает наличие в смеси одной фазы. Из представленных данных видно, что присутствие в полимере органоминерала (ПИ+АОММ₂) не нарушает плавный характер кривой ДСК и, как следствие, морфологию ПИ, который является идеальным расплавом (аморфным полимером), имеющим близкий порядок надмолекулярной организации макромолекул. Относительно релаксационных процессов, связанных с подвижностью полимерных сегментов, которые происходят вблизи T_g , можно отметить, что добавки ММ, увеличивая термические свойства ПИ, не препятствуют их подвижности (табл. 3).

При сравнении термограмм образцов, содержащих АОММ₁ и АОММ₂ (рис 3 а,б) можно видеть их отличие: в случае ПИ+АОММ₁ до 190°C, по-видимому, выделяется большой процент азеотропной смеси растворителя с влагой, присутствующей в системе. При 200–300 °C выделяется, вероятно, продукт гидролиза АОММ, его органическая часть – органооксисилан, в области 370–380 °C начинает разлагаться ПИ.

Ход кривой ТГА для полиимида, содержащего АОММ₂, практически не отличается от термограммы исходного ПИ, большого выделения влаги не наблюдается, значения термических характеристик на 30–40 °С выше по сравнению с исходным полиимидом. Это, возможно, обусловлено действием кремнийсодержащих частей, находящихся в ПИ и обнаруженных спектроскопически гидратированных ионов Al₂[Si₂O₅](OH)₄.

Если оценивать прочностные свойства пленок, полученных из композиций с разными формами органоминерала, то можно видеть, что в присутствии АОММ получаются пленки с прочностью на разрыв на 10–20 МПа выше по сравнению с исходным полиимидом, в остальных случаях пленки хрупкие. Эластичность также несколько возрастает.

Таким образом, в результате изучения особенностей получения композиций на основе аlicиклического полиимида с разными формами монтмориллонита можно получить термодинамически совместимые композиции с улучшенными термическими и физико-механическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cheng Chi-Feng, Cheng Hsu-Hsuan, Cheng Fu-Wen, Lee Yuch-Ju. Effect of reactive Functionale groups and nanoporosity of nanocakle mesoporous silica on properties of polyimide composite // Makromolecules. 2006. V. 39. № 22. P. 7583–7590.
2. Лысенков Э.А., Гомза Ю.П., Клепко В.В. Структура и ионная проводимость полимерных электролитов на основе полиэтиленгликоля и органомодифицированного монтмориллонита / Сб. матер. X Межд. конф. по химии и физико-химии олигомеров. Волгоград. 2009. С. 240.
3. Гончар А.Н., Штомпель В.И., Савельев Ю.К. Нанокомпозиты на основе линейного анионактивного полиуретанового иономера и монтмориллонита // Полимерный журнал. 2009. № 1. С. 81–88.
4. Жубанов Б.А., Исаков Р.М., Сарсекова Р.Б., Абилова М.Б. Интеркарированные полимерными формами монтмориллонитные глинистые природные материалы // Химический журнал Казахстана. Специальный выпуск. 2007. С. 367–371.
5. Сарсекова Р.Б. Интеркарированные полимерными формами на основе полиимида монтмориллонитовые глинистые природные материалы // Химический журнал Казахстана. 2008. № 4. С. 79–87.
6. Трофимов А.Е., Степанова И.С., Теньковец А.В. Новый подход к синтезу органо-неорганических нанокомпозитов // Журнал прикл. химии 2007. Т.80. Вып.4. С.627–631.
7. Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Кожабекова Т.К., Алмабеков О.А. Некоторые закономерности образования аlicиклических полиимида в присутствии пиридинкарбоновых кислот // Высокомолек. соед. 1990. Т. Б 33. № 9. С. 65–70.
8. Huang Yi, Gu Yi. New Polyimide–Silica Organic–Inorganic Hybrids // J. Appl. Polym. Sci.. 2003. V. 88. № 9. P. 2210–2214.
9. Жубанов Б.А., Алмабеков О.А., Кравцова В.Д., Кожабекова Т.К. Особенности получения полиимида аlicиклического строения в амидных растворителях в присутствии бензойной кислоты // Известия АН КазССР. Сер. хим. 1987. № 3. С. 56–63.
10. Чвалун С.Н. Полимерные нанокомпозиты // Природа. 2000. №7. С. 1–13.
11. Баталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. Алма-Ата: Наука. 1986. 168 с.
12. Конусаев С.Р., Кадирбеков К.А., Сарсекова А.Т., Нурбаева Р.К. Создание новых катализаторов крекинга парафинов для синтеза длинноцепных б-олефинов. Сб. тр. III Всерос. конф. «Актуальные проблемы нефтехимии». Звенигород. 2009. Т. 2. С. 197–198.
13. Акимбаева А.М. Новые полимерные органоминеральные сорбенты и полифункциональные системы: получение, свойства и применение. Автореф....докт. дис. Алматы. 2008. 40 с.
14. Кожабекова Н.Н., Джусупбеков У.Ж., Чернякова Р.М., Джусупбекова Г.Б. Особенности поведения цеолита Шанкайского месторождения в концентрированной серной кислоте. Сообщение 2. Влияние температуры на процесс декатионирования цеолита в концентрированной серной кислоте // Химический журнал Казахстана. 2007. № 1. С. 156–161.
15. Реми Г. Курс неорганической химии. М:Мир. 1972. 824 с.
16. Жубанов Б.А., Бойко Г.И., Шайхутдинов Е.М., Маймаков Т.П. Каталит поликонденсационных процессов. Алматы. 1999. 258 с.
17. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М:Мир. 1976. 541с.
18. Каррер П. Курс органической химии. Л: Госиздат. 1960. 1216 с.
19. Cheng C., Cheng H. Effect reactive channel functional groups and nanocomposite of nanocakle mesoporous silica on properties of polyimide composite. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 22. P. 7583–7590.
20. Бернштейн А.В., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров. Л.: Химия. 1990. 358 с.
21. Баранов А.И., Шевнин П.Л., Пряхина Т.А. и др. Нанокомпозиты на основе эпоксидной смолы и частиц двукиси кремния. // Высокомол. соед. 2008. А. Т. 50. № 7. С. 1242–1254.

Резюме

Алициклический полиимида наноэпоксидной монтмориллонит композицияларын алу ерекшеліктері зерттелген. Кабылшалардың кейбір физика-механикалық, термиялық және басқа да қасиеттері аныкталды.

Summary

In present work peculiarities of obtaining of compositions based on alicyclic polyimide with nanodimensional montmorillonite and its two modified forms – alkylated methanol and metoxysilan were studied. Some physicomechanical, thermal and other properties of films were studied.

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

Поступила 27.11.2010 г.