

ТЕРМОСТОЙКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПЛЕНКИ С ВЫСОКОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТЬЮ НА ОСНОВЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА

АЛИЦИКЛДІ ПОЛИИМИД НЕГІЗІНДЕГІ МЕХАНИКАЛЫҚ БЕРІКТІЛІГІ ЖОҒАРЫ ТЕРМОТҰРАҚТЫ КОМПОЗИЦИОНДЫ ҚАБЫҚШАЛАР

HEAT-RESISTANT COMPOSITE FOILS WITH HIGH MECHANICAL STRENGTH BASED ON ALICYCLIC POLIIMID

*А.Ш.ЗАЙНУЛЛИНА**, *М.Б. УМЕРЗАКОВА***, *Г. МЕЙИРОВА****, *Р.Б. САРИЕВА***, *Г.Е. ЖЫЛГЕЛЬДИЕВА*

** (Алматынський технологический университет), ** (Институт химических наук им. А.Б. Бектурова)*

**** (Казахский Национальный Педагогический университет им.Абая)*

(Алматы технологиялық университеті), (А. Б. Бектуров атындағы химиялық ғылымның институты)

(Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті)

(Almaty Technological University), (Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov)

(Kazakh National Pedagogical University named after Abai)

E-mail: zash1953@ mail.ru

В данной статье обсуждаются некоторые свойства и пути создания композиционных пленок на основе тройной композиции из алициклического полиимида (ПИ), полиэтилентерефталата и полиэтиленгликоля (ПЭТФ и ПЭГ). Исследования показали, что композиции на основе ПИ, содержащие 0,1-1 мас. % ПЭТФ и 0,75-2 мас. % ПЭГ, обладают более высокими термическими свойствами в сравнении с исходным ПИ. Температура начала разложения этих пленок на 20-35°С превышает аналогичные значения исходного алициклического ПИ. Показано, что разработанные тройные композиции на основе алициклического ПИ, ПЭТФ и ПЭГ обладают улучшенными термическими и физико-механическими свойствами. Композиционные материалы могут использоваться в электротехнической отрасли в качестве диэлектрического материала.

This article describes some of properties and ways of creating composite films based on ternary compositions of alicyclic polyimide, polyethylene glycol and polyethylene terephthalate. Researches have shown that compositions, based on the polyimide containing 0.1-1 wt.% polyethylene terephthalate and 0.75-2 wt.% polyethylene glycol, have higher thermal properties compared with basic polyimide. Temperature of decomposition these films are for 20-35 ° C higher than values of the original alicyclic polyimide. It is shown that the developed compositions based on ternary polymers alicyclic polyimide, polyethylene terephthalate and polyethylene glycol has improved thermal, physic and mechanical properties. Composite materials can be used in the electrical industry as a dielectric material.

Осы мақалада алициклді полиимидтен (ПИ), полиэтилентерефталаттан (ПЭТФ) және полиэтиленгликольден (ПЭГ) тұратын 3 құрамды композициялық қабықшаның кейбір қасиеттері мен алу жолдары талқыланады. Зерттеулер көрсеткендей полиэтилентерефталаттың 0,1-1мас.%, полиэтиленгликольдің 0,75-2мас.% құрамды полиимид негізіндегі композициялар бастапқы полиимидпен салыстырғанда жоғары термиялық қасиеттерге иемденген. Бастапқы алициклді полиимидтен осы қабықшалардың ыдырау температурасы 20-35°С-қа жоғарлаған. Зерттелген алициклді полиимид, полиэтилентерефталат және полиэтиленгликоль негізіндегі 3 құрамды композиттер жақсартылған термиялық және физико-

механикалық қасиеттерге иемденген. Композиционды материалдарды электротехникалық салада диэлектрлік материалдар ретінде қолдануға болады.

Ключевые слова: алициклический полиимид, композиционные пленки, полиэтилен-терефталат, полиэтиленгликоль, полимерная матрица, наноккомпозит.

Негізгі сөздер: алициклді полиимид, композициялық қабықшалар, полиэтилентерефталат, полиэтиленгликоль, полимерлі матрица, наноккомпозит.

Keywords: alicyclic polyimide, composite films, polyethylene terephthalate, polyethylene glycol, polymeric matrix, nano composite.

Введение

Полиимиды как основная матрица для получения термостойких композиционных полимерных материалов нашли широкое применение в таких областях как авиастроение, кораблестроение, космическая техника. Они являются основой для создания энерго- и ресурсосберегающих технологий [1].

В начале 90-х годов появились сведения о разработках, проводимых в США (NASA) по созданию полиимидных композитов для гиперзвуковых авиационных конструкций. В этих целях используют так называемые частично кристаллические полиимиды. Особенности морфологии и кристаллической структуры этих полиимидов позволяют сочетать высокий уровень теплостойкости и механической прочности композитов с высокой вязкостью их межслоеного разрешения.

Проводимые исследования по созданию термостойких материалов на основе алициклического полиимиды (ПИ), получаемого одностадийной поликонденсацией трициклодецентетракарбонной кислоты (аддукт бензола и малеинового ангидрида) и 4,4'-диаминодифенилоксида, столкнулись с проблемой улучшения

прочностных свойств данного полиимиды, являющегося аморфным полимером.

В связи с этим в АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова» осуществлены исследования по улучшению качества пленки на основе алициклического полиимиды [2-4]. Получены композиционные пленки на основе двойных систем из ПИ с различными добавками полиэфиров, таких как, полиэтилентерефталат (ПЭТФ), поликарбонат (ПК), полиуретан (ПУ), полиэтиленгликоль (ПЭГ).

Было установлено, что в зависимости от природы модифицирующего компонента улучшаются прочностные свойства композиционной пленки в следующей последовательности (по значению прочности на разрыв): ПИ < ПИ+ПК < ПИ+ПЭТФ < ПИ+ПУ < ПИ+ПЭГ, соответственно равны 71, 100, 106, 133, 150 МПа при том, что эластичность материала в целом не ухудшается.

Также было показано, что алициклический ПИ образует с ПЭТФ наноккомпозит с размером единой фазы до 100 нм [3]. Это обстоятельство открывает возможности и перспективы для получения комбинированных полифункциональных материалов из тройных систем на основе матрицы алициклического полиимиды.

Для решения проблемы создания композиционных пленок на основе алициклического полиимида с улучшенными физико-химическими свойствами предполагалось, что получение тройной композиции с участием ПЭТФ со степенью кристалличности до 40% в своей структуре и большой совместимостью с ПИ, а также введение ПЭГ, обладающего высоким пластифицирующим эффектом, способствует достижению поставленной цели. Следует отметить, что наряду с высокой эластичностью (например, высокомолекулярные полимеры на основе ПЭГ «Полиокс США» имеют относительное удлинение 700-1200%) ПЭГ обеспечивает хорошую прочность, низкую температуру хрупкости в различных материалах.

Настоящая работа посвящена получению тройной композиции из алициклического полиимида, полиэтилентерефталата и полиэтиленгликоля с улучшенными физико-механическими свойствами.

Объекты и методы исследований

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

Алициклический полиимид (ПИ) получали одностадийной поликонденсацией из диангида трицикло-(4,2,2,0^{2,5}) -дец-7-ен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (аддукт бензола и малеинового ангида АБ) и 4,4'-диаминодифениловым эфиром в среде метилпирролидона (40%), при постепенном подъеме температуры от 80-90 до 140°C в течение 5 ч. В качестве катализатора использовали пиридин.

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.

Термогравиметрический анализ образцов проводили на дериватографе NETZCH 409

РС/РГ (Германия) со скоростью подъема температуры 10 град•мин⁻¹. Температуры потери 10, 25 и 50 % массы сополимеров рассчитывали по кривым ТГА.

Прочность на разрыв ($\sigma_{рз}$) и относительное удлинение (ϵ_p) пленок измеряли на образцах стандартных размеров на разрывной машине Com-Ten Testing Equipment (USA).

Результаты и их обсуждение

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.

Для получения гладких, прозрачных пленок были определены исходные концентрации полимеров. Найдено, что ПЭГ вводится до 2 мас.%. механическим смешением. ПЭТФ можно вводить в исходную смесь 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 при его концентрации до 2 мас. % при T~ 140°C.

Продолжительность смешивания полимерных растворов, при котором выпадение исходных полимеров не наблюдалось, составляет от 1 до 1,5 ч. при оптимальной температуре смешения 80-90°C, вязкость растворов тройных полимерных смесей достигает ~ 19-17Па·с (2 % раствор в метилпирролидоне (МП). Термообработка тройных композиций проводилась при 250°C в течении 30 мин.

На рисунке 1. представлены данные термического и калориметрического анализов тройной композиции на основе ПИ, ПЭТФ и ПЭГ.

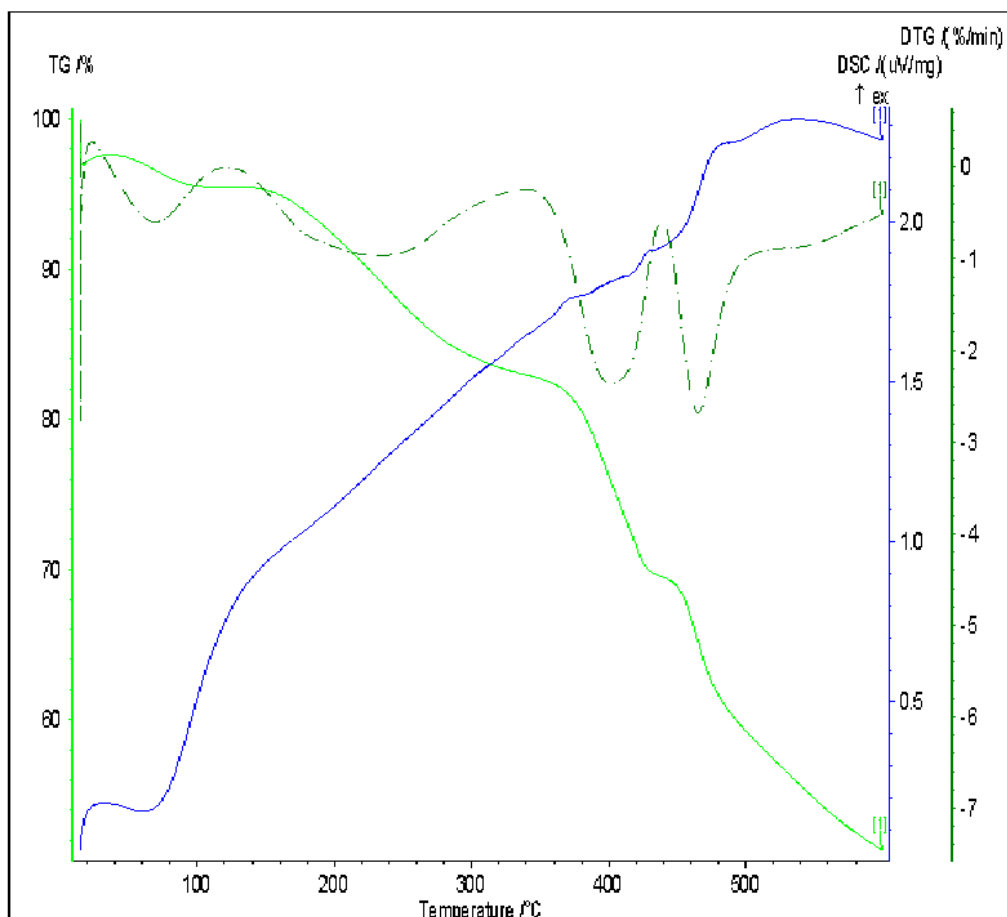


Рис.1 - Данные термического и калориметрического анализов тройной композиции на основе ПИ, ТЭТФ и ПЭГ

Как следует из рисунка, на начальном участке кривой DTG наблюдается незначительное изменение веса, обусловленное выделением из образца остатков воды. Второй участок со скачком на кривой DTG в области 200-300 °C связан с выделением остатков растворителя из пленки и имидизацией незациклизованных амидокислотных звеньев в алициклическом полиимиде. Дальнейшее воздействие температуры на образец приводит к распаду алициклического полиимида с образованием малеимидных фрагментов и бензола. При температурах выше 460°C протекают более глубокие деструктивные процессы, сопровождающиеся выделением CO, CO₂, H₂O и H₂.

68

Плавный без разрыва ход кривой ДСК свидетельствует о термодинамической совместимости полимеров в композиционной смеси.

На основании кривых TG и DTG были определены температуры начала разложения (T_{нр}) образцов композиционных пленок, которые сведены в таблицу 1. Показано, что композиции на основе ПИ, содержащие 0,1-1 мас. % ПЭТФ и 0,75-2 мас.% ПЭГ, обладают более высокими термическими свойствами в сравнении с исходным ПИ. Температура начала разложения этих пленок на 20-35 °C превышает аналогичные значения исходного алициклического ПИ.

Таблица 1 - Термические и физико-механические свойства композиционных пленок на основе полиимиды, ПЭТФ и ПЭГ

Пленка	T _{нр} , °C	σ _{рз} , МПа	ε _р , %	[η], Па·с, 2% раствор в МП
ПИ + 2мас. % ПЭТФ (реакц.смеш.) + 0,75мас. % ПЭГ (механ.смеш.)	370	142	33	18,7

ПИ + 1мас% ПЭТФ (реакц.смеш.) + 0,75мас. % ПЭГ (механ.смеш.)	415	168	36	19,3
ПИ + 0,1мас. % ПЭТФ (механ.смеш.) + 2мас. % ПЭГ (механ.смеш.)	408	155	40	17,6
ПИ + 0,1мас. % ПЭТФ (механ.смеш.) + 1мас. % ПЭГ (механ.смеш.)	400	160	45	18,2
Исходный алициклический ПИ	380	71	30	35*
* – 10 % раствор в ДМФА				

Заключение

Проведено исследование физико-механических свойств полученных композиционных пленок – прочность на разрыв и относительное удлинение (ϵ_p). Результаты показали что, физико-механические свойства композиционных пленок из ПИ, ПЭТФ и ПЭГ выше у, чем исходного полиимида: прочность на разрыв больше в 2-2,3 раза, а относительное удлинение композиций на 3-15 %.

Таким образом, разработаны тройные композиции на основе алициклического ПИ, ПЭТФ и ПЭГ с улучшенными термическими и физико-механическими свойствами, которые могут использоваться в электротехнической отрасли в качестве диэлектрического материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кравченко Т.П., Ермаков С.Н., Кербер М.Л. Костягина В.А. Научно-технические проблемы получения композиционных материалов на основе конструкционных термопластов. //Пластические массы.- №10. -2010.-С. 32-37.
2. Жубанов Б.А., Батырбеков Е.О., Исаков Р.М., Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б. и др. Функциональные полимеры и материалы. – Алматы: «Принт-S», 2009. -320 с.
3. Сариева Р.Б. Термостойкие композиционные материалы на основе алициклического полиимида и полиэтилентерефталата //Хим. журнал Казахстана. - №1. - 2011. – С. 92-98.
4. Патент № 17759. Казахстан. Полимерная композиция для получения пленочного материала. / Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Исаков Р.М., Сариева Р.Б., Абилова М.Б.; Оpubл. 08.12.2005.