

# Влияние полиэтилентерефталатного наполнителя на физические свойства полиимидного композитного материала

Ф. Ф. Комаров, Б. Г. Таипова, А. И. Купчишин, А. Д. Мурадов

---

Получены гомогенные пленочные полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе полиимида (ПИ) с добавлением 0,5, 2, 5 и 10 масс.% полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Увеличение содержания ПЭТФ свыше 20 масс.% вызывает проявление термодинамической несовместимости полимеров в виде формирования непрозрачных участков пленки. Изучены структурные особенности, термостойкость, механические и оптические свойства созданных композитов в зависимости от концентрации наполнителя. Обнаружено повышение термостойкости композита на 50°C, а также значительное улучшение механических свойств ПКМ (разрывного напряжения в 1,5 раза, а разрывного относительного удлинения в 6 раз), что связано со структурированием цепей (ПИ) пластичным каркасом (ПЭТФ) в области мезопор в матрице.

**Ключевые слова:** полимер, композит, полиимид, полиэтилентерефталат, термостойкость, прочность, упругие свойства, оптические свойства.

---

Homogeneous films of compositional materials based on polyimide (PI) filled with 0.5, 2.0, 5.0 and 10.0 mas per cent of polyethyleneterephthalate (PET) have been fabricated. An increase of PET percentage up to 20 mas per cent induces the thermodynamical incompatibility of polymers manifested by the formation of opaque regions in films. Structural peculiarities as well as thermal stability, mechanical and optical properties of these composites versus the PI concentration were studied. Essential improvements in thermal stability (up to 50°C ) as well as in mechanical properties of composites (breaking strength by a factor of 1.5 and breaking relative lengthening by a factor of 6) due to structuring of PI chains by the PET plastic frame in the region of mesopores in the matrix were observed.

**Keywords:** polymer, composite, polyimide, polyethyleneterephthalate, thermal stability, breaking strength, optical properties.

---

## Введение

В настоящее время при разработке новых полимерных материалов с высокими функциональными свойствами одним из основных технологических подходов является модификация известных простых полимеров путем создания композитных материалов. Так, например, введение в полимерную матрицу равномерно распределенных по объему макроскопических волокон или зерен создает особые свойства композитов. В итоге полученный материал представляет собой молекулярный раствор элементов в гибкой матрице [1, 2]. Введение в полимеры 1 – 10 масс. % углеродных нанотрубок (УНТ) или фуллероидных модификаторов радикально улучшает

механические [3,4], электрические [5] и термоэлектрические [6,7] характеристики формируемого композита. Однако следует отметить, что УНТ обладают реакционно-неактивными поверхностями, характеризуются очень слабым межфазным связыванием с матрицей и требуют специфической функционализации поверхности для преодоления этого недостатка. Кроме того, они трудно диспергируются в объеме матричного материала [8]. Более простым в реализации и дешевым для ряда приложений является метод формирования композита из полимеров с добавками нанометаллов [9] или из различных полимеров. Подобное осуществляется и при введении в ПИ ПЭТФ (лавсан). Поэтому изучение структуры и свойств таких материалов в зависимости от

состава и концентрации наполнителя представляет теоретический и практический интерес.

Цель работы — изучение влияния концентрации ПЭТФ на структуру и свойства новых полимерных композиций на основе ПИ пленки.

### Методики эксперимента

ПКМ были получены по одностадийной схеме. Общая методика получения ПИ композитных материалов описана в [1]. Суспензию ПИ в масле получали следующим образом: навеску полимера помещали в коническую колбу и заливали необходимый объем очищенного масла. Для лучшего смачивания ПИ маслом смесь энергично перемешивали в течение 1 ч.

Синтез ПКМ осуществляли в 3-х горловой колбе из термостойкого стекла, в которую помещали полученную ранее суспензию ПИ – масло. Содержимое колбы нагревали до 100°C при интенсивном перемешивании. Постоянную температуру поддерживали с помощью реле с контактным термометром. В разогретую массу медленно по каплям добавляли ПЭТФ лак при интенсивном перемешивании. Далее в течении 1 – 2 ч по окончании поступления раствора ПЭТФ лака продолжалось перемешивание сформированной массы.

Одновременно подготавливали стеклянную подложку, протертую спиртом и высушенную в специальном шкафу при температуре 50°C в течение 20 мин. На подложку выливали подогретую смесь полученного композита, которую формовали и высушили при  $T = 100^\circ\text{C}$ .

Были получены пленочные композиционные материалы в виде соединений смеси ПИ + ПЭТФ со следующими концентрациями наполнителя: 0,5; 2; 5 и 10 масс. %. В зависимости от концентрации наполнителя толщины ПИ:ПЭТФ пленок варьировали: 1) 99,5:0,5 ( $d = 40$  мкм); 2) 98:2 ( $d = 70$  мкм), 3) 95:5 ( $d = 75$  мкм), 4) 90:10 ( $d = 85$  мкм).

Микрофотографии поверхности образцов были получены для тонких пленок, отлитых из 7%-ых крезольных растворов (мета-крезол вводят для того, чтобы получить ПИ лак) на приборах LEICA DM 300, Германия (масштаб  $1 \times 400$ ) и Jeol-ARM100F, Япония (масштаб  $1 \times 200$ ).

ИК-спектры снимали по стандартной методике при комнатной температуре на спектрофотометре “Jasco IR-810”, Япония в интервале волновых чисел  $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ .

Рентгеновские исследования были проведены на дифрактометре типа ДРОН-2М на воздухе при температуре 293 К, используя  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение

( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) при скорости движения счетчика 2 град./мин и ленты 2400 мм/ч.

Термоустойчивость полимеров определяли на дериватографе Metler Toledo STAR 6e (Швейцария). Пленки размещали на подложку в держателе, который устанавливали на спиннере дифрактометра D8 ADVANCE (Bruker AXS). Измерения проводили на излучении  $\text{CuK}_\alpha$  с  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ . В случае неэластичного состояния и коробления, пленки приклеивали к подложке с помощью пасты Рамзая, невидимой для рентгеновского излучения.

Механические испытания композиционного материала с ПЭТФ проведены на разрывной машине типа РМУ-0,05-1 со скоростью раздвигания зажимов  $36,09 \pm 0,05 \text{ мм/мин}$ . Перемещение захвата связанного с измерителем не превышало 0,1 мм.

### Результаты исследований и их обсуждение

Общая картина морфологии смесей представляет собой прозрачную однородную ПИ матрицу с равномерно распределенными в ней частицами дисперсной фазы П2 с размерами в интервале 1 – 50 мкм. На рис. 1а, б приведены микрофотографии пленок растворов смесей состава 90% ПИ с 1 и 10% ПЭТФ.

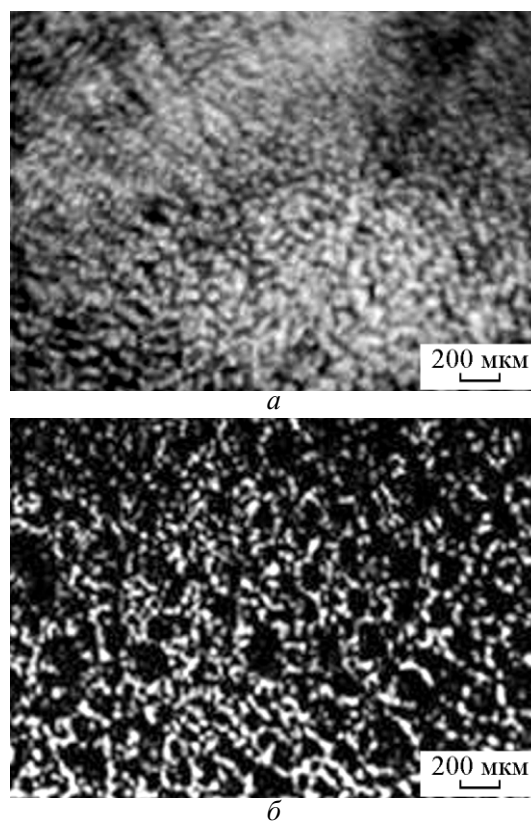


Рис. 1. Микроструктура ПИ композиционных пленок с содержанием ПЭТФ, масс.%. а – 1, б – 10.



Рис. 2. Микроструктура пленки смесей ПИ/ПЭТФ с относительными концентрациями 90:10%.

Из рисунка видно, что добавление второго полимера приводит к изменению структуры полимерных композитных пленок. При этом морфология материалов становится мезопористой, что подтверждается электронно-микроскопическими изображениями рис. 1 (светлые участки на микрофотографиях).

С увеличением содержания ПЭТФ структура сформированной пленки становится более пористой с размером пор до 40 нм при 10 масс. % ПЭТФ (рис. 1б). Увеличение содержания ПЭТФ выше 20 – 30 масс. % вызывает проявление термодинамической несовместимости полимеров в виде формирования непрозрачных участков пленки. На микрофотографии (рис. 2) видны домены — структуры гексональной формы.

Данные термогравиметрического анализа (ТГА) указывают на состав образуемых пленок, соответствующих составу полимеров в исходном растворе (табл. 1).

Из таблицы видно, что с увеличением концентрации ПЭТФ уменьшается содержание имидов, содержание амидокислоты достигает 12 масс. % при концентрации ПЭТФ 1 масс. %, а дальнейшее увеличение содержания ПЭТФ ведет к уменьшению концентрации амидокислоты.

Проведенный рентгенофазовый анализ индивидуальных полимеров и композитов показал, что рентгенограммы, как исходных полимеров, так и их смесей представляют собой аморфное гало. В результате анализа выявлено, что для всех полимер-

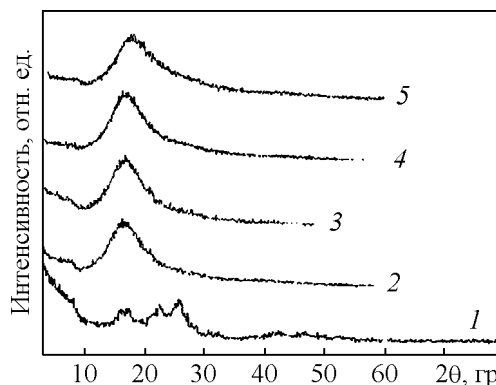


Рис. 3. Рентгенограммы ПЭТФ, полиимида и их смесей ПИ/ПЭТФ, %: 1 – ПЭТФ, 2 – ПИ, 3 – ПИ/ПЭТФ (99:1), 4 – ПИ/ПЭТФ (98:2), 5 – ПИ/ПЭТФ (95:5).

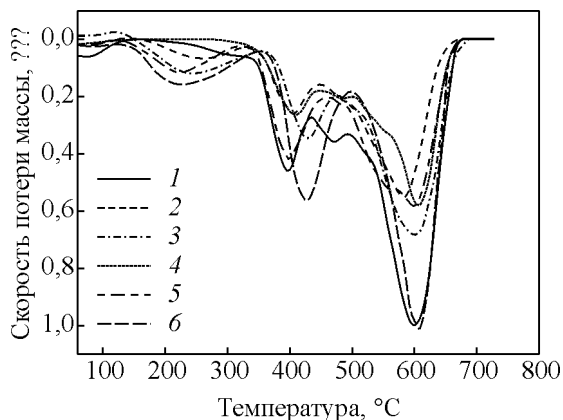


Рис. 4. Дериватограммы ПИ смесей с различным содержанием ПЭТФ: 1 – ПИ; 2 – ПИ + 2% ПЭТФ; 3 – ПИ + 5% ПЭТФ; 4 – ПИ + 10% ПЭТФ; 5 – ПИ + 15% ПЭТФ; 6 – ПИ + 20 % ПЭТФ.

ных систем не наблюдаются рефлексы, ответственные за кристалличность. При этом вплоть до 30 масс. % ПЭТФа образуются совместимые гомогенные композиты (рис. 3).

Измерение термоустойчивости полимеров проводили в интервале температур 20 – 800°C при скорости нагрева 8 град./мин (рис. 4). О термоустойчивости судили по температуре начала разложения

Таблица 1

Тип смеси	Состав ПИ смесей			
	Содержание имидов, масс. %	Содержание амидокислоты, масс. %	Содержание ПЭТФ, масс. %	
			гравиметрически	по данным ТГА
Гомополиимид	89,8	10,2	—	—
ПИ – ПЭТФ 1%	86,1	12,4	1,05	1,15
ПИ – ПЭТФ 2%	83,8	12,0	2,1	2,25
ПИ – ПЭТФ 5%	80,5	11,8	5,1	7,7
ПИ – ПЭТФ 10%	77,9	11,4	10,2	10,3
ПИ – ПЭТФ 15%	74,2	10,9	15,3	14,9
ПИ – ПЭТФ 20%	65,7	10,6	20,4	24,3
ПЭТФ	—	—	—	94,9

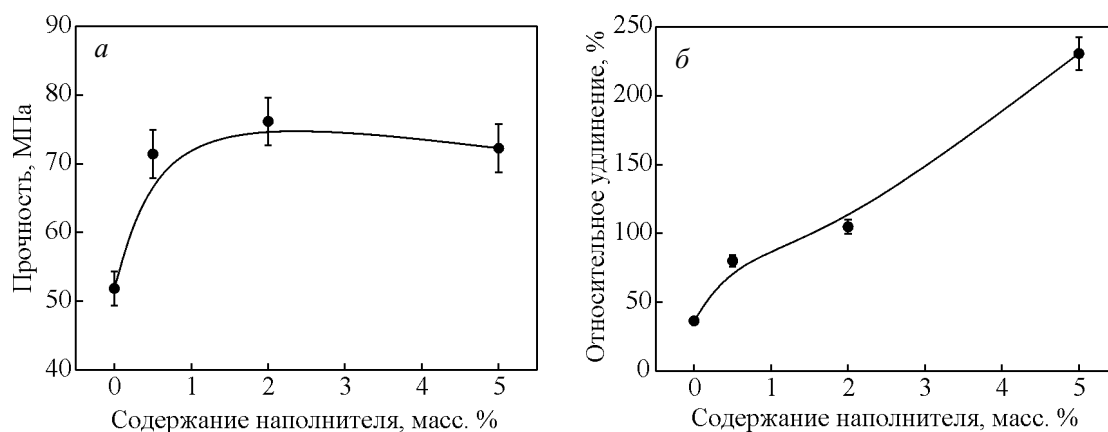


Рис. 5. Зависимость прочности (а) и относительного удлинения (б) от содержания ПЭТФ в композитном ПИ материале.

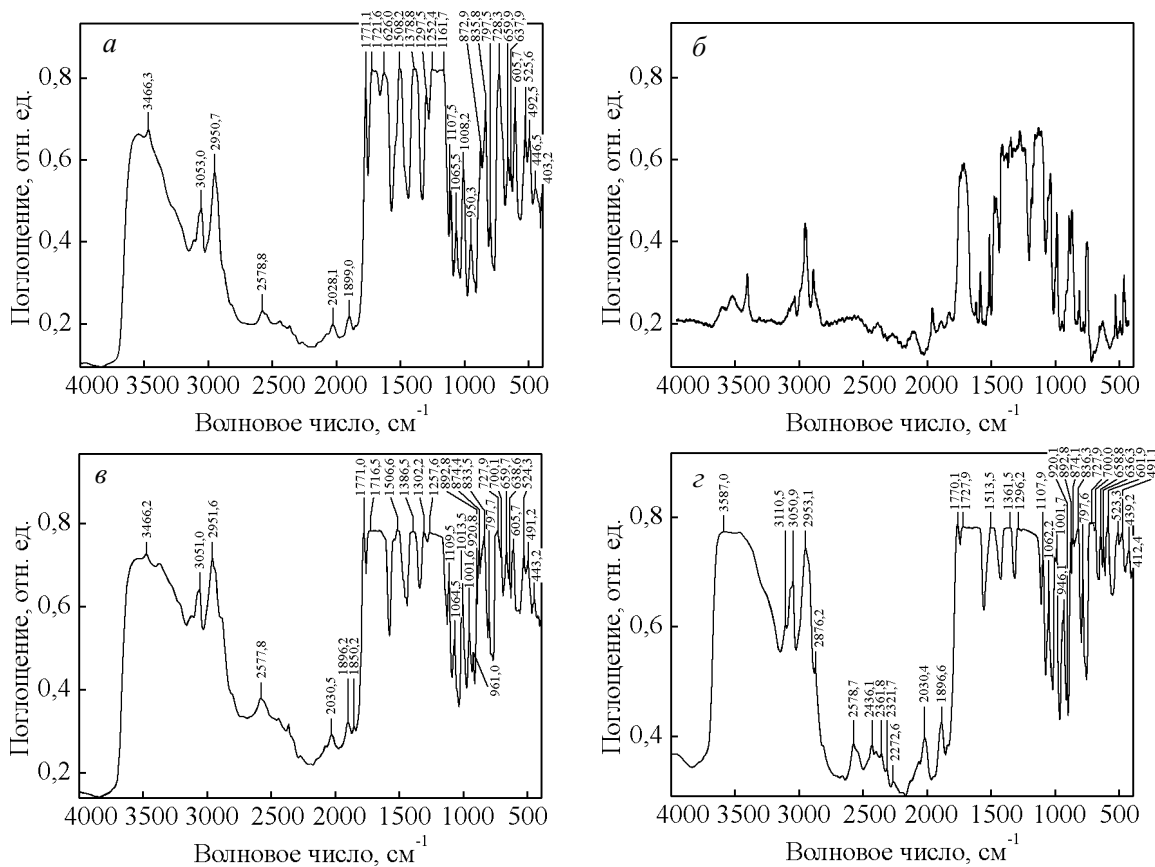


Рис. 6. ИК-спектры: а – чистого ПИ, б – чистого ПЭТФ, в – ПИ + 0,5 масс.% ПЭТФ, з – ПИ + 2 масс.% ПЭТФ.

образцов, которую определяли по точке, соответствующей 5%-й потере массы полимера. Из рис. 4 видно, что введение лавсана повышает термостабильность для композита с 5 масс. % ПЭТФ на 15°C, для 20% — на 50°C. Таким образом, лавсан образует гомогенный композит с ПИ, повышая его термические показатели.

Далее были проведены исследования механических свойств ПКМ. Результаты исследований показали, что введение ПЭТФ до 5 масс. % приводит к существенному росту прочности и пластичности материала (рис. 5).

Введение лавсана до 5 масс. % приводит к увеличению относительного удлинения ПКМ в 6 раз,

а разрывного напряжения — в 1,5 раза по сравнению с исходным ПИ.

Такие изменения механических свойств данного композитного материала связаны со структурными изменениями в полимерной матрице. Спектры оптического поглощения чувствительны к структурному состоянию модифицированного материала [11]. Поэтому для выяснения природы структурных изменений нами были проведены ИК-спектроскопические исследования данных образцов. На рис. 6 приведены ИК-спектры обсуждаемых ПКМ.

Из рис. 6 видно, что увеличение концентрации ПЭТФ наполнителя приводит к росту интенсивности ряда линий ИК-спектров. У образцов ПКМ с концентрацией 0,5 масс. % ПЭТФ в области “отпечатков пальцев” сохраняются замещенные бензольные кольца и эфирные группы ПИ, наряду с деформационными и валентными колебаниями связей C–N, C–O, C–C [10, 11]. Введение такой концентрации наполнителя приводит к росту интенсивности данных спектров на 30 % по сравнению с чистым ПИ. В интервале от 1700 до 3500 см<sup>-1</sup> сохраняются характерные полосы ассоциированных карбоксильных групп ПИ, ассоциированных групп =N–H, –NH<sub>2</sub> ПИ, диазосоединений (валентные –N≡N) и др., наблюдаемые у чистого ПИ. Для этих частей спектра сохраняется рост интенсивности до 50 % по сравнению с чистым ПИ.

Увеличение концентрации лавсана до 2 масс. % вызывает рост интенсивности спектров в интервале 400 – 1700 см<sup>-1</sup> до 40%, а для 1700 до 3500 см<sup>-1</sup> — на 70%, по сравнению со спектрами чистого ПИ (рис. 6з). Изменение интенсивности ИК-спектров связано с введением наполнителя — ПЭТФ. При этом происходит изменение положения точек ветвления макромолекул матрицы, что ведет к модификации пространственных сеток ПИ [12].

Улучшение механических свойств ПКМ с наполнителем из ПЭТФ связано с тем, что при перемешивании ПИ с ПЭТФ наполнитель заполняет поры в матрице, а также происходит структурирование цепей ПИ пластичным каркасом ПЭТФ.

## **Выводы**

1. Морфология пленочных материалов является мезопористой. С увеличением содержания ПЭТФ структура конечной пленки становится более пористой с размером пор до 40 нм при 10 масс. % ПЭТФ;

2. Результаты рентгенофазного анализа показали отсутствие пиков, характерных для ПЭТФ, у исследуемых систем ПКМ. Данные системы являются

аморфными. Это говорит о хорошем смешивании ПИ с лавсаном.

3. Анализ ИК-спектров индивидуальных полимеров и их смесей показал, что введение наполнителя ПЭТФ приводит к росту интенсивности частей спектров, связанных со структурными изменениями матрицы. Происходит изменение положения точек ветвления макромолекул матрицы, что ведет к модификации пространственных сеток ПИ.

4. Введение лавсана до 5 масс.% увеличивает термостабильность ПКМ на 50°C, разрывное относительное удлинение — в 5 раз, а разрывное напряжение — ~ на 40 %, что указывает на значительное повышение механических свойств композита с введением наполнителя.

## **Литература**

1. Кудайкулова С.К., Искаков Р.М., Кравцова В.Д., Умерзакова М.Б., Abadie M., Жубанов Б.А. и др. Полимеры специального назначения. Алматы: 2006, 310 с.
2. Быданова В.В., Ломоносова Н.В., Зайцев В.Н. и др. Некоторые свойства композиционных материалов на основе иттриевой сверхпроводящей керамики. Сверхпроводимость: физика, химия, техника, 1990, т. 3, № 11, с. 2634 – 2638.
3. Joshi U.A., Shorma S.C., Yorsha S.P. Effect of waviness on the mechanical properties of carbon nanotube based composites. Physica E, 2011, v. 43, p. 1453 – 1460.
4. Епифановский И.С., Пономарев А.Н., Донской А.А., Каширин С.В. Модификация свойств полимерных материалов малыми концентрациями фуллеренов. Перспективные материалы, 2006, № 2, с. 15 – 18.
5. Bhotia R., Prasad V., Menon R. Characterization, electrical percolation and magnetization studies of polystyrene/multiwall carbon nanotube composite films. Materials Science and Engineering B, 2010, v. 175, p. 189 – 194.
6. Hewitt C.A., Kaiser A. B., Roth S., Craps M., Carole O. Y., Varying the concentration of single walled carbon nanotubes in thin film polymer composites and its effect on thermoelectric power. Applied Physics Letters, 2011, v. 98, p. 183110 (1 – 3).
7. Шуклин С.Г., Бузилов С.В., Шуклин Д.С. Модифицированные полимеры, содержащие углеродные нанотрубки. Перспективные материалы, 2010, № 4, с. 61 – 65.
8. Theodore M., Hosur M., Thomas J., Jeeloni Sh. Influence of functionalization on properties of MWCNT- epoxy nanocomposites. Materials Science and Engineering A, 2010, v. 528, p. 1192 – 1200.
9. Музалев П.А., Кособудский И.Д., Ушаков Н.М., Панова Л.Г. Металлические наночастицы в акриловых матрицах. Перспективные материалы, 2011, № 3, с. 84 – 87.
10. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Издательство, 1963, 489 с.

11. Купчишин А.И., Мурадов А.Д., Таипова Б.Г., Искаков Р.М., Абилова М. Физико-механические и оптические свойства полиимидных материалов и их композиций. Труды 5-ой Международной научной конференции “Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах”. 2006, Томск: Изд. ТПУ, с. 342 – 346.
12. Гроссберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989, 344 с.

*Статья поступила в редакцию 22.03.2012 г.*

**Комаров Фадей Фадеевич** — Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко» Белорусского государственного университета (г. Минск, Республика Беларусь), доктор физико-математических наук, профессор, член-корреспондент НАН Беларуси, заведующий лабораторией. Специалист в области физики взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, ионной имплантации, радиационной физики твердого тела, микро- и наноэлектроники, нанотехнологий. E-mail: KomarovF@bsu.by.

**Купчишин Анатолий Иванович** — Казахский Национальный Педагогический университет имени Абая, Физико-Технологический Центр, директор Физико-Технологического Центра КазНПУ им. Абая (г. Алматы, Республика Казахстан), доктор физико-математических наук, профессор. Специалист в области радиационной физики твердого тела, физика и химия полимеров, моделирование радиационных процессов в твердых телах при облучении электронами, ионами и гамма квантами. E-mail: ankipchishin@mail.ru.

**Таипова Бувихан Гожяхметовна** — Казахский Национальный Педагогический университет имени Абая, Физико-Технологический Центр (г. Алматы, Республика Казахстан), научный сотрудник. Специалист в области радиационной физики твердого тела, физика и химия полимеров. E-mail: buv\_7@mail.ru.

**Мурадов Абыл Дарханович** — Казахский Национальный университет имени аль-Фараби (г. Алматы, Республика Казахстан), кандидат физико-математических наук, доцент. Специалист в области радиационной физики твердого тела, физика и химия полимеров. E-mail: Abyl.Muradov@kaznu.kz.