

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра химических процессов и промышленной экологии

УДК

На правах рукописи

Әмірсана Қиықбай Бекмұхаметұлы

Подготовлено для получения академической степени магистра

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Название диссертации «Полимерные композиты на основе полиимидов с электрической проводимостью»

Направление подготовки 7M07110 «Химические процессы и производство химических материалов»

Научный руководитель
д-р хим. наук, профессор
Искаков Р.М.

"17" 06 2023 г.

Рецензент
к.т.н., старший преподаватель кафедры
физической химии, катализа и нефтехимии
КазНУ имени аль-Фараби

Батырбаева А.А.

"13" 06 2023 г.

Нормоконтроль
д-р хим. наук, профессор

Искаков Р.М.

"11" 06 2023 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

НАО «КазНУ им. К.И. Сатпаева»
Горно-металлургический институт
им. О.А. Байконурова

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующая кафедрой ХПиПЭ
канд. техн. наук, доцент

Кубекова Ш.Н.

"13" 06 2023 г.

Алматы 2023

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра химических процессов и промышленной экологии

7M07110 – Химические процессы и производство химических материалов



УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой ХПиПЭ

кандидат технических наук, доцент

О.А. Байконурова

Кубекова Ш.Н.

2023 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистрант Киықбай Әмірсана Бекмұхаметұлы

Тема: Полимерные композиты на основе полиимидов с электрической проводимостью

Утверждена приказом Ректора университета №408-п от 23.11.2022 г.

Срок сдачи завершённой работы «11» мая 2023 года.

Исходные данные к магистерской диссертации: патенты, литература по теме исследования

Перечень вопросов, рассматриваемых в магистерской диссертации:

a) Получение сополимеры на основе тетраэтоксисилана, триметоксипропилсилана и Si-ПЭГ (13) и отработан способ их синтеза.

b) Очистка и сублимация полученных сополимеров, сомономерный состав и твердые пленки на их основе, выбор наиболее перспективных для дальнейших исследований сополимеров и их наработка.

c) Получение оптимальных вариаций соотношения мономеров для получения устойчивых пленок и покрытий.

d) Физико-механические характеристики пленок на основе разрабатываемых сополимеров.

e) Выбор оптимальных по механическим свойствам материалов (пленки), их наработка.

Перечень графического материала, (темы презентационных слайдов): демонстрационный материал с результатами исследований представлен на слайдах.

ГРАФИК

подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень рассматриваемых вопросов	Сроки оказания научному руководителю и консультантам	Примечание
Введение	15.01.2023	
Литературный обзор	27.02.2023	
Экспериментальная часть	25.04.2023	
Заключение	03.05.2023	

Подписи

консультанта и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименование разделов	Консультанты, (ФИО, ученая степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Введение	д-р хим. наук, Искаков Р.М.	15.01.2023	
Аналитический обзор литературы		27.02.2023	
Экспериментальная часть		25.04.2023	
Нормоконтролер		10.06.2023	

Научный руководитель



Искаков Р.М.

Магистрант, получивший задание на выполнение



Қиықбай А.

День

" ____ " ____ 20__ г.

Аннотация

Тетраэтоксисилан, 3-меркаптопропил триметоксисилан и соли лития являются объектами исследования, а также синтетические кремний-содержащие полимеры и полимерные пленки на их основе.

Цель деятельности: получение нового кремний-содержащего полимерного материала в виде пленок и/или покрытий на основе Si-PEG, которые имеют ионную проводимость по сухому полимерному материалу на уровне 10^{-5} См см⁻¹.

Исследования проводились с использованием методов поликонденсации, пленок из растворов полимеров и исследований физико-химических, физико-механических свойств материалов и объемной электропроводности.

Условия синтеза новых сополимеров на основе тетраэтоксисилана, 3-меркаптопропил триметоксисилана и Si-ПЭГ были оптимизированы при использовании различных соотношений сомономеров. Соотношение сомономеров влияет на пленкообразующие свойства и физико-механические характеристики сополимеров. Для получения сухого полимерного электролита для использования в литиевых источниках тока был выбран наиболее подходящий по физико-механическим характеристикам состав сополимера.

Abstract

Synthetic silicon-containing polymers, polymer films (membranes) based on them, tetraethoxysilane, 3-mercaptopropyl trimethoxysilane, and lithium salts are the objects of research.

Purpose of work: To obtain a new silicon-containing polymer material in the form of films and/or coatings based on Si-PEG with ionic conductivity over the dry polymer material at $10^{-5} \text{ cm cm}^{-1}$.

The work was carried out using methods of polycondensation, film formation from polymer solutions, investigation of physical-chemical, physical-mechanical properties and bulk electrical conductivity of the materials.

Conditions for the synthesis of new copolymers based on tetraethoxysilane, 3-mercaptopropyl trimethoxysilane, and Si-PEG have been optimized at different ratios of copolymers. The physical and mechanical characteristics of copolymers using different devices and the influence of the ratio of copolymers on film-forming properties have been studied. The choice of optimal copolymer composition in terms of physical and mechanical characteristics for obtaining dry polymer electrolyte for potential use in lithium current sources has been carried out.

Аңдатпа

Зерттеу жұмысының негізгі объектілері келесі элементтер болып табылады: полимерлі қабықшалар, олар үшін негіз болып табылатын синтетикалық кремнийлі полимерлер, литий тұздары, тетраэтоксисилан және 3-меркаптопропил триметоксисилан.

Зерттеу жұмысының мақсаты иондық өткізгіштігі 10^{-5} см-1 Si-PEG негізіндегі пленка және/немесе жабын түріндегі кремнийі бар жаңа полимерлі материалды құрғақ полимерлі материалда шығару.

Зерттеу жұмысы барысында поликонденсация тәсілі қолданылды. Оған қоса, полимер ерітіндісінен қабықшалар алу әдісі, материалдың көлемді электр өткізгіштігі және басқа да физикалық, механикалық және химиялық әдістер пайдаға асырылды.

Зерттеу барысында жаңа сополимерлердің негізіндегі Тетраэтоксисилан, 3-меркаптопропил триметоксисилан және Si-ПЭГ материалдарының әр түрлі қатынастағы синтез әдістері анықталды. Сополимерлердің физикалық және механикалық қасиеттері және олардың әртүрлі қатынасының пленка түзу қасиеттеріне деген ықпалы әр түрлі құралдар пайдалану арқылы анықталды. Физикалық және механикалық қасиеттері оңтайлы сополимерлердің құрамы литийлік тоқ көздерінде потенциалды қолдану үшін арналған құрғақ полимерлі электролиттерді алуға таңдалды.

Содержание

1.1 Введение	6
1.2 Обоснование актуальности темы	7
1.3 Цель и задачи исследования	8
2.Основные свойства полиимидов	8
2.1 Определение полиимидов и их классификация	8
2.2 Химическая структура полиимидов	9
2.3 Физико-механические свойства полиимидов	10
2.4 Электрические свойства полиимидов	11
3.Электрическая проводимость в полимерных композитах	12
3.1 Основные механизмы электрической проводимости в полимерах	12
3.2 Факторы, влияющие на электрическую проводимость полимерных композитов	13
3.3 Обзор существующих полимерных композитов с электрической проводимостью	14
4.Синтез полиимидных композитов с электрической проводимостью	15
4.1 Выбор наполнителя для достижения электрической проводимости	15
4.2 Методы введения наполнителя в полимерную матрицу	16
4.3 Влияние концентрации наполнителя на электрическую проводимость	18
4.4 Особенности синтеза полиимидных композитов с электрической проводимостью	19
5.Практическая часть	20
5.1 Материалы	20
5.2 Выбор методики синтеза кремний содержащего полимера	21
5.3 Исследование полученных полимеров	22
6.Результаты и анализ	25
6.2 Физико-механическое исследование полимерных мембран на основе полученных кремнийсодержащих сополимеров	30
6.3.Электрические характеристики пленок и проницаемость лития по ионам	30
7.Заключение	33
8.Список Литературы	35

1.1 Введение

Полимерные композиты с их уникальным сочетанием механических качеств и адаптивности преобразили целый ряд отраслей. Среди различных полимерных композитов большое внимание привлекают композиты на основе полиимидов с электропроводностью. Полиимиды, хорошо известные своей высокой термической стабильностью, механической прочностью и химической стойкостью, в настоящее время разрабатываются с учетом их электропроводности, что открывает новые возможности для их передовых применений[1].

Для обеспечения электропроводности полиимидных композитов часто используются различные проводящие наполнители, такие как соединения на основе углерода (например, углеродные нанотрубки, графен или сажа), наночастицы металлов или проводящие полимеры. Пути, которые эти наполнители прокладывают внутри полимерной матрицы, обеспечивают проводимость по всему материалу и свободный поток электрических зарядов. Проводящие материалы добавляются в полиимидные матрицы для улучшения их электрических свойств, что делает их идеальным выбором для использования в различных отраслях промышленности, включая электронику, аэрокосмическую, автомобильную и энергетическую. Конечным продуктом являются полиимидные композиты, которые демонстрируют как превосходные электрические свойства проводящих наполнителей, так и желаемые механические свойства полиимидной матрицы. Во многих областях применения такое сочетание позволяет получать тонкие, прочные и электропроводящие материалы, которые могут заменить обычные металлы или полупроводники[1].

Полученные полиимидные композиты выгодны по нескольким параметрам. Во-первых, они обладают высокой электропроводностью, сохраняя при этом полезные качества полиимидов, такие как высокая термическая стабильность и химическая стойкость. Во-вторых, они обладают естественной легкостью, что помогает снизить вес в различных областях применения. Кроме того, добавление проводящих наполнителей может повысить механические свойства, такие как прочность на разрыв, гибкость и ударопрочность, что в целом повышает эксплуатационные характеристики.

Благодаря своей исключительной электропроводности полиимидные композиты хорошо подходят для таких целей, как электромагнитное экранирование, антистатические покрытия, гибкая электроника, датчики и накопители энергии. Электропроводящие полиимидные композиты представляют собой увлекательную возможность для создания новых материалов с разнообразными сферами применения. Эти композиты предлагают жизнеспособную альтернативу для отраслей, ищущих легкие, прочные и электропроводящие материалы, которые удовлетворят потребности современных

технологий, объединив исключительные качества полиимидов с улучшенной электропроводностью. Они могут использоваться в производстве кабелей, печатных плат, электронных компонентов и других высокопроизводительных электрических систем[3].

1.2 Актуальность темы

Актуальность полимерных композитов на основе полиимидов с электрической проводимостью может быть обусловлена рядом факторов.

Прогресс в области электроники: Использование материалов с электропроводностью необходимо для современных электронных гаджетов, включая батареи, датчики и мобильные устройства. Альтернативные решения в области электроники и сенсорики могут быть предоставлены полимерными композитами на основе полиимидов с электропроводностью.

Разработка материалов с электропроводностью необходима в современных условиях, когда электромагнитные помехи и статическое электричество представляют значительные проблемы. Электростатические экраны и защитные покрытия могут быть изготовлены с использованием полиимидных композитов[11].

Уникальные химические, механические и термические свойства полиимидов делают их привлекательными для использования в различных отраслях промышленности. Их функциональность и потенциальные возможности применения увеличиваются благодаря включению электропроводности[11].

Исследование полимерных композитов на основе полиимидов, обладающих электропроводностью, является ключевым направлением для создания инновационных материалов. Это дает возможность сочетать электропроводность с долговечностью полимерных материалов для получения материалов с оптимальными качествами[6].

Экологические соображения: Полиимиды - это малотоксичные соединения, которые в значительной степени являются экологически чистыми. Исследование электропроводящих полимерных композитов на основе полиимидов может помочь создать экологически чистые материалы для различных областей применения, тем самым улучшить состояние экосистемы

1.3 Цель работы

Цель работы: Получение нового кремний-содержащего полимерного материала в виде пленок и/или покрытий на основе Si-ПЭГ с ионной проводимостью по сухому полимерному материалу на уровне $10^{-5} \text{См см}^{-1}$.

Объектом исследования являются синтетические кремний-содержащие полимеры, полимерные пленки (мембраны) на их основе, тетраэтоксисилан, 3-меркаптопропил триметоксисилан и соли лития.

Ожидаемые результаты:

- Получены сополимеры на основе тетраэтоксисилана, триметоксипропилсилана и Si-ПЭГ (13) и отработан способ их синтеза.
- Очистка и сублимация полученных сополимеров, сомономерный состав и твердые пленки на их основе, выбор наиболее перспективных для дальнейших исследований сополимеров и их наработка.
- Оптимальные вариации соотношения мономеров для получения устойчивых пленок и покрытий.
- Физико-механические характеристики пленок на основе разрабатываемых сополимеров.
- Выбор оптимальных по механическим свойствам материалов (пленки), их наработка для проведения следующего этапа исследований.

2. Основные свойства полиимидов

2.1 Определение полиимидов и их классификация

Тип полимерных материалов, известный как полиимиды, образуется при поликонденсации или полимеризации полиаминов и поликарбоновых кислот или их производных. Они желательны для применения в различных отраслях промышленности благодаря своей высокой тепло- и химической стойкости, механической прочности и диэлектрическим свойствам[16].

Химическая структура, процесс производства и характеристики - это лишь некоторые из различных критериев классификации, которые могут быть использованы для полиимидов. Ниже приведены некоторые распространенные методы классификации:

- Структура

1. Ароматические полиимиды: Основная полимерная цепь содержит ароматические группы. Примерами являются полиимиды на основе пиромеллитовой кислоты (PMDA/DA) и 4,4'-диаминодифенилметана (PMDA/ODA).

2. Алифатические группы присутствуют в первичной полимерной цепи алифатических полиимидов. Примеры включают полиимиды на основе алифатического диизоцианата (BPDA/DAM) и 1,3-диаминопропана[18].

- Синтез:

1. Растворимые полиимиды: Получают путем полимеризации или поликонденсации растворимых мономеров в органических растворителях для получения растворимых полиимидов.

2. Нерастворимые полиимиды: Мономеры, полимеризация или поликонденсация которых не растворяется в обычных органических растворителях[18].

- Свойства

1. Высокая термическая стабильность и устойчивость к высоким температурам - характеристики высокотемпературных полиимидов.

2. Высокая диэлектрическая прочность и широкий диапазон рабочих температур - две характеристики электроизоляционных полиимидов.

3. Полиимиды с электропроводностью: Включают химические вещества для придания электропроводности[20].

2.2 Химическая структура полиимидов

Процесс синтеза и выбор мономеров влияют на химическую структуру полиимидов. Основными строительными блоками полиимидов являются повторяющиеся единицы с амидными (имидными) группами, соединенными ароматическими или алифатическими связями.

Химические структуры наиболее популярных классов полиимидов на основе ароматических мономеров выглядят следующим образом:

Ароматические полиимиды



R_1 R_2 -Ароматические группы

CO-NH-Имидная группа

Алифатические полиимиды:



R_1 R_2 -Алифатическая группа

CO-NH-Имидная группа

Выбранные мономеры, процедуры синтеза и условия реакции могут оказывать значительное влияние на химическую структуру полиимидов. Благодаря этому полиимиды обладают широким спектром свойств и находят применение во многих областях промышленности[21].

2.3 Физико механические свойства полиамидов

Полиимиды очень востребованы в различных областях применения благодаря особому сочетанию механических и физических характеристик. Основные механические и физические характеристики полиимидов следующие:

1.Полиимиды выдерживают высокие температуры без заметной деградации благодаря своей замечательной термической стабильности. Они могут сохранять свои механические свойства при высоких температурах благодаря высокой температуре стеклования (T_g).

2.Химическая стойкость: Полиимиды демонстрируют исключительную устойчивость к различным химическим веществам, включая кислоты, основания, растворители и топливо. Это обуславливает их пригодность для применения в тех областях, где предполагается воздействие неблагоприятных химических условий[18].

3. Механическая прочность: Полиимиды обладают высокой прочностью на растяжение, что позволяет им выдерживать значительные нагрузки до растрескивания. Кроме того, они обладают исключительной ударопрочностью и могут сохранять свою механическую целостность при механической нагрузке.

4. Низкий коэффициент теплового расширения (КТР): Благодаря низкому КТЭ полиимиды испытывают меньшее расширение и сжатие в результате изменения температуры. Благодаря этому они отлично подходят для приложений, требующих стабильности размеров в широком диапазоне температур[18].

5. Низкое поглощение влаги: Полиимиды подходят для применения в тех случаях, когда воздействие влаги или влажной среды является проблемой, благодаря низкому уровню поглощения влаги. Эта характеристика помогает сохранить электрическую и размерную стабильность[18].

2.4Электрические свойства полиамидов

Основные электрические характеристики полиимидов следующие:

Электроизоляционные свойства: Полиимиды обладают высоким сопротивлением и низкой электропроводностью, что делает их хорошими электроизоляторами.

Благодаря своей высокой диэлектрической прочности полиимиды способны выдерживать сильные электрические поля, не разрушаясь. Эта характеристика имеет решающее значение для высоковольтных применений, таких как электрическая изоляция в энергосистемах и конденсаторах.

Низкая диэлектрическая проницаемость: полиимиды часто имеют низкую диэлектрическую проницаемость, что свидетельствует о том, что они могут эффективно накапливать электрическую энергию. Области применения, где низкие потери сигнала и высокая целостность сигнала являются критически важными, включают микроволновые устройства и высокочастотные системы связи[17].

Полиимиды сохраняют свои электрические свойства даже при высоких температурах и в присутствии сильных электрических полей благодаря своей термической стабильности в высоких электрических полях. Благодаря своей исключительной термической стабильности, они могут выдерживать тепло, выделяемое при электрических нагрузках, без серьезных повреждений.

Поверхностная проводимость: Полиимиды имеют низкую поверхностную проводимость из-за высокого поверхностного сопротивления. Это свойство может быть полезно для приложений, где требуется поверхностная изоляция и защита от электростатического разряда[17].

3. Электрическая проводимость в полимерных композитах

3.1 Основные механизмы электрической проводимости в полимерах

В зависимости от конкретного полимера и его структуры, электропроводность в полимерах может быть получена различными методами.

Электропроводность некоторых полимеров, особенно тех, которые имеют сопряженные π -электронные системы, такие как проводящие полимеры, может быть результатом делокализации π -электронов вдоль полимерной основы. Это известно как внутренняя или электронная проводимость. Электрическая проводимость возникает благодаря этому механизму, который включает прохождение носителей заряда (электронов или дырок) через сопряженную систему[15].

При легировании или пропитке определенными химическими веществами или допантами полимеры могут демонстрировать проводимость. Эти допанты, которые либо отдают, либо поглощают электроны, увеличивают количество носителей заряда в полимерной матрице. Этот метод часто встречается в органических полупроводниках и проводящих полимерных композитах.

Ионная проводимость относится к способности некоторых полимеров, также называемых твердыми электролитами или ионпроводящими полимерами, проводить электричество. Эти полимеры подходят для использования в батареях, топливных элементах и датчиках, поскольку они содержат подвижные ионы внутри своей структуры и могут способствовать переносу ионов[16].

Электропроводность в аморфных или неупорядоченных полимерах может возникать в результате скачкообразного изменения диапазона. В этом механизме тепловая энергия используется для содействия локализованной миграции носителей заряда между локализованными состояниями в полимерной матрице. Он часто возникает в полимерах с низкой кристалличностью или аморфных.

В некоторых обстоятельствах ориентация или механическое растяжение полимерных цепей в процессе переработки может улучшить электропроводность.

Выровненные полимерные цепи обеспечивают каналы для переноса заряда, увеличивая общую проводимость материала[14].

Полимеры часто имеют более низкую электропроводность, чем металлы или неорганические материалы. Однако полимеры привлекательны для применения там, где требуется умеренная электропроводность в сочетании с другими желаемыми качествами, например, в гибкой электронике, датчиках и органических электронных устройствах. Это объясняется их приспособляемостью, гибкостью и малым весом[13].

3.2 Факторы, влияющие на электрическую проводимость полимерных композитов

Проводящие наполнители оказывают значительное влияние на электропроводность полимерных композитов. Каналы переноса заряда внутри композита обеспечиваются проводящими наполнителями, такими как наночастицы металлов, проводящие полимеры, углеродные нанотрубки, графен и нанотрубки из углерода. В целом, увеличение содержания наполнителя улучшает проводимость композита[11].

Электропроводность существенно зависит от формы и дисперсии проводящих наполнителей в полимерной матрице. Лучшая электропроводность является результатом хорошо распределенных и связанных сетей наполнителей, которые создают эффективные каналы переноса электронов. Агрегация наполнителей или недостаточная дисперсия могут препятствовать переносу заряда и снижать электропроводность.

На электропроводность композита могут влиять характеристики полимерной матрицы, включая ее диэлектрическую проницаемость, вязкость и степень кристалличности. Дисперсия и перенос зарядов могут быть затруднены высокой диэлектрической проницаемостью полимерной матрицы. Кроме того, на способность частиц наполнителя мигрировать и создавать проводящие пути влияет вязкость полимерной матрицы.

Для эффективного переноса заряда важно качество межфазных взаимодействий между проводящими наполнителями и полимерной матрицей. Проводимость улучшается в результате прочных межфазных контактов, способствующих переносу заряда и электронов между наполнителями и полимером. Комплибилизаторы могут быть использованы для модификации поверхности или функционализации наполнителей, что может улучшить межфазную адгезию и проводимость[8].

На электропроводность полимерных композитов могут влиять технологии обработки, используемые для их создания. На дисперсию и выравнивание проводящих наполнителей влияют такие факторы, как метод смешивания, условия

компаундирования и процедуры отверждения, которые, в свою очередь, влияют на общую электропроводность композита.

На электропроводность полимерного композита могут влиять факторы окружающей среды, включая температуру и влажность. Свойства композита, особенно его электропроводность, могут измениться в результате поглощения влаги. Колебания температуры также могут изменить электропроводность и повлиять на подвижность носителей заряда[6].

3.3 Обзор существующих полимерных композитов с электрической проводимостью

Электропроводность может быть обнаружена в различных полимерных композитах, которые имеют широкий спектр применения в таких отраслях, как электроника, хранение энергии, датчики и многое другое. Ниже приведен список нескольких современных электропроводящих полимерных композитов:

1. Композиты из углеродных нанотрубок (УНТ): В полимерных композитах часто используются проводящие наполнители, особенно одностенные углеродные нанотрубки (SWCNT) и многостенные углеродные нанотрубки (MWCNT). УНТ создают проводящие сети, когда они распределяются по полимерной матрице, обеспечивая электропроводность. Высокая проводимость, механическая гибкость и термическая стабильность - все это характеристики композитов на основе УНТ-полимеров[12].

2. Композиты из графена: Графен представляет собой один лист атомов углерода, расположенных в двумерной сотовой решетке, и обладает превосходными электрическими характеристиками. Композиты на основе графена обладают высокой электропроводностью, механической прочностью и тепловыми характеристиками, поскольку графеновые листы диспергированы в полимерах. Композиты с усилением графена используются в гибкой электронике, проводящих покрытиях и технологиях хранения энергии.

3. Композиты из проводящих полимеров: Композиты из проводящих полимеров могут быть изготовлены путем смешивания проводящих полимеров, таких как полианилин (PANI), полипиррол (PPy) и поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT), с другими полимерами или проводящими наполнителями. Эти композиты могут быть адаптированы для конкретных целей и обладают хорошей электропроводностью и технологичностью[13].

4. Композиты с металлическими наночастицами: Эффект перколяции позволяет полимерным композитам, содержащим наночастицы металлов, таких как медь (Cu), золото (Au) или серебро (Ag), демонстрировать электропроводность. Критическая концентрация металлических наночастиц приводит к образованию проводящих каналов по всему композиту, что улучшает электропроводность. Области

применения композитов металл-наночастицы-полимер включают проводящие клеи, электромагнитное экранирование и печатную электронику[15].

5. Композиты из полимера и сажи: Токопроводящие композиты могут быть изготовлены путем смешивания сажи, высокопроводящей формы углерода, с полимерными матрицами. Электропроводность достигается за счет проводящей сети, которую сажа создает в полимере. Области применения таких композитов включают экранирование электромагнитных помех, рассеивание электростатического электричества и антистатические покрытия.

4. Синтез полиимидных композитов с электрической проводимостью

4.1 Выбор наполнителя для достижения электрической проводимости

Существует ряд элементов, которые необходимо тщательно учитывать при выборе наполнителя для получения электропроводности в полиимидных композитах.

Во-первых, одним из наиболее важных факторов является проводимость наполнителя. Чтобы создать электрические каналы в композите, наполнитель должен обладать высокой проводимостью. Материалы с высокой собственной проводимостью, которые можно использовать в качестве наполнителя, включают углеродные нанотрубки, графен, металлические наночастицы и проводящие полимеры[19].

Во-вторых, большое значение имеет морфология наполнителя. Для облегчения переноса заряда можно создать сеть взаимосвязанных углеродных нанотрубок с высоким отношением длины к диаметру. Благодаря своей двумерной структуре графен обеспечивает огромную площадь поверхности для эффективного переноса заряда. Проводимость композита может быть увеличена, а при правильной морфологии наполнителя могут быть созданы эффективные электрические пути.

Далее важно рассмотреть, как диспергирован наполнитель и как он взаимодействует с полиимидной матрицей. Агломерация наполнителя предотвращается за счет эффективной дисперсии наполнителя в полиимидной матрице, что также гарантирует равномерное распределение. Кроме того, поверхность наполнителя может быть модифицирована для улучшения межфазного взаимодействия и лучшего переноса заряда, что может улучшить совместимость наполнителя с полимерной матрицей. В результате этого улучшается проводимость композита[20]

Следует также учитывать механические и термические характеристики наполнителя. Наполнитель не должен влиять на механическую прочность или

термическую стабильность композита. Условия эксплуатации и температуры обработки, используемые при изготовлении композита, должны быть в состоянии противостоять этому.

Последними практическими факторами являются цена и доступность. Некоторые наполнители могут быть дорогими или их трудно найти в больших количествах. Поэтому выбираются экономически выгодные и легкодоступные наполнители при условии, что они отвечают необходимым стандартам электропроводности[21].

Создание электрических каналов, обеспечение высокой электропроводности и совместимость с полиимидной матрицей являются основными целями при выборе наполнителя для достижения электропроводности в полиимидных композитах.

4.2 Методы введения наполнителя в полимерную матрицу

Полимерная матрица полиимидных композитов может быть наполнена различными способами:

Механическое перемешивание: В этом методе наполнитель и полимерная матрица смешиваются механически. Наполнитель добавляется в полимерную матрицу в виде порошка, частиц или волокон. Интенсивное перемешивание обеспечивает равномерное распределение наполнителя по всей матрице. Для этого можно использовать различные инструменты, включая шаровые мельницы, миксеры и вязкостные экструдеры. Конечным продуктом является композит, в котором наполнитель равномерно распределен по всей матрице. На первом этапе необходимо выбрать подходящий наполнитель в соответствии с желаемыми свойствами композита. Наполнители могут быть выбраны на основе их проводимости, способности действовать в качестве армирования или других желаемых качеств. Они могут быть в виде порошков, частиц или волокон. Далее в зависимости от конкретного используемого полиимида, полимерная матрица, которая обычно представляет собой полиимидную смолу, создается путем ее плавления или растворения в подходящем растворителе. Еще одним этапом подготовки является обеспечение правильной формы и размера наполнителя для смешивания[24].

Растворение и выпаривание: В этом методе наполнитель растворяется в совместимом растворителе, а затем раствор наносится на поверхность полимерной матрицы. После нанесения растворитель испаряется, оставляя наполнитель равномерно распределенным в матрице. Этот метод широко используется для нанесения покрытий или пленок, когда наполнитель может быть нанесен на поверхность с помощью методов покрытия, распыления или погружения.

Наполнитель может быть диспергирован в полимерной матрице контролируемым и последовательным образом с помощью процесса растворения и испарения. Это обеспечивает точное распределение наполнителя, универсальность в отношении толщины покрытия и простоту масштабирования. С помощью этой технологии часто изготавливают тонкие пленки, покрытия или слоистые структуры с улучшенными свойствами для различных применений, включая электронику, датчики и устройства хранения энергии[23].

Импрегнация: Этот метод подразумевает насыщение полимерной матрицей жидкости, содержащей наполнитель. Матрица может быть нанесена на поверхность наполнителя или погружена в жидкость, содержащую наполнитель. Чтобы закрепить наполнитель внутри матрицы, ее либо нагревают, либо подвергают другой процедуре. Для завершения процесса может использоваться вакуумная инфузия, вакуумное прессование или другие методы пропитки.

Использование прекурсоров: В этой процедуре наполнитель в полимерной матрице создается с помощью добавок, которые вступают в реакцию с матрицей. Например, полимерный прекурсор, который помещается в матрицу, может пройти через химические процессы для создания наполнителя в ней. Для формирования наполнителя с помощью этой процедуры обычно требуется дополнительная химическая обработка или термическая активация. Прекурсоры выбираются на основе того, насколько хорошо они работают с полимерной матрицей и насколько хорошо они могут реагировать или превращаться в требуемый наполнитель в матрице. Мономер, олигомер или реактивная добавка могут служить в качестве прекурсора для создания наполнителя в результате химической реакции[27].

Экструзия и компрессионное формование: Эти методы включают прессование или экструзию полимерной матрицы с добавлением наполнителя через экструдер или пресс для создания композита. Наполнитель равномерно распределяется в матрице под воздействием высокого давления и тепла в процессе экструзии или компрессионного формования. Эта технология часто используется для создания пластиковых изделий, листов или стержней в промышленных условиях[30].

4.3 Влияние концентрации наполнителя на электрическую проводимость

Существует несколько определенных факторов связанных с концентрацией наполнителя на электрическую проводимость. Совокупность данных свойств координально может повлиять на итоговый результат проводимости материала.

Первым фактором является эффект перколяции. Электропроводность полимерного композита часто минимальна или отсутствует при низких

концентрациях наполнителя. Порог перколяции - это критическая концентрация, которая достигается по мере увеличения концентрации наполнителя. К этому моменту наполнитель создает непрерывную трехмерную сеть или туннель, который электрически соединяет частицы. В результате электропроводность композита резко возрастает[27].

Концентрация наполнителя может влиять на то, как частицы наполнителя физически взаимодействуют друг с другом. При низкой концентрации частицы наполнителя могут быть разбросаны и практически не взаимодействовать друг с другом. Но при повышении концентрации наполнителя вероятность контакта и взаимодействия частиц также возрастает, что приводит к улучшению электропроводности[13].

Ориентация и дисперсия наполнителя внутри полимерной матрицы также может зависеть от концентрации наполнителя. При низкой концентрации наполнитель может быть неравномерно диспергирован, образуя агрегаты или кластеры. Это может привести к низкой проводимости и недостаточной электрической связности. Однако при повышении концентрации наполнителя становится легче диспергировать и располагать частицы более регулярным образом, что повышает электропроводность.

Тип наполнителя влияет на то, как электропроводность зависит от концентрации. Благодаря своей особой структуре и высокому соотношению сторон, некоторые наполнители, такие как углеродные нанотрубки или графен, демонстрируют высокую электропроводность даже при низкой концентрации. Для значительного улучшения электропроводности может потребоваться более высокое количество других наполнителей, включая наночастицы металлов.

Вероятность взаимодействия наполнителя с наполнителем возрастает с увеличением концентрации наполнителя. Эти взаимодействия могут способствовать развитию проводящих каналов и повышению электропроводности композита.

Важно отметить, что корреляция между концентрацией наполнителя и электропроводностью не обязательно линейна и может меняться в зависимости от таких элементов, как морфология наполнителя, химический состав поверхности и характеристики полимерной матрицы. Чтобы определить точный диапазон концентраций, при котором достигается желаемая электропроводность в данной полимерной композитной системе, часто проводятся экспериментальные исследования и анализ[13].

4.4 Особенности синтеза полиимидных композитов с электрической проводимостью

Электропроводящие полиимидные композиты обладают особыми свойствами, требующими применения особых методов синтеза.

Благодаря превосходной термической стабильности, механической прочности и химической стойкости полиимиды часто используются в качестве матричного материала в этих композитах. Желаемые качества композита и совместимость с выбранным проводящим наполнителем определяют наилучшую полиимидную матрицу для использования. Диапазон рабочих температур предполагаемого применения очень важно учитывать при выборе полиимидной матрицы для композитов с электропроводностью. Чтобы гарантировать стабильность композита при высоких температурах, полиимид должен иметь высокую температуру стеклования (T_g) и температуру термического разложения (T_d). Выбор полиимидной матрицы, которая может соответствовать механическим требованиям готового композита, требует учета факторов, включая необходимую прочность на растяжение, прочность на изгиб и ударопрочность [19].

Для достижения необходимой электропроводности важно правильно выбрать проводящие наполнители. Благодаря отличной электропроводности часто используются наполнители на основе углерода, такие как углеродные нанотрубки, графен или сажа. Также могут использоваться наночастицы металлов на основе серебра или меди. Выбор делается на основе необходимых электрических характеристик, того, насколько хорошо они сочетаются с полиимидной матрицей, и сопутствующих затрат.

Для обеспечения стабильной и надежной электропроводности проводящие наполнители должны быть равномерно распределены в полиимидной матрице. Для обеспечения равномерного распределения наполнителей можно использовать различные процессы диспергирования, включая механическое перемешивание, ультразвук и смешивание расплава. Функционализация поверхности наполнителей также может способствовать повышению их дисперсности.

Электропроводящие полиимидные композиты обычно синтезируются в два этапа. Сначала диангидрид и диамин соединяются для получения полиимидного прекурсора. Для завершения этого этапа могут использоваться различные методы, такие как литье в раствор, полимеризация *in situ* или полимеризация в расплаве. Во-вторых, либо во время синтеза прекурсора полиимиды, либо с помощью методов последующей обработки в прекурсор вводят проводящие наполнители.

Процедуры последующей обработки, включая отверждение, отжиг или горячее прессование, часто используются для улучшения межфазной адгезии между полиимидной матрицей и проводящими наполнителями, что приводит к

улучшению электропроводности. Эти процедуры помогают создать плотную проводящую сеть внутри композита, что улучшает его электрические характеристики.

Электрические и физические характеристики синтезированных полиимидных композитов оцениваются с помощью широкого спектра методов определения характеристик, включая измерения электропроводности, сканирующую электронную микроскопию, просвечивающую электронную микроскопию и термический анализ. Для достижения необходимой электропроводности важно оптимизировать параметры синтеза, включая концентрацию наполнителя, условия обработки и процедуры последующей обработки[19].

Полиимидная матрица, выбор и дисперсия проводящих наполнителей, правильные процедуры синтеза, процедуры последующей обработки и детальная характеристика - все это необходимо для синтеза полиимидных композитов с электропроводностью.

5.Практическая часть

5.1 Материалы

Материалы: ТГФ(Тетрагидрофуран), этанол, метанол , ацетон,п ерхлорат лития,пропиленкарбонат(Aldrich), степени чистоты 99 %, воды не менее 0,005 %, использовали без дополнительной очистки.

5.2Выбор методики синтеза кремний содержащего полимера

200 мл раствора 2,5 мас. % ПЭГ-Si поместили в ТГФ внутри трехгорлой колбы 250мл. Колба снабжена мешалкой, обратным холодильником и также капельной воронкой при температуре 40С и атмосфере азота. Далее, при перемешивании в реактор покапельно добавлялось необходимое количество ТЭОС(тетраэтоксисилан) и МПТС(3-меркаптопропил триметоксисилан, триметоксипропилсилан). Синтез был произведен в течении 30 минут. По истечению определенного времени было замечено что раствор изменялся в цвете с прозрачного до молочного. По завершению было необходимо произвести охлаждение раствора до комнатной температуры. Путем высаживания было произведено выделение раствора сополимера в метанол. По окончанию процесса высаживания, полученный полимер выделяется в виде белого осадка, путем просушки при температуре 60 °С выделяется сухой остаток. Ниже приведен рисунок полного реактора используемого в процессе(Рисунок 1)

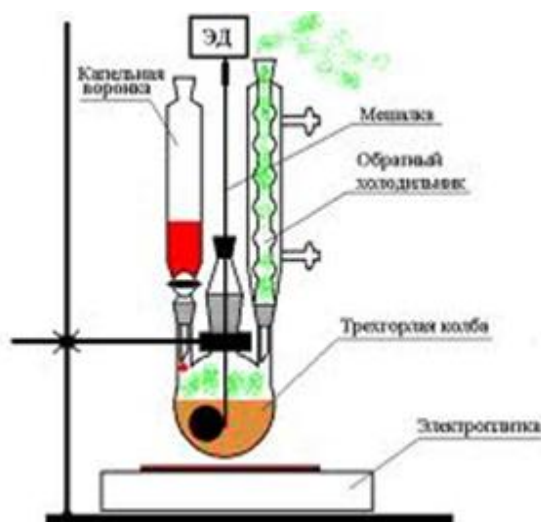


Рисунок 1. Реактор синтеза сополимеров

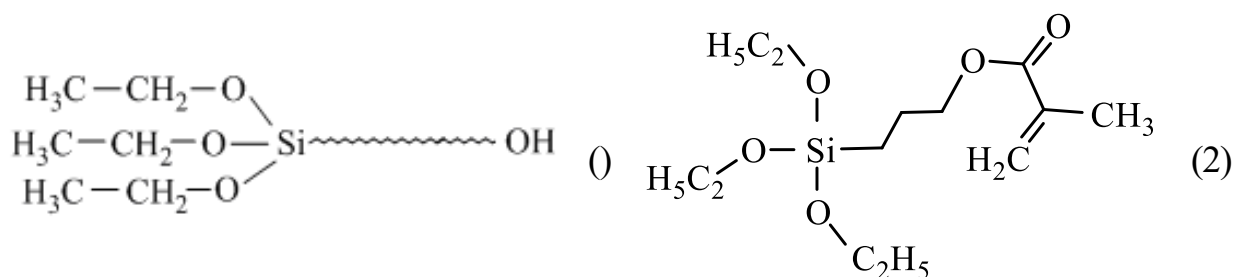


Рисунок 2. Структурные формулы материалов ПЭГ-Si(1), ТЭОС(2)
МПТС(3)

В дальнейшем была произведена очистка продукта путем промывки раствора ацетоном, спиртом и дистиллированной водой в 5 кратном объеме. Также, было необходимо провести вакуумную фильтрацию раствора на воронке Бюхнера с дальнейшей сушкой при температуре 90°C (24 часа). Данный процесс проводился для очистки продукта от непрореагировавших мономеров и олигомеров. Количество ПЭГ-Si, добавленного в реакцию с 50% содержанием кремния, варьировалось от 20 до 79 массовых процентов, МПТС - от 19 до 75 массовых процентов, а ТЭОС - от 5 до 31 массового процента.

При выливании раствора сополимера в смеси растворителей (вода и спирт 55 и 45 весовых процентов соответственно) на стеклянную подложку с последующим испарением растворителя на воздухе при температуре 60-80 °C в течение 24 ч были получены твердые тонкие пленки на основе полученных сополимеров с требуемыми характеристиками.

Количество вводимого в реакцию ПЭГ-Si с содержанием кремния 50 % варьировали в интервале 20–79 мас. %, МПТС – 19 –75 мас. %, ТЭОС – 5–31 мас. %.

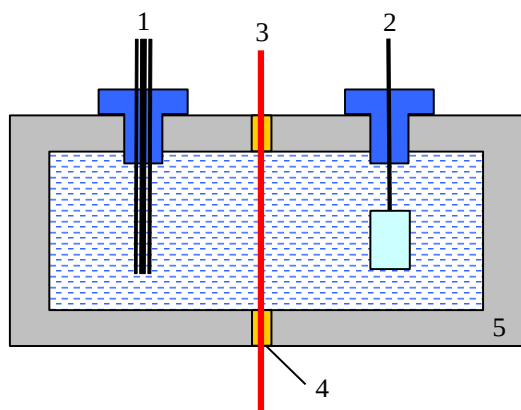
Твердые тонкие пленки на основе полученных сополимеров с необходимыми характеристиками получают путем полива раствора сополимера в смеси растворителей вода и спирт (55 и 45 мас. % соответственно) на стеклянную подложку с последующим испарением растворителя в воздушной среде при температуре 60–80 °C в течение 24 ч.

5.3 Исследование полученных полимеров

Спектры ЯМР сополимеров регистрировали на ЯМР-спектрометре Varian 1800 ГГц немецкого производства. Для регистрации ИК-Фурье спектров сополимеров использовался ИК-Фурье спектрометр " Nicolet FTIR-600" производства Thermo Electron Corporation, США. С помощью цифрового мультиметра с двумя дисплеями GDM-8245 было измерено сопротивление мембраны. Затем проводимость мембраны была оценена с помощью значения объемного сопротивления ($R = 3 \text{ МОм}$) и толщины полимерной мембраны (0,15 мм).

Измерения проводились в специальной ячейке для определения электропроводности полимерных мембран с ионной проводимостью лития, которые могут использоваться в качестве полимерных электролитов в литий-ионных батареях (рис. 3). Полимерная мембрана была помещена между двумя тефлоновыми уплотнениями в ячейку электропроводности, состоящую из двух тефлоновых камер. Электроды были размещены, и электролит был залит в рабочие пространства двух камер.

Для определения электропроводности полимерных мембран с проводимостью по ионам лития, которые могут быть использованы в качестве полимерных электролитов в литий-ионных аккумуляторах, измерения проведены в специальной ячейке (рисунок 2). Ячейка для определения электропроводности состояла из двух тефлоновых камер, между которыми помещалась полимерная мембрана, зажата между двумя тефлоновыми уплотнителями. В рабочее пространство обеих камер заливался электролит и помещались электроды.



1, 2 – рабочие электроды, 3 – полимерная мембрана, 4 – тефлоновые уплотнители, 5 – тефлоновый корпус ячейки

Рисунок 3. Ячейка для измерения электропроводимости.

Методы измерения механических и физических характеристик:

На разрывной машине Com-Ten Testing Equipment (США) образцы стандартных размеров использовались для оценки прочности пленок на разрыв (σ_b) и относительного удлинения (ϵ_r).

На настольном оборудовании для испытаний на растяжение Autograph AGS фирмы Shimadzu, Япония (рис. 4), с погрешностью 0,5% и диапазоном скоростей от 2 до 500 мм/мин, проводили испытания на прочность образцов пленки (контрольного, с отверстием и с трещиной).

Для определения значений фазового угла, нагрузки и амплитуды деформации проводилась оценка физико-механических и диэлектрических свойств полимерных материалов с помощью исследовательского аппарата Brookfield DMA Q800, США (рис. 4). По этим значениям далее определялись фундаментальные свойства материала, такие как модуль упругости и механические потери, тангенс угла механических потерь и тангенс угла диэлектрических потерь.

С помощью низковакуумного сканирующего электронного микроскопа с термоэмиссионным катодом (LaB6) JSM-6610LV фирмы JOEL были определены структура, состав и элементный состав пленок (рис. 4).



Рисунок 4. JSM-6610LV фирмы “JOEL” Растровый низковакуумный электронный микроскоп с термоэмиссионным катодом

Прибор оснащен детектором вторичных электронов Эверхарта-Торнли, системой энергодисперсионного (ED) микроанализа, системой волнового дисперсионного микроанализа, системой анализа дифракции обратно рассеянных электронов, детектором отраженных электронов и инструментами для подготовки образцов.

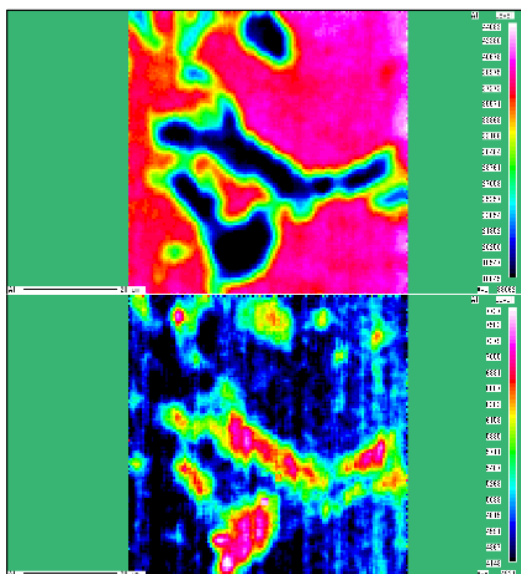


Рисунок 5 – JSM-6610LV фирмы “JOEL” содержания алюминия методом локального картографирования

Это предоставляет возможность количественного элементного анализа, определить локальный элементный и фазовый состав, проанализировать структуры локальных участков поверхности и определить их фазовый состав, как показано на рисунке 5.

6.Результаты и анализ

Количество ПЭГС, добавленного в реакцию, было от 20 до 79 весовых процентов, МПТС - от 19 до 75 весовых процентов, а ТЭОС - от 5 до 31 весового процента. Всего было получено 13 сополимеров с разными соотношениями мономеров. Содержание кремния на единицу полимера уменьшается по мере увеличения содержания ПЭГС. В таблице 1 представлены основные результаты.

Для идентификации полученных сополимеров были использованы ЯМР и ИК-Фурье спектроскопия. На основе спектров ЯМР²⁹Si были проверены и рассчитаны состав и структура звеньев сополимеров (рис. 7).

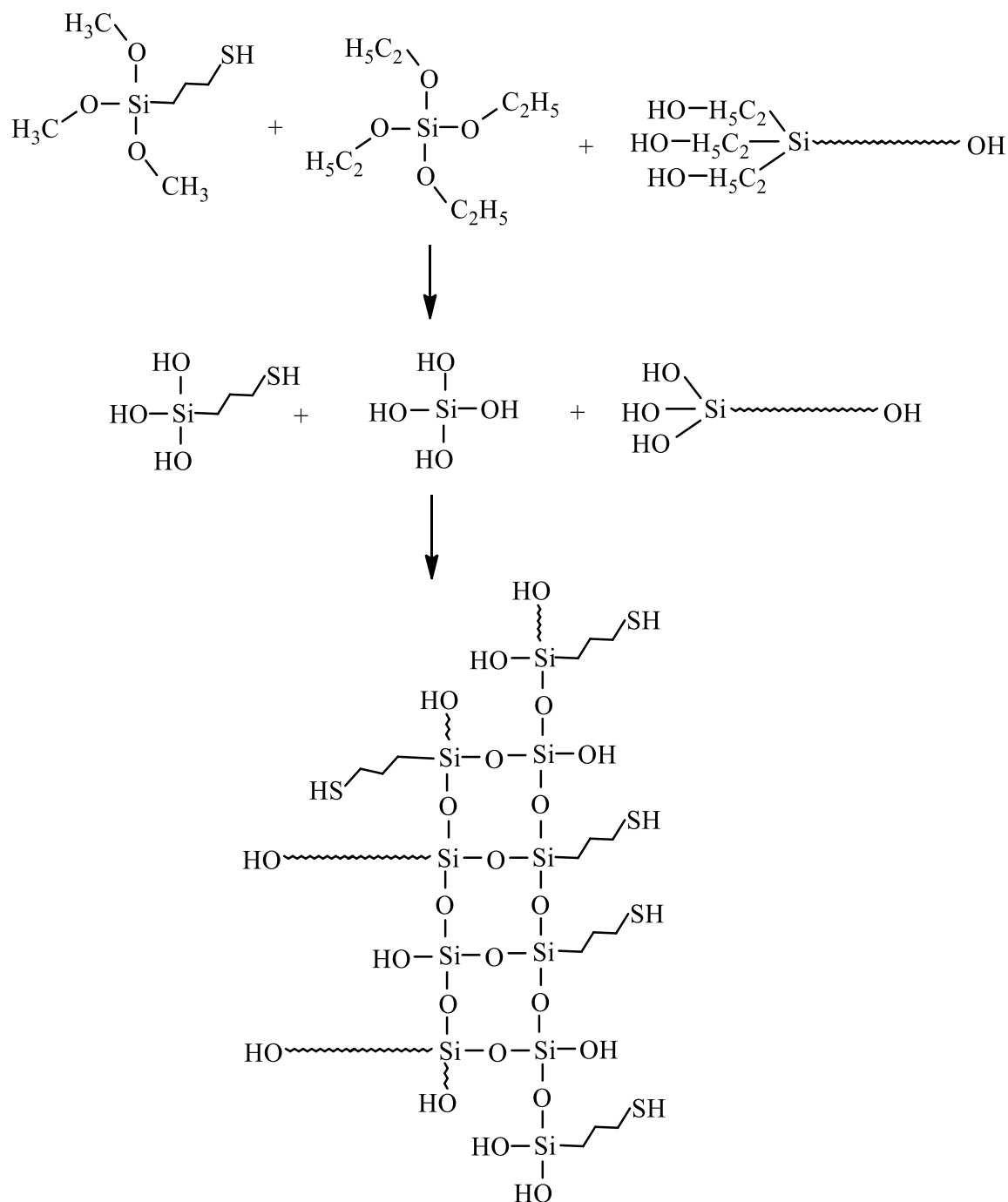


Рисунок 6 – Схема синтеза кремний-содержащего сополимера на основе различных сочетаний мономеров – 3-меркаптопропил триметоксисилана, тетраэтоксисилана и полиэтиленгликоль силоксана молекулярной массы 1000

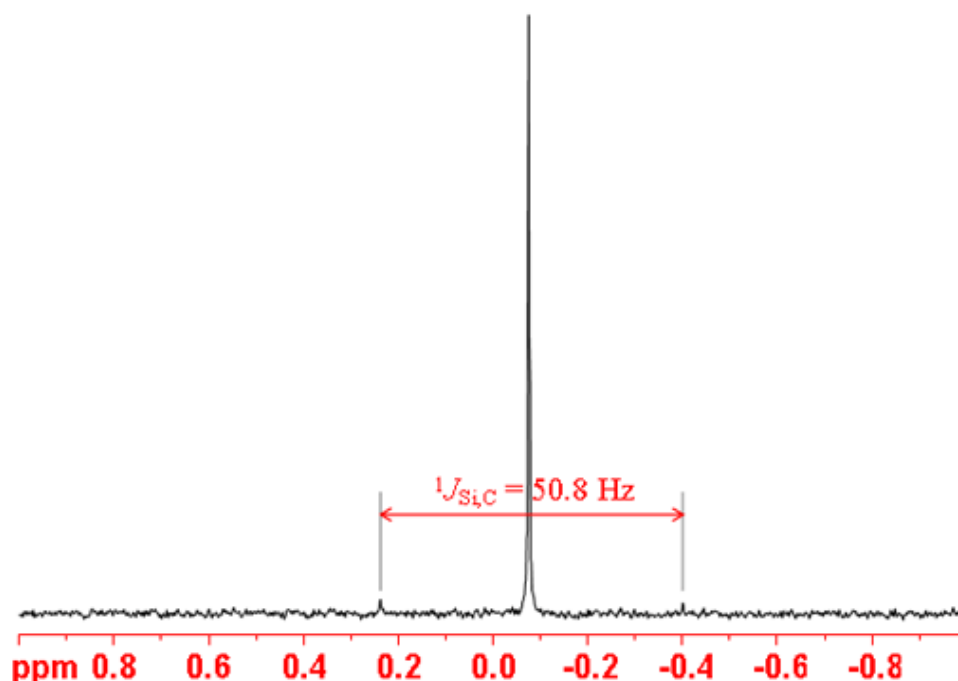


Рисунок 7 – ЯМР²⁹Si спектры сополимера состава ПЭГС-49,5

На рисунке 8 представлены ИК-Фурье спектры сополимера ПЭГС -49.5, а также сомономеров Si-ПЭГ и ТЭОС, входящих в состав сополимера.

Таблица 1 – Выход сополимеров и их состав по кремнию

Исходное соотношение ПЭГС:ТЭОС:МПТС, мас.% (мольное соотношение)	Теоретический выход сополимера, г	Практический выход сополимера, мас. %	Содержание Si, мас. %
62,5:13:24,5 (1:1:2)	19,7	51,1	1,0
78,8:10,9:10,3 (1,5:1:1)	20,4	49,2	1,5
51,1:12,8:36,1 (1:1,2:3,6)	22,1	45,1	3,0
49,8:20,8:29,4 (1:2:3)	24,7	39,8	6,0
49,5:31:19,5 (1:3:2)	27,3	36,5	9,0

Информация, полученная с помощью FTIR-спектров (рис. 9), подтверждает реакцию поликонденсации и получение сополимеров разного состава. В результате их реакции с силаном ПЭГС в процессе сополимеризации проявляется удаление полосы TEOS в зоне валентных колебаний гидроксильных групп конечного сополимера при 3400 см⁻¹ (рис. 8, а и б). Кроме того, наличие в конечном сополимере полос валентных колебаний карбоксильных групп при 1700 см⁻¹ и силановых оксидных групп при 1150 см⁻¹ (рис. 8, в и г) подтверждает реакцию Si-ПЭГ с ТЭОС.

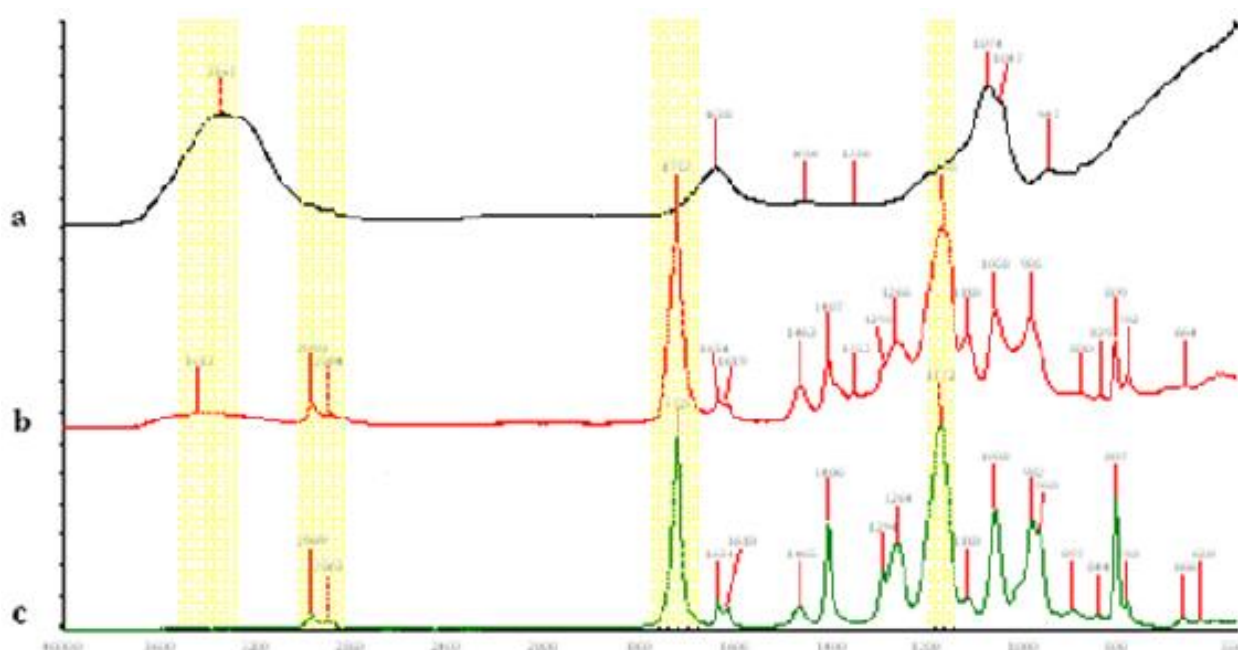


Рисунок 9 –ИК-Фурье спектры исходных соединений и сополимера с исходным содержанием ПЭГС 49,5 мас.%

a – ТЭОС, b – ПЭГС + ТЭОС, c – ПЭГС

Для сополимеров других составов аналогичные результаты с различной интенсивностью валентных колебаний в указанных местах подтверждают создание новых сополимеров.

ИК-спектроскопический анализ образцов изготовленных сополимеров с ТЭОС и без него выявил четкую информацию о влиянии этого мономера на молекулярную массу получаемых сополимеров. ИК-спектры, представленные ниже (рис. 9), показывают, что интенсивность полосы, отвечающей за колебания карбонильных групп, возрастает с увеличением количества ТЭОС. Это говорит о том, что с увеличением молекулярного веса полимера увеличивается и их количество.

Полученные сополимеры представляют собой белое, гелеобразное вещество, которое необходимо исключить из готового продукта при последующем изготовлении твердых пленок, поскольку они содержат непрореагировавшие мономеры и неполимеризованные олигомеры. Для достижения необходимого состава сополимера была проведена работа по созданию процесса очистки получаемых в результате продуктов синтеза. Процесс удаления непрореагировавших мономеров и неполимеризованных олигомеров заключался в последовательной промывке раствора сополимера 5-кратным объемом ацетона, спирта и дистиллированной воды с последующей вакуумной фильтрацией раствора на воронке Бюхнера и сушкой при 90 °С в течение 24 часов.

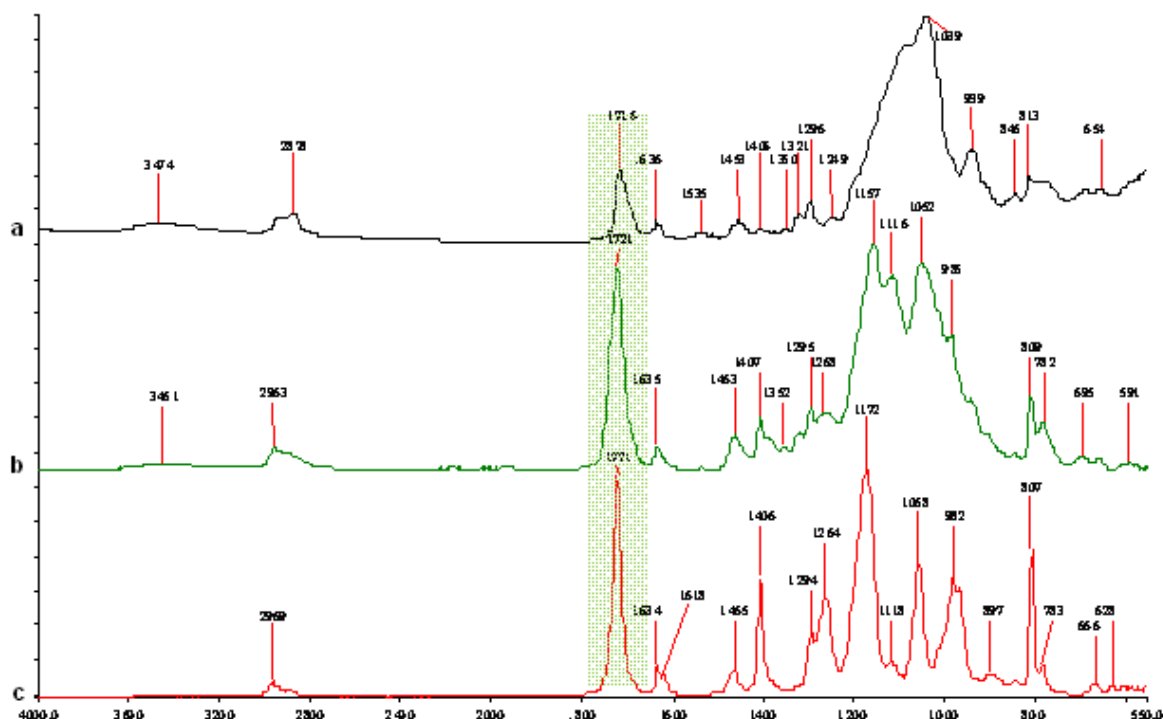


Рисунок 10 – ИК-спектры кремний-содержащего сополимера в присутствии (b,c) и в отсутствии (a) ТЭОС

Полимерные покрытия создавались на основе полученных сополимеров после очистки путем выливания раствора сополимера в ТГФ на стеклянную подложку и выпаривания растворителя на воздухе при температуре 60 оС.

Оптимальный способ синтеза сополимеров был выбран для того, чтобы на основе полученных сополимеров получить твердые пленки с требуемыми свойствами. Было продемонстрировано, что твердые пленки могут быть сформированы путем выливания раствора сополимера в смеси водно-спиртового растворителя (55 и 45 мас.%, соответственно) на стеклянную подложку и последующего испарения растворителя на воздухе при температуре 60-80 оС в течение 24 часов. В результате получают пористые пленки. Было обнаружено, что увеличение содержания компонента Si-PEG в сополимерной композиции увеличивает пористость.

6.2 Физико-механическое исследование полимерных мембран на основе полученных кремнийсодержащих сополимеров

Разработанная техника позволила создать пленки из синтезированных сополимеров. Соотношение сомономеров (включая прошлогодние) влияет на пленкообразующие свойства и физико-механические свойства. Пленка на основе

сополимеров, полученная при большем содержании ПЭГС, демонстрирует лучшие пленкообразующие свойства. Результаты физико-механического исследования показали, что прочность пленки колеблется от 57 до 73 МПа и удлинение составляет 35-55 процентов. Эти данные указывают на то, что пленки, предназначенные для использования в химических источниках тока, могут быть приемлемы. Кроме того, для определения наиболее подходящего материала с точки зрения физико-механических свойств и электропроводности по катиону лития были проведены предварительные измерения электропроводности полученных пленок в водном растворе перхлората лития концентрацией 1 М. Таблица 2 представляет некоторые из полученных данных. Соотношение мономеров ПЭГС:ТЭОС:МПТС=49,5:31:19,5, как показано в таблице 5. Пленка имеет электропроводность по катионам лития $4,51 \cdot 10^{-4}$ см/см при допустимых физико-механических характеристиках для этого типа материалов.

Таблица 2 – Свойства различных пленок на основе кремний-содержащих сополимеров

Исходное соотношение ПЭГС:ТЭОС:МПТС, мас. %	η , 2 % раствор в ТГФ, Па·с	Прочность на разрыв δ_{pz} , МПа	Удлинение ϵ_{pz} , %	Электропроводность χ , См/см
31:7,75:61,25	14,5	65	46	$2,49 \cdot 10^{-5}$
37:9,25:53,75	15,8	62	42	$2,68 \cdot 10^{-5}$
21:5,25:73,75	12,6	71	55	$1,19 \cdot 10^{-5}$
25:6,25:68,75	13,5	71	48	$2,11 \cdot 10^{-5}$
49,5:31:19,5	13,1	69	48	$4,51 \cdot 10^{-4}$

6.3. Электрические характеристики пленок и проницаемость лития по ионам

С целью получения новых данных по электрическим свойствам и проницаемости по иону лития было использовано стандартная электролитическую ячейку, представленную в экспериментальной части, чтобы изучить полученные полимерные мембраны или пленки, которые были созданы из кремний-содержащих сополимеров, которые были разработаны.

Как показано на рисунке 11, в кислых электролитных средах образцы демонстрируют хорошие характеристики по току, причем токи увеличиваются с увеличением концентрации соли лития. Минимальное напряжение в ячейке составляет 0,05–0,10 В, что позволяет достичь максимальных вольт-амперных характеристик.

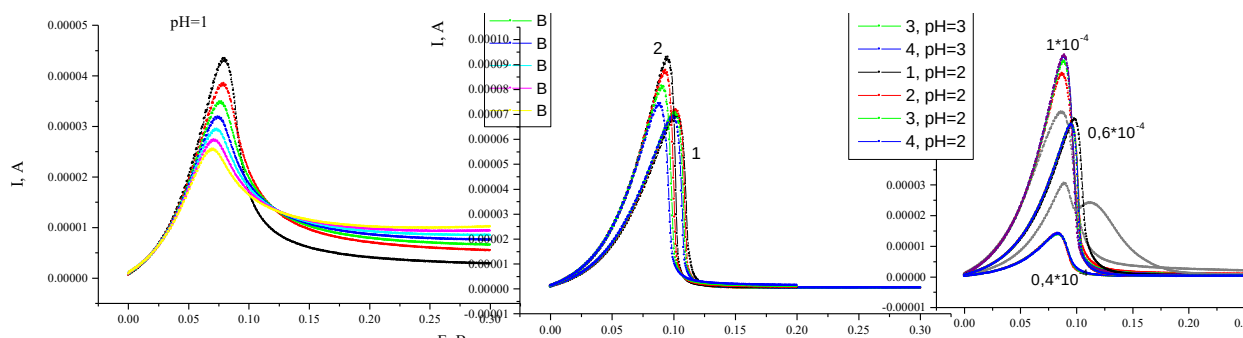


Рисунок 11 – В кислых электролитных средах с рН 1, 2 и 3 вольтамперные характеристики полиэлектролитных мембран демонстрируются концентрациями соли перхлората лития $0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9$ и $1,0 \times 10^{-4}$ г/г полимера соответственно.

В кислых средах композиты демонстрируют наиболее высокие вольтамперные характеристики. В первую очередь это связано с полной диссоциацией соли перхлората лития в кислых средах, в отличие от неполной диссоциации в нейтральных и щелочных средах. Таким образом, при рН=1 (левый рисунок) исходная концентрация соли практически не влияет на ионную электропроводность. Однако при рН=2 (центральный рисунок) влияние исходной концентрации соли несколько более заметно. Основная концентрация соли в полиэлектролитной мембране значительно влияет на вольтамперные характеристики при рН=3 (правый рисунок). Так, при исходной концентрации соли $0,4 \times 10^{-4}$ г/г полимера величина тока в диапазоне от 0,05 до 0,10 В уменьшается более чем в три раза по сравнению с образцом с исходной концентрацией соли $1,0 \times 10^{-4}$ г/г полимера. При более высоких рН это различие становится еще более заметным. Однако абсолютное значение тока в системе также уменьшается, что связано с тем, что степень диссоциации соли уменьшается вместе со снижением кислотности в системе. Таким образом, значение рН равное 2 является наиболее подходящим показателем кислотности электролита для эффективного преобразования напряжения.

Максимальные преобразования тока наблюдаются при напряжениях в диапазоне от 0,05 до 0,10 В. Концентрация ионов лития и степень кислотности электролита в меньшей степени влияют на это. Ранее мы обнаружили, что мембранная диэлектрическая проницаемость демонстрирует бета-скачок в диапазоне напряжения от 0,05 до 0,10 В. Из этого следует, что подобный эффект связан с природой самой силико-органической мембраны.

Таблица 3 – Элементный состав полиэлектролитных мембран с различной концентрацией перхлората лития

Элементный состав	C	O	N	Si	Li	Итог
Образец с содержанием соли лития 0,4 г/г	68.37	27.46	0.46	0.94	2.78	100.00
Образец с содержанием соли лития 0,6 г/г	67.75	27.99	0.32	0.94	3.01	100.00
Образец с содержанием соли лития 1,0 г/г	66.86	27.74	0.38	0.92	4.11	100.00
Образец с содержанием соли лития 1,0 г/г после эксплуатации в электролитной ячейке	67.66	28.06	0.38	0.93	2.97	100.00

Результаты элементного анализа образцов были изучены на растровом низковакуумном электронном микроскопе с термоэмиссионным катодом (LaB6) JSM-6610LV фирмы JOEL, как показано выше в таблице 4. Было проведено исследование составов на основные атомы с целью получения понимания структуры и состава образцов, а также результатов кинетики эксплуатации изделия. Это исследование включало оценку содержания лития в образцах. При синтезе образца количество элементного лития увеличивается с 2,8 вес% при концентрации 0,4 г/г полимера до 4,1 вес% при концентрации 1,0 г/г полимера. Это демонстрирует рост исходной концентрации перхлората лития.

После 100 часов использования в качестве электролитной мембраны микроанализ состава образца показал, что концентрация лития снизилась с 4,1 вес% до 3,0 вес% (нижняя строчка таблицы 2). Средняя концентрация соли лития составляет 3,0 вес% или примерно 0,6 г/г полимера, учитывая, что ранее указанные данные вольтамперных характеристик не изменялись в зависимости от исходного содержания соли лития при низких значениях pH.

Как показано на рисунке 12, растровая низковакуумная электронная микроскопия с термоэмиссионным катодом (LaB6) JSM-6610LV фирмы «JOEL» распределяет соли лития равномерно по объему и площади образцов.

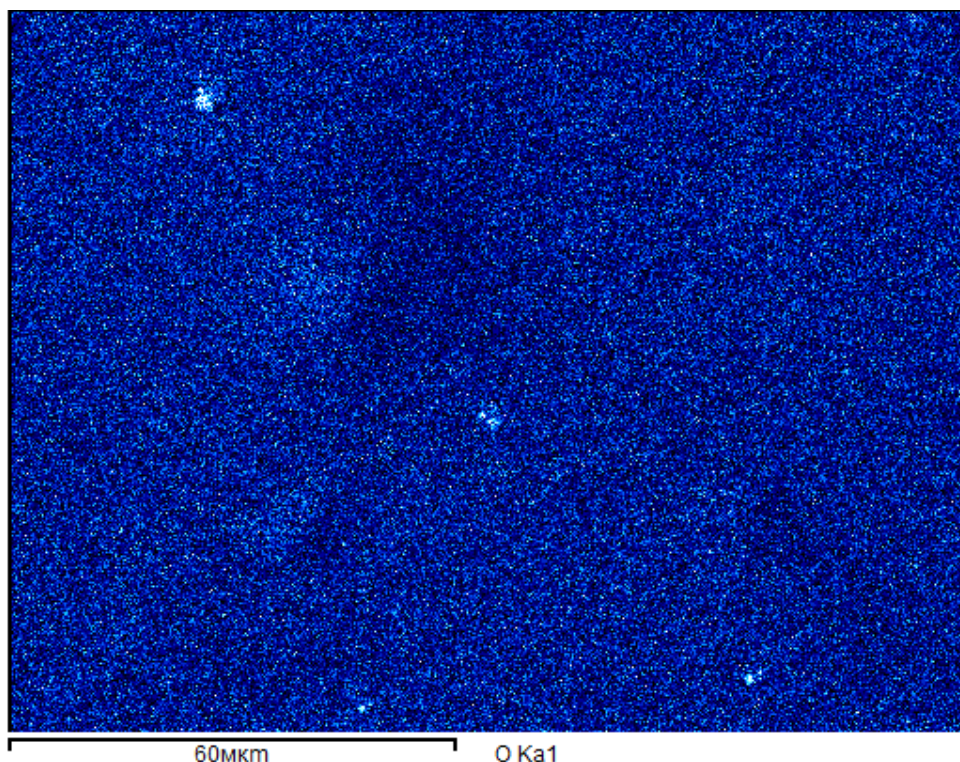


Рисунок 12 – Распределение атома лития на поверхности пленки, полученные на растровом низковакуумном электронном микроскопе с термоэмиссионным катодом (LaB6) JSM-6610LV фирмы “JOEL” отражено в виде светлых точек на синем фоне.

Таким образом, было обнаружено, что оптимальный состав электролитной мембраны включает около 3,0 вес% ионов лития или 0,6 г соли перхлората лития на 1 г сухой полимерной основы. В кислом электролите насыщенном перхлоратом лития при pH примерно 2,0 полимерная мембрана работает лучше всего.

7. Заключение

Был впервые разработан метод синтеза сополимеров на основе тетраэтоксисилана, 3-меркаптопропил триметоксисилана и ПЭГС молекулярной массы 1000, содержащий 50% кремния, в растворе тетрагидрофурана. Для этого использовалась разная комбинация исходных соединений для определения оптимального состава полимера по соотношению сомономерных звеньев. Чтобы получить необходимые составы, полученные сополимеры очищались путем последовательной промывки раствора сополимера в пятикратном количестве ацетона, спирта и дистиллированной воды. Затем раствор вакуумировали в воронке Бохнера и сушили в течение 24 часов при температуре 90 °С.

Сополимеры, которые были получены, были изучены физико-химическим методом. Данные ИК-Фурье спектров подтверждают образование различных сополимеров и протекание реакции поликонденсации. Результаты инфракрасного спектроскопического исследования показали, что количество ТЭОС увеличивает

молекулярную массу сополимера. Метод ЯМР²⁹Si подтвердил состав и структуру звеньев сополимеров по кремнию, что соответствует заявленному стехиометрическому составу кремний-содержащих мономеров.

Впервые отработан метод производства твердых пленок, состоящих из синтезированных сополимеров. Показано, что раствор сополимера, состоящий из смеси растворителей вода и спирт в соотношении 55 и 45 мас. %, создает твердые пленки.

Полученные пленки изучены с помощью различных физико-механических инструментов. Исследуемые свойства пленки показали, что для материалов, используемых в исследованиях по созданию полимерных электролитов для химических источников тока, допустимые значения. В результате проведенных исследований были определены наиболее подходящие условия для производства серии кремний-содержащих полимеров со сродством к ионам лития. В качестве оптимального состава выбран сополимер со следующим составом сомономеров:

- тетраэтоксисилана - 31%,
- 3-меркаптопропил триметоксисилана - 19.5 %
- ПЭГС – 1000 - 49.5%

Данный состав выбран так как он показал максимальную ионную проводимость, равную $4,51 \cdot 10^{-4}$ См/см²

Список литературы

1. Aravindan V., Vickraman P., Sivashanmugam A., Thirunakaran R., Gopukumar S. LiFAP-based PVdF–HFP microporous membranes by phase-inversion technique with Li/LiFePO₄ cell // *Applied Physics. A.* – 2009. – Vol. 97, Issue 4. – P. 811-819.
2. Сыромятников В.Г., Паскаль Л.П., Машкин О.А. Полимерные электролиты для литиевых химических источников тока // *Успехи химии.* – 1995. – Т.64, вып. 3. – С. 265-274.
3. Скундин А.М., Ефимов О.Н., Ярмоленко О.В. Современное состояние и перспективы развития исследований литиевых аккумуляторов // *Успехи химии.* – 2002. – Т. 71, № 4. – С. 378-398.
4. Ярмоленко О.В., Ефимов О.Н., Котова А.В., Матвеева И.А. Новые пластифицированные электролиты на основе олигоуретанметакрилата и монометакрилат полипропиленгликоля // *Электрохимия.* – 2003. – Т. 398, № 5. – С. 571-577.
5. Артемов А.В., Ярош Е.В. Твердые полимерные пленочные электролиты для Li-содержащих химических источников тока // www.textileclub.ru/index.php?option=articles&task=viewarticle&artid=6&Itemid=3. Дата посещения 22.10.14.
6. Хатмулина К.Г. Новые полимерные электролиты и катодные материалы на их основе для литий-полимерных источников тока: автореф. диссер. ... канд. хим. наук. – Черниголова, 2010. – 21 с.
7. Ярославцева Т.В. Твердые полимерные электролиты для литиевых электрохимических систем: транспортные свойства и устойчивость к материалу анода: диссер. ... канд. хим. наук. – Екатеринбург, 2006. – 161 с.
8. Ярмоленко О.В. Новые полимерные электролиты, модифицированные краун-эфирами, для литиевых источников тока: диссер. ... докт. хим. наук. – Москва, 2012. – 353 с.
9. Jiang, Y., & Woortman, A. J. (2017). Synthesis and characterization of thermally responsive and biodegradable poly (ethylene glycol)-poly (lactic-co-glycolic acid)-poly (ethylene glycol) triblock copolymers. *European Polymer Journal*, 88, 271-280.
- 10.6Garlotta, D. (2001). A literature review of poly(lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9(2), 63-84.
- 11.7Xu, S., Hu, X., Zhang, J., & Zhong, G. (2019). Biodegradable polymer materials with stimuli-responsive degradation. *Polymer Chemistry*, 10(25), 3426-3441.
- 12.8Yang, X., & Li, X. (2018). Stimuli-responsive biodegradable polymeric materials: A promising approach for biomedical applications. *European Polymer Journal*, 100, 11-27.
- Gao, Y., Liu, Y., Liu, X., & Ding, F. (2018). Biodegradable and stimulus-responsive polymeric materials. *Materials Chemistry Frontiers*, 2(11), 1978-1994.

13. Matsumura, S., & Minami, H. (2017). Biodegradable and biocompatible stimuli-responsive polymers for biomedical applications. *Molecules*, 22(8), 1366.
14. Hyosung Choi, Junghoon Lee, Wonho Lee, Seo-Jin Ko, Renqiang Yang, JeongChul Lee, Han Young Woo, Changduk Yang, Jin Young Kim "Acid-functionalized fullerenes used as interfacial layer materials in inverted polymer solar cells" *Org. Electron.* 14, (2013) 3138-3145.
15. Liaw DJ, Wang KL, Huang YC, Lee KR, Lai JY, Ha CS. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications. *Prog Polym Sci* a. 2012;37:907–74.
17. Hasegawa M, Horie K. Photophysics, photochemistry, and optical properties of polyimides. *Prog Polym Sci* 2001;26:259–335.
18. Ding M. Isomeric polyimides. *Prog Polym Sci* 2007;32:623–68.
19. Ding Y, Hou H, Zhao Y, Zhu Z, Fong H. Electrospun polyimide nanofibers and their applications. *Prog Polym Sci* 2016;61:67–103.
20. Fang Q, Zhuang Z, Gu S, Kaspar RB, Zheng J, Wang J, et al. Designed synthesis of large-pore crystalline polyimide covalent organic frameworks. *Nat Commun* 2014;5:4503.
21. Fu MC, Higashihara T, Ueda M. Recent progress in thermally stable and photosensitive polymers. *Polym J* 2017;50:57–76.
22. Hasegawa M. Development of solution-processable, optically transparent polyimides with ultra-low linear coefficients of thermal expansion. *Polymers* 2017;9:520.
23. Jiang LY, Wang Y, Chung TS, Qiao XY, Lai JY. Polyimides membranes for pervaporation and biofuels separation. *Prog Polym Sci* 2009;34:1135–60.
24. [9] Lee LTC, Pearce EM, Hirsch SS. Novel aliphatic polymers containing imide ring. I. Polyspiroimide based on methanetetraacetic acid. *J Polym Sci Part A1 Polym Chem* 1971;9:3169–74.
25. Nakanishi F, Hasegawa M, Takahashi H. Aliphatic poly(amido acids) and polyimides with cyclobutane ring in the main chain. *Polymer* 1973;14:440–4.
26. de Abajo J, Gabarda JP, Fontán J. Aliphatic-aromatic polyamide-imides. *Angew Makromol Chem* 1978;71:143–55.
 - a. Matsumoto T. Synthesis of fully alicyclic polyimides from 2,5(6)-bis(aminomethyl)bicyclo[2.2.1]heptane. *J Photopolym Sci Technol* 2001;14:695–700.
27. Matsumoto T. Colorless full-alicyclic polyimides with low dielectric constant. *J Photopolym Sci Technol* 2001;14:725–30.

ОТЗЫВ

НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ

ДИССЕРТАЦИОННАЯ РАБОТА

Қиықбай Әмірсана Бекмұхаметұлы

7M07110- Химические процессы и производство химических материалов

Тема: Полимерные композиты на основе полиимидов с электрической проводимостью

Тема диссертационной работы «Полимерные композиты на основе полиимидов с электрической проводимостью» достаточно актуальна, потому что она помогает решить одну из серьезных проблем получения электрон и ионпроводимых полимерных материалов обладающих физико-механическими характеристиками полимерных изделий, таких как гибкость, растяжимость, кручение, изгиб.

Диссертационная работа логически структурирована, между всеми частями существует взаимосвязь. Поставленные задачи решены, цели достигнуты, тема освещена полностью.

Соискатель продемонстрировали исследовательские навыки и научные компетенции по синтезу, анализу и практическому применению новых полимерных материалов для оценки их электрических свойств.

В работе целиком решены следующие задачи и продемонстрировано умение и следующие навыки: литературно-библиографическое обозрение научной проблемы, определение синтетических путей получения новых полимеров и их практическая реализация, исследовательско-корреляционная связь между химическим составом сополимеров и их физико-механическими свойствами, анализ подбора материалов для придания новых полимерным изделиям электрических свойств, исследование электрических характеристик полимерных композитов и их научная взаимосвязь с оптимизацией синтетических подходов.

В целом работа соответствует всем необходимым стандартам, заслуживает оценки «отлично», рекомендуется к защите. А ее автор, Қиықбай Әмірсана Бекмұхаметұлы заслуживают присвоения квалификации магистр по образовательной программе «Химические процессы и производство химических материалов».

Научный руководитель

Профессор кафедры, доктор хим. наук
(должность, уч. степень, звание) (подпись)

« 11 » _____ июнь _____ 2023 г.



Искаков Р.М.

РЕЦЕНЗИЯ

на магистерскую диссертацию
(наименование вида работы)

Киыкбай Әмірсана Бекмұхаметұлы
(Ф.И.О. обучающегося)

7M07110 – «Химические процессы и производство химических материалов»
(шифр и наименование специальности)

На тему: Полимерные композиты на основе полиимидов с электрической проводимостью

Выполнено:

- а) графическая часть на _____ листах
б) пояснительная записка на _____ страницах

ЗАМЕЧАНИЯ К РАБОТЕ

Рецензия на магистерскую диссертацию на тему "Полимерные композиты на основе полиимидов с электрической проводимостью"

В представленной магистерской диссертации автор исследует полимерные композиты, основанные на полиимидах с добавлением веществ, обладающих электрической проводимостью. Тема исследования является актуальной, так как полимерные композиты с электрической проводимостью имеют широкий спектр потенциальных применений в различных областях, включая электронику, энергетику и сенсорiku.

Автор проводит обзор литературы, анализирует различные методы получения полимерных композитов с электрической проводимостью и исследует их структурные, механические и электрические свойства. В работе также рассматривается влияние добавок на проводимость композитов и оптимальные пропорции компонентов для достижения желаемых характеристик.

Методология исследования, представленная автором, является вполне достоверной и хорошо структурированной. Автор аккуратно описывает каждый этап эксперимента, включая выбор материалов, способы их синтеза, характеризуя полученные образцы при помощи соответствующих аналитических методов. Достигнутые результаты надежно демонстрируют эффективность предложенного подхода.

Кроме того, стоит обратить внимание на раздел посвященный возможным областям применения разработанных полимерных композитов. Для полноты картины, автор мог бы представить более широкий обзор потенциальных приложений, их перспективы и ограничения, чтобы продемонстрировать практическую значимость своего исследования.

В целом, представленная магистерская диссертация посвящена актуальной и интересной теме и содержит ценные научные результаты. Работа отличается четкой структурой, систематичным подходом и достоверными результатами. Однако, некоторые аспекты требуют дополнительного уточнения и развития. В дальнейшем, рекомендуется проведение дополнительных исследований для расширения области применения полимерных композитов и более глубокого анализа их свойств.

Оценка работы

Диссертационная работа на тему «Полимерные композиты на основе полиимидов с электрической проводимостью» оцениваю на отлично, и считаю, что Әмірсана Киыкбай

НЕКОММЕРЧЕСКОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ имени К.И.САТПАЕВА»

Бекмұхаметұлы заслуживает квалификации магистра по образовательной программе
7M07110 – «Химические процессы и производство химических материалов».

Рецензент

к.т.н., старший преподаватель кафедры
физической химии, катализа и нефтехимии
КазНУ имени аль-Фараби



Батырбаева А.А.

«13» июня 2023 г.

13.06.2023г.

Протокол

о проверке на наличие неавторизованных заимствований (плагиата)

Автор: Кыякбай Әмірсана Бекмұхаметұлы

Соавтор (если имеется):

Тип работы: Магистерская диссертация

Название работы: Полимерные композиты на основе полиимидов с электрической проводимостью

Научный руководитель: Ринат Искаков

Коэффициент Подобия 1: 0

Коэффициент Подобия 2: 0

Микропробелы: 4

Знаки из других алфавитов: 7

Интервалы: 0

Белые Знаки: 69

После проверки Отчета Подобия было сделано следующее заключение:

☒ Заимствования, выявленные в работе, является законным и не является плагиатом. Уровень подобия не превышает допустимого предела. Таким образом работа независима и принимается.

☐ Заимствование не является плагиатом, но превышено пороговое значение уровня подобия. Таким образом работа возвращается на доработку.

☐ Выявлены заимствования и плагиат или преднамеренные текстовые искажения (манипуляции), как предполагаемые попытки укрытия плагиата, которые делают работу противоречащей требованиям приложения 5 приказа 595 МОН РК, закону об авторских и смежных правах РК, а также кодексу этики и процедурам. Таким образом работа не принимается.

☐ Обоснование:

Дата 13.06.2023.

Заведующий кафедрой К.Р. Садыр
К.Р. Садыр