

УДК 541.64:542.954

Структура та властивості поліімідовмісних органо-неорганічних наноккомпозитів

Т.А. Шанталій, С.Д. Несін, К.С. Драган, І.Л. Карпова, С.І. Бохван, М.М. Міненко, М.В. Рухайло

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Синтезовані та досліджені термостійкі полімерні наноккомпозити на основі розгалуженої поліімідної матриці та тетраетоксисилана. Зразки одержані на основі діангідриду піромелітової кислоти і суміші діамінів: 4,4-діамінодифенілового ефіру і 3,5-діамінобензойної кислоти у співвідношенні (9:1, 7:3, 1:1) з додаванням тетраетоксисилану (ТЕОС) в кількості 2,5-50%. Методами рентгеноструктурного аналізу, діелектричної спектроскопії та термогравіметричного аналізу вивчено вплив розгалуження поліімідної матриці та вмісту неорганічної складової на структуру та властивості наноккомпозитів. Одержані матеріали характеризуються високою термостійкістю, низькою діелектричною проникністю. Встановлені структурні залежності для цих композитів, дозволяють зробити висновок про вплив будови поліімідної матриці і кількості ТЕОС, введеного в систему для формування неорганічної складової, на структуру і, як наслідок, властивості поліімідовмісних композитів. Поєднання найбільшого розгалуження в поліімідній матриці з низьким вмістом неорганічної складової дає можливість одержувати композити з низьким значенням діелектричної проникності. Одержані наноккомпозити характеризуються високою термостійкістю. Наявність розгалуження та вміст неорганічної складової в поліімідній матриці значно не впливає на термічні характеристики композитів. Можна зробити висновок про майже однакову термічну стабільність вихідного ПІ та композитів, і можливість їх практичного застосування в умовах високих температур.

Ключові слова: поліімід, наноккомпозит, структура, діелектрична проникність, термостійкість.

Вступ.

Органо-неорганічні гібридні системи – важливий клас нового покоління матеріалів, що поєднують властивості неорганічної фази і органічних полімерів. Особлива увага приділяється поліімідним наноккомпозитам [1, 2] тому, що полііміди (ПІ) мають такі цінні властивості як термостійкість, міцність, низький коефіцієнт термічного розширення і діелектричної проникності, стійкість до розчинників. Віднедавна вони застосовуються як полімерні компоненти органо-неорганічних гібридних систем, отриманих за допомогою золь-гель технології, яка є одним з методів отримання полімерних наноккомпозитів, що забезпечує рівномірний розподіл неорганічних наночастинок у неперервній полімерній фазі. Полііміди особливо придатні до золь-гель процесу, оскільки вони можуть продукуватися з прекурсорів поліамідної кислоти, які розчинні в гігроскопічних розчинниках і можуть витримати наявність води, необхідної для гідролізу алкоксиду. Більше того, оскільки реакція конденсації для перетворення поліамідної кислоти у відповідний поліімід є внутрішньомолекулярним процесом, не очікується впливу на оточення неорганічної сітки. Відомо, що фізико-механічні властивості, термостійкість і експлуатаційні характеристики

поліімідів визначаються будовою макромолекул, а також внутрішньою і міжмолекулярною взаємодією сегментів ланцюга, наявністю зв'язків, що надають молекулам гнучкості, вкладом ароматичних елементів ланцюга. Змінюючи структуру полімерної матриці за рахунок зміни складових частин можна впливати на властивості наноккомпозитів, тим самим покращуючи термомеханічні, діелектричні та бар'єрні властивості.

Наші дослідження присвячені вивченню структури та діелектричних і термічних властивостей наноккомпозитів з поліімідною матрицею на основі 4,4-діамінодифенілового ефіру та 3,5-діамінобензойної кислоти, а також нанорозмірних часточок на основі тетраетоксисилану.

Експериментальна частина.

Детально реакції, які відбуваються при синтезі наноккомпозитів, описано раніше [3]. Вихідними компонентами були діангідрид піромелітової кислоти і суміш діамінів: 4,4-діамінодифеніловий ефір і 3,5-діамінобензойна кислота за співвідношення (9:1, 7:3, 1:1). Для отримання наноккомпозитів з різним вмістом силосанових часток до розчину додавали 2,5; 3; 5; 7; 10; 20 і 50 % тетраетоксисилану (ТЕОС) від маси вихідної ПАК.

Криві малокутового розсіювання (МКР) рентгенівських променів отримували в вакуумній камері типу Краткі з використанням випромінювання мідного аноду, монохроматизованого повним зовнішнім відбиттям від вхідного елемента коліматора із свинцевого скла і нікелевим фільтром [4]. Зйомку проводили в режимі багатопрхідного покрокового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсіювання від $0,03$ до $4,00^\circ$, що відповідає величинам хвильового вектора (q), від $0,022$ до $2,860 \text{ nm}^{-1}$ ($q = 4\pi\sin\theta/\lambda$, де: θ – половина кута розсіювання; λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, яка для мідного анода становить $0,154 \text{ nm}$). При цьому забезпечується можливість вивчення мікрогетерогенних утворень (ділянок з більшою або меншою, ніж у матриці, густиною, або мікропорожнин) з характеристичними розмірами (що визначаються як $2\pi/q$) від 2 до 100 nm . Попередню обробку кривих МКР проводили з використанням програми FFSAXS [4]. При цьому використовували процедури видалення фонового розсіювання камерою, приведення розсіювальної інтенсивності до абсолютних одиниць і введення колімаційної поправки.

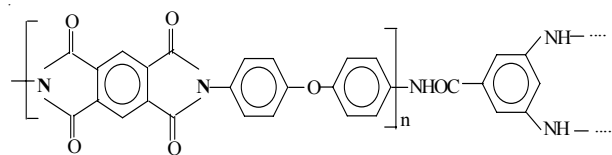
Дослідження діелектричної проникності були проведені за допомогою діелектричного спектрометра, розробленого на базі мосту змінного струму P5083 в діапазоні температур від 20 до 120°C і частоти від 10^2 до 10^5 Гц .

Густина зразків була виміряна методом гідростатичного зважування в ізооктані, згідно з [5].

ТГА проводили з використанням дериватографа DERIVATOGRAPH Q-1500D system F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey в інтервалі температур 20 – 950°C в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції. Швидкість нагрівання 10 град./хв . Початкова маса зразків 50 мг . Зразки попередньо подрібнювали за умов, що мінімізують механодеструкцію полімеру. Температурні інтервали стадій розкладу оцінювали з диференційних кривих втрати маси (ДТГ).

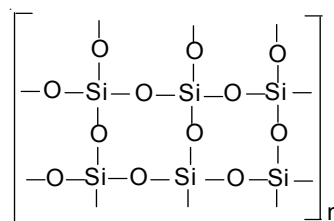
Обговорення результатів.

Для отримання нанокompatитів, нами був використаний двостадійний метод синтезу поліімідів [6], коли на першій стадії утворюється поліамідокислота, а потім відбувається її циклодегідратація з перетворенням у поліімід. Вихідними компонентами були діангідрид піромелітової кислоти і суміш діамінів: 4,4'-діамінодіфеніловий ефір і 3,5-діамінобензойна кислота за співвідношення компонентів $9:1$, $7:3$, $1:1$. Встановлено [3], що при формуванні композитів, присутність діамінобензойної кислоти у реакційній суміші приводить до перебігу побічних реакцій і до розгалуження поліімідного ланцюга. Структурну формулу отриманого полііміду можна відобразити таким чином:



Змінюючи співвідношення 4,4'-діамінодіфенілового ефіру та 3,5-діамінобензойної кислоти можна регулювати ступінь розгалуження поліімідного ланцюга.

Для отримання нанокompatитів з різним вмістом силіконових часток до розчину додавали різну кількість тетраетоксисилану (ТЕОС) ($2,5$, 3 , 5 , 7 , 10 , 20 і 50%) від маси вихідної ПАК. Каталіз здійснюється за рахунок кислотних груп вихідної поліамідокислоти, без додаткового додавання кислоти або основи до тетраетоксисилану. В результаті гідролізу утворюються неорганічні частки, які мають таку структурну формулу:



За допомогою рентгеноструктурного аналізу нами досліджена структура зразків зі ступенем розгалуження ($9:1$, $7:3$, $1:1$) та різним вмістом ТЕОС (5 , 20 , 50%).

На рис. 1 наведені криві малокутового розсіювання поліімідовмісних нанокompatитів за однакового співвідношення 4,4'-діамінодіфенілового ефіру і 3,5-діамінобензойної кислоти ($1:1$, найбільше розгалуження) і різного вмісту ТЕОС. З рисунка видно, що вихідний поліімід (крива 1) з найбільшим ступенем розгалуження характеризується чітко вираженим інтерференційним максимумом з вершиною при значенні хвильового вектора розсіяння $q = 0,5 \text{ nm}^{-1}$, що відповідає брегівській періодичності $d = 12,5 \text{ nm}$.

З рис. 1 видно, що введення мінімальної кількості

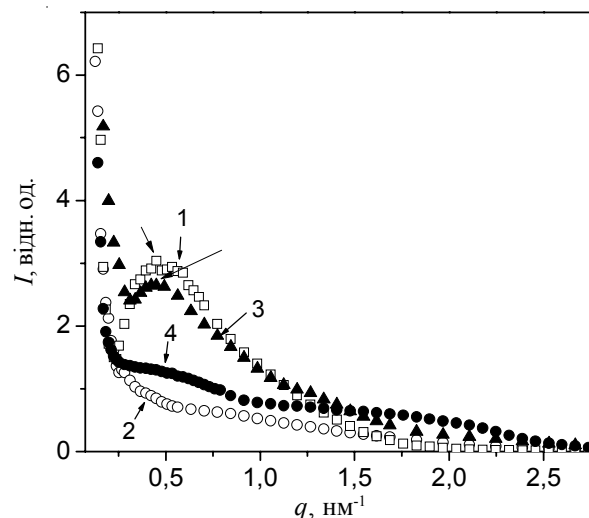


Рис. 1. Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів поліімідних нанокompatитів за співвідношення 4,4'-діамінодіфенілового ефіру і 3,5-діамінобензойної кислоти ($1:1$) за вмісту ТЕОС 0 (1); 5 (2); 20 (3) і 50% (4)

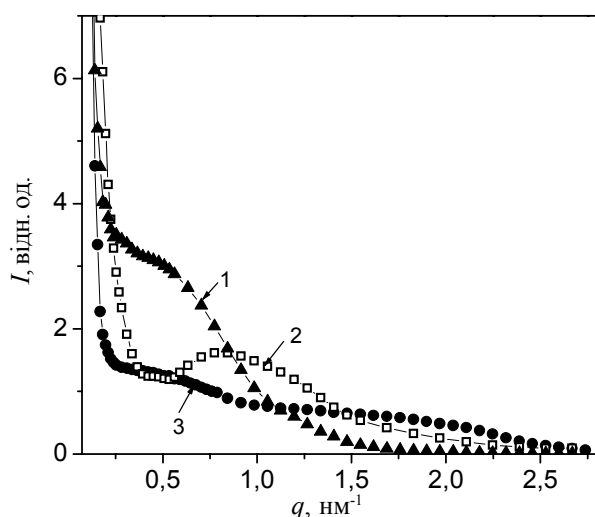


Рис. 2. Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів поліімідних нанокompозитів з вмістом ТЕОС 50 % за співвідношення 4,4'-діамінодифенілового ефіру і 3,5-діамінобензойної кислоти, рівного: 9:1 (1); 7:3 (2) і 1:1 (3)

(5 %) ТЕОС (крива 2) радикальним чином змінює профіль малокутового розсіювання. Інтерференційний максимум, який проявляється на дифрактограмі вихідного полііміду, повністю зникає, а вся крива набуває дифузного характеру без будь-яких проявів наявності періодично-впорядкованої структури з дуже низьким рівнем малокутового розсіювання, що характерно для гомогенних зразків. Збільшення вмісту ТЕОС до 20 % знову приводить до появи інтерференційного максимуму з вершиною при $0,45 \text{ nm}^{-1}$, що відповідає періодичності $d=13,96 \text{ nm}$, але інтенсивність максимуму менша, а розсіювання на хвості кривої ще більше ніж у вихідного ПІ (крива 1).

При подальшому збільшенні вмісту ТЕОС до 50 % спостерігається виражений максимум при $q = 0,5 \text{ nm}^{-1}$, що відповідає брегівській періодичності $d=12,5 \text{ nm}$, але інтенсивність максимуму значно менша, а розсіювання на хвості кривої ще більше ніж у вихідного зразка та зразка з вмістом ТЕОС 20 %.

При вивченні нами молекулярної рухливості цих систем за допомогою ЕПР [7], було встановлено суттєве зростання інтегральної інтенсивності спектра зонда у зразку з вмістом ТЕОС 5 % у порівнянні з вихідною матрицею, що свідчить про значно більшу кількість парамагнітних центрів у об'ємі цього зразка. За однакової маси зразків і однакових умов введення пмз це відповідає більш легкій дифузії молекул ТЕМПО у зразках. Тобто можна говорити про «розпушення» матриці, сформованої за наявності 5 % ТЕОС. Було виявлено, що оптимальним складом за розподілом неорганічної складової є зразок із вмістом 5 % ТЕОС, якому відповідає і максимальне розпушення системи. Таким чином саме введення малих кількостей ТЕОС у поліімідну матрицю розглядається як один зі шляхів отримання композитів з низькою діелектричною сталою [8].

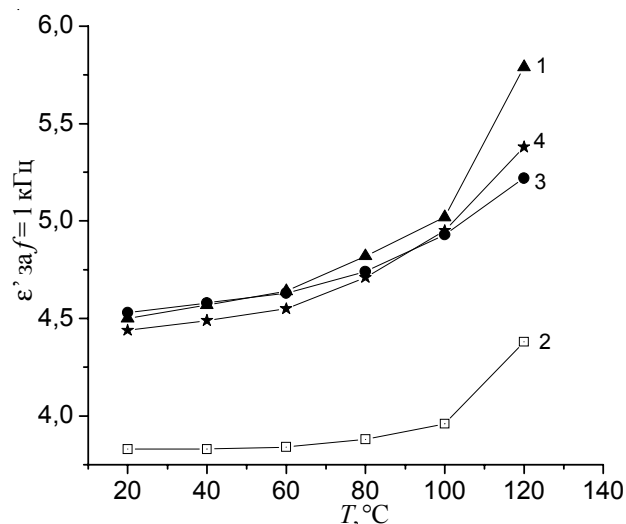


Рис. 3. Температурні залежності дійсної частини комплексної діелектричної проникності (ϵ') для нанокompозитів з розгалуженням ПІ (1:1) з вмістом ТЕОС: 0 (1); 5 (2); 20 (3) і 50 % (4)

На рис. 2 наведені криві малокутового розсіювання поліімідовмісних нанокompозитів за різного співвідношення 4,4'-діамінодифенілового ефіру і 3,5-діамінобензойної кислоти (1:1, 7:3, 9:1) і однакового максимального вмісту ТЕОС (50 %).

З рис. 2 видно, що за максимального вмісту ТЕОС композити з максимально розгалуженою матрицею характеризується найбільш гомогенною структурою, на відміну від зразків, в яких поліімідна матриця більш наближена до лінійної структури класичного полііміду.

Розглянувши ці структурні залежності, можна сказати про вплив будови поліімідної матриці і кількості ТЕОС, введеного в систему для формування неорганічної складової, на структуру і, як наслідок, на властивості поліімідовмісних композитів.

Дослідження методом діелектричної релаксаційної спектроскопії показали [3], що на значення діелектричної проникності даних гібридних матеріалів впливає як ступінь розгалуження полімерної матриці, так і кількість неорганічної складової. На рис. 3 наведено температурні залежності дійсної частини комплексної діелектричної проникності (ϵ') (за частоти 1 кГц) для ПІ з розгалуженістю (1:1) і різною кількістю ТЕОС. З рисунка видно, що введення 5% ТЕОС у поліімідну матрицю (1:1) призводить до зменшення у приблизно півтора раза значень ϵ' на всьому температурному інтервалі 20–120 °C. В той час значення ϵ' для систем на основі

Таблиця 1. Густина зразків нанокompозитів

Вміст ТЕОС, %	Густина, $\rho \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$		
	ПІ (9:1)	ПІ (7:3)	ПІ (1:1)
0	-	1,40	1,42
5	1,42	1,33	1,41
20	-	1,40	1,42
50	1,38	1,44	1,43

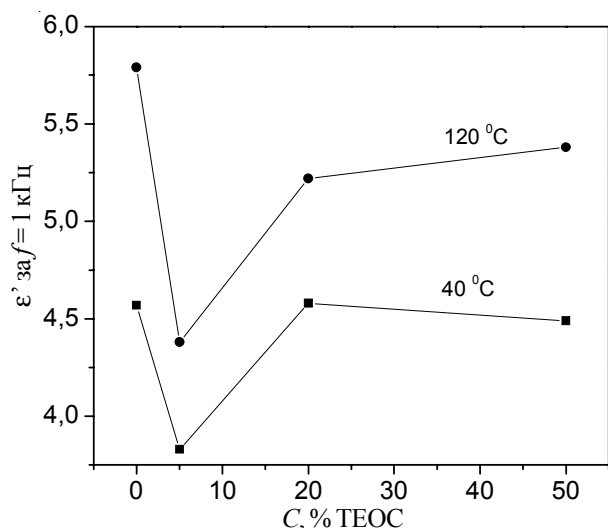


Рис. 4. Залежності дійсної частини комплексної діелектричної проникності ϵ' для ПІ(1:1) від концентрації ТЕОС за температури 40 та 120 °С

ПІ(1:1), що містить 20 і 50 % ТЕОС, близькі до значень для вихідного ПІ (1:1) в тому ж температурному інтервалі. Це можна пояснити тим, що за невеликих концентрацій ТЕОС (5 %) неорганічна фаза рівномірно розподіляється по полімерній матриці, що відповідає більш гомогенній структурі та призводить до зменшення щільності. В той час як за більшого вмісту ТЕОС (20 та 50 %) неорганічна компонента виділяється в окрему фазу та майже не впливає на щільність полімерної матриці. Дані густини цих систем наведені в таблиці.

Таким чином введення 5 % ТЕОС у ПІ (1:1) призводить до зменшення майже у півтора раза значень ϵ' (рис. 4).

На рис. 5. наведено температурні залежності дійсної частини комплексної діелектричної проникності (ϵ') (за частоти 1 кГц) для ПІ при різному розгалуженні за однакової кількості ТЕОС.

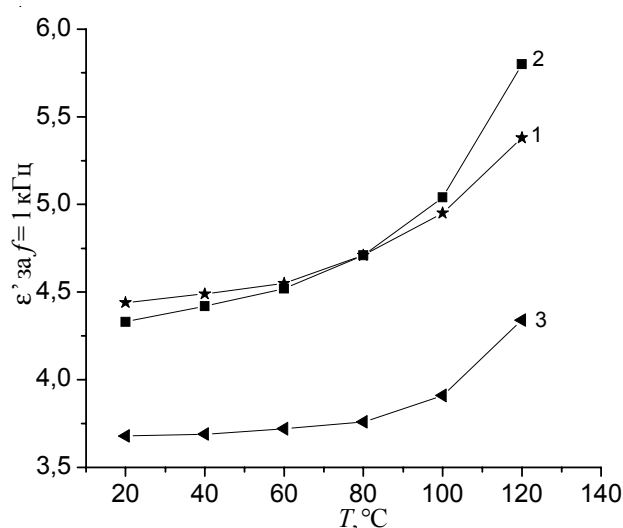
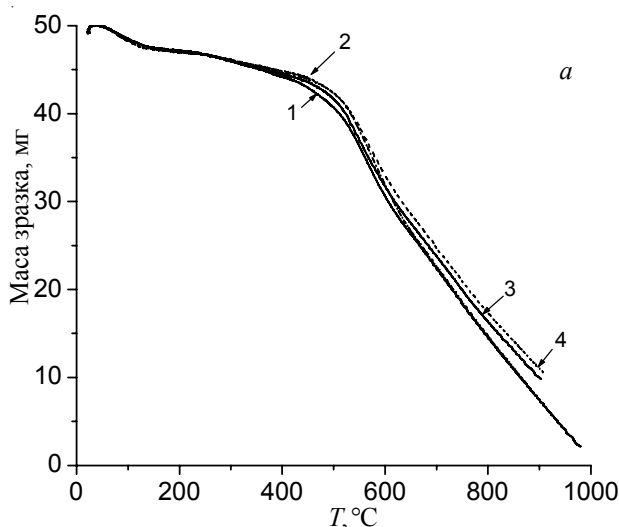


Рис. 5. Температурні залежності дійсної частини комплексної діелектричної проникності (ϵ') для нанокompозитів за вмісту ТЕОС 50 % з розгалуженням ПІ: 1:1 (1); 7:3 (2) і 9:1 (3)

З рис. 5 видно, що варіювання ступеня розгалуження поліімідної матриці в гібридних системах, що містять значну кількість неорганічної складової (50 % ТЕОС) призводить до зміни значень ϵ' на всьому температурному інтервалі 20–120 °С. При цьому мінімальні значення ϵ' відповідають зразкам, полімерна матриця яких має найменший ступінь розгалуження ПІ (9:1) (крива 3). Це можна пояснити тим, що жорстка, щільна полімерна матриця ПІ (9:1) більш ефективно тримає рівномірний розподіл неорганічної компоненти, що введена *in situ*, тим самим менша частина ТЕОС виділяється у вигляді агрегатів в окрему фазу.

На рис. 6 і в табл. 2 наведені результати термогравіметричного аналізу для досліджених нанокompозитів.

Як видно з рис. 6 і даних табл. 2, вихідний ПІ (за співвідношення 1:1) характеризується високою

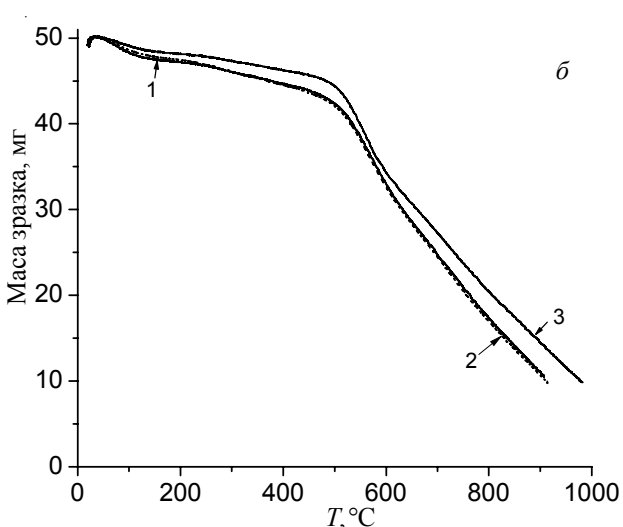


Рис. 6. Криві ТГА для нанокompозитів з розгалуженням ПІ (1:1) з вмістом ТЕОС (а): 0 (1); 5 (2), 20 (3) і 50 % (4) та з вмістом ТЕОС 50 % з розгалуженням ПІ (б): 1:1 (1); 7:3 (2) і 9:1 (3)

Таблиця 2. ТГА характеристики нанокомпозитів

Характеристики	Співвідношення					
	1:1			7:3	9:1	
	Вміст ТЕОС, %					
	0	5	20	50	50	50
Т-ра деструкції, °C						
$T_{п1} - T_{к1}$	25–175	25–155	25–155	25–150	25–150	25–165
$T_{п2} - T_{к2}$	495–670	455–700	545–720	495–670	450–700	460–660
$T_{п3} - T_{к3}$	590–910	590–855	600–900	590–910	590–900	575–855
Т-ра макс. дестр., °C						
$T_{д1}$	85	75	85	75	75	85
$T_{д2}$	585	590	595	590	585	565
$T_{д3}$	750	750	750	750	745	745

стійкістю до термоокиснювальної деструкції [6], яка проходить в три основні стадії: 1 стадія в області $T \approx 25\text{--}175\text{ }^\circ\text{C}$, втрата ваги $\approx 5\%$; 2 стадія – $T \approx 495\text{--}67\text{ }^\circ\text{C}$, втрата ваги $\approx 20\%$; 3 стадія – $T \approx 590\text{--}910\text{ }^\circ\text{C}$, втрата ваги $\approx 50\%$. Втрату ваги зразком ПІ на першій стадії деструкції ми пов'язуємо з внутрішньоланцюговою дегідратацією, яка відбувається внаслідок пост-імідизації ПАК за температури $80\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$. Також в цій області температур видаляються залишки висококиплячого розчинника. Більш високотемпературні 2 та 3 стадії розкладу ПІ зумовлені термоокисною деструкцією лінійних і розгалужених фрагментів макромолекул ПІ. Процеси, які відбуваються в інтервалі температур $690\text{--}910\text{ }^\circ\text{C}$ (високотемпературна стадія) найчастіше пов'язують з вигоранням вуглецевого каркасу. Як видно з даних табл. 2, наявність розгалуження та неорганічної складової в поліімідній матриці не впливає значним чином на термічні характеристики композитів. Стадії термоокиснювальної деструкції та її закономірності, які були виявлені для вихідного ПІ (1:1), зберігаються і для інших досліджених композитів. Як і очікувалось,

кокові залишки зростали симбатно вмісту етоксисиланів. З огляду на отримані результати, можна зробити висновок про майже однакову термічну стабільність вихідного ПІ та композитів і можливість їх практичного застосування за умов високих температур.

Отже, з використанням методу золь-гель технології отримано нанокомпозити на основі розгалуженої поліімідної матриці та тетраетоксисилану. Отримані матеріали характеризуються високою термостійкістю, низькою діелектричною проникністю. Розглянувши структурні залежності для цих нанокомпозитів, можна зробити висновок про вплив будови поліімідної матриці і концентрації ТЕОС, введеного в систему для формування неорганічної складової, на структуру і властивості поліімідовмісних нанокомпозитів. На основі результатів структурних досліджень можна зробити висновок, що саме сполучення більшого розгалуження в поліімідній матриці з низьким вмістом неорганічної складової надає нам можливість отримати нанокомпозити з низьким значенням діелектричної проникності.

Література

1. Musto P., Ragosta G., Scarinzi G., Mascia L. Polymer, 2004. **45**, N5: 1697–1706. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.12.044>
2. Privalko V.P., Shantalii T.A., Privalko E.G. Chapter 4 in: Science and Technology of Polymer-Composites: from Nano- to Micro-scale / Ed. by K Friedrich, S. Fakirov and Z. Zhang]. Kluwer, 2005: 63–76.
3. Fomenko A.O., Shantalii T.A., Klepko V.V. XIII Ukrainka konferentsiia z vysokomolekuliarnykh spoluk, Kyiv, 7-10 zhovtnia 2013: 563–565.
4. Lypatov Yu.S., Shylov V.V., Homza Yu.P., Kruhliak N.E. Kyev: Nauk. dumka, 1982: 396.
5. Toroptseva A.M., Belogorodskaya K.V., Bondarenko V.M. Laboratorniy praktikum po himii i tehnologii vyisokomolekulyarnykh soedineniyu. M.: Himiya, 1972: 415.
6. Byuller K.-U. Teplo- i termostoykie polimeryi. M.: Himiya, 1984: 1056.
7. Kozak N.V., Shantalii T.A., Drahan K.S., Vorontsova L.O., Klepko V.V. Polimer. zhurn., 2015. **37**, no. 3: 229–234. <https://doi.org/10.15407/polymerj.37.03.229>
8. Shantalii T.A., Drahan E.S., Fomenko A.A., Klepko V.V. Polimer. zhurn., 2009. **31**, no. 4: 353–357. <https://doi.org/10.1007/s10357-009-1671-9>

Надійшла до редакції 1 квітня 2019 р.

Структура и свойства полиимидсодержащих органо-неорганических нанокompозитов

Т.А. Шанталій, С.Д. Несін, Е.С. Драган, І.Л. Карпова, С.І. Бохван, Н.Н. Міненко, Н.В. Рухайло

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Синтезированы и исследованы термостойкие полимерные нанокompозиты на основе разветвленной полиимидной матрицы и тетраэтоксисилана (ТЭОС). На основе диангирида пиромеллитовой кислоты и смеси диаминов: 4,4-диаминодифенилового эфира и 3,5-диаминобензойной кислоты при соотношении 9:1, 7:3 и 1:1 с добавлением ТЭОС в количестве 2,5–50,0 % получены образцы нанокompозитов. Методами рентгеноструктурного анализа, диэлектрической спектроскопии и термогравиметрического анализа изучено влияние разветвления полиимидной матрицы и содержания неорганической составляющей на структуру и свойства нанокompозитов. Полученные материалы характеризуются высокой термостойкостью, низкой диэлектрической проницаемостью. Установленные структурные зависимости для этих композитов позволяют сделать вывод о влиянии строения полиимидной матрицы и количества ТЭОС, введенного в систему для формирования неорганической составляющей, на структуру и, как следствие, свойства полиимидсодержащих композитов. Сочетание наибольшего разветвления в полиимидной матрице с низким содержанием неорганической составляющей позволяет получать композиты с низким значением диэлектрической проницаемости. Полученные нанокompозиты характеризуются высокой термостойкостью. Наличие разветвления и содержание неорганической составляющей в полиимидной матрице значительным образом не влияет на термические характеристики композитов. Можно сделать вывод о примерно одинаковой термостабильности исходного полиимида и нанокompозитов и возможности их практического применения в условиях высоких температур.

Ключевые слова: полиимид, нанокompозит, структура, диэлектрическая проницаемость, термостойкость.

Structure and properties of polyimide-containing organo-inorganic nanocomposites

T.A. Shantaliі, S.D. Nesin, K.S. Dragan, I.L. Karpova, S.I. Bochvan, M.M. Minenko, M.V. Rukhailo

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

The heat-resistant polymeric nanocomposites based on the branched polyimide matrix and tetraethoxysilane were synthesized and investigated. The samples were received on the basis of pyromellitic dianhydride and a mixture of diamines: 4,4 -diaminodiphenyl ether and 3,5-diaminobenzoic acid in a ratio (9: 1, 7: 3, 1: 1) with the addition of tetraethoxysilane (TEOS) in the amount of 2,5–50,0 %. The influence of the branching of the polyimide matrix and the content of the inorganic component on the structure and properties of nanocomposites was studied by X-ray diffraction analysis, dielectric spectroscopy and thermogravimetric analysis. The received materials are characterized by high thermal resistance, low dielectric permeability. Established structural dependences for these composites allow us to make a conclusion about the influence polyimide matrix structure and the amount of TEOS introduced into the system for the formation of the inorganic component, on the structure and as a consequence of the properties of polyimide-containing composites. The combination of the largest branching in the polyimide matrix with low content of the inorganic component makes it possible to obtain composites with low values of dielectric permeability. The received nanocomposites are characterized by high thermal resistance. The presence of the branching and inorganic component in the polyimide matrix does not significantly affect the thermal characteristics of the composites. We can make a conclusion about almost the same thermal stability of the original PI and composites, and the possibility of their practical application in high temperatures.

Key words: polyimide, nanocomposite, structure, dielectric constant, thermal stability.