



<https://doi.org/10.15407/polymerj.42.01.019>
УДК 541.64:542.954

Т.А. ШАНТАЛІЙ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
E-mail: shantaliitiana@gmail.com
ORCID: 0000-0001-8540-217X

С.Д. НЕСІН,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
ORCID: 0000-0003-2162-3533

І.Л. КАРПОВА,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
ORCID: 0000-0003-1475-8501

М.М. МІНЕНКО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
ORCID: 0000-0001-6045-0896

М.В. РУХАЙЛО

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
ORCID: 0000-0003-4656-8585

Г.М. НЕСТЕРЕНКО,

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

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІІМІДНИХ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ТЕТРАЕТОКСИСИЛАНУ ТА МЕТИЛТРИЕТОКСИСИЛАНУ

Синтезовані і досліджені термостійкі полімерні наноккомпозити на основі поліімідної матриці та суміші етоксисиланів. З використанням методу золь-гель технології отримані зразки на основі діангідриду піромелітової кислоти і 4,4'-діамінодифенілового ефіру та суміші тетраетоксисилану і метилтриетоксисилану за співвідношень компонентів, рівних 1:1, 1:2, в кількості 5, 20 і 50 % від маси вихідної ПАК. Методами рентгеноструктурного аналізу, діелектричної спектроскопії та термогравіметричного аналізу вивчено вплив співвідношення і вмісту етоксисиланів на структуру та властивості наноккомпозитів. Встановлені структурні залежності для цих композитів дають підставу зробити висновок про відсутність значного впливу на структуру співвідношення і кількості етоксисиланів, введених у систему для формування неорганічної складової. Отримані матеріали характеризуються високою термостійкістю та низькою діелектричною проникністю. Найбільше зниження діелектричної проникності у порівнянні з вихідним поліімідом спостерігається для зразків за різного співвідношення етоксисиланів за їх вмісту 20 %. Отримані наноккомпозити характеризуються високою термостійкістю і можуть бути використані за умов високих температур.

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

Цитування: Т.А. Шанталій, С.Д. Несін, І.Л. Карпова, М.М. Міненко, М.В. Рухайло, Г.М. Нестеренко. Структура та властивості поліімідних органо-неорганічних наноккомпозитів на основі тетраетоксисилану та метилтриетоксисилану. *Полімерний журнал*. 2020. **42**, № 1. С. 19—26. <https://doi.org/10.15407/polymerj.42.01.019>

Вступ

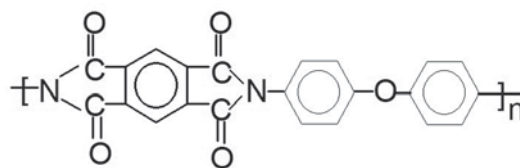
Відомо, що полііміди (ПІ) належать до термостійких полімерів, які мають високу стійкість до термічної та термоокиснювальної деструкції, такі властивості як міцність, низький коефіцієнт термічного розширення та діелектричної проникності, стійкість до розчинників. Застосування золь-гель технології для структурування ПІ дало змогу значним чином покращити їхні газорозподільні властивості, термо- та вогнестійкість [1–3].

Наші попередні дослідження були спрямовані на визначення оптимальних умов синтезу нанокompatитів на основі імідовмісних полімерів, закономірностей формування таких систем, вивчення їхніх властивостей, встановлення зв'язку структура – властивості [4–9]. Вивчення ряду нанокompatитів на базі ПІ [4–8] дало змогу встановити взаємний вплив полімерної матриці та неорганічної складової на кінцеву морфологію і властивості нанокompatиту. Нами досліджені нанокompatити, в яких неорганічна фаза формувалась на основі метилтриетоксисилану (МТЕС) [4, 5] з утворенням неорганічної сітки загальної формули $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5})_n$ і на основі тетраетоксисилану (ТЕОС) [6–9] з утворенням неорганічної сітки загальної формули $(\text{SiO}_2)_n$. Були встановлені пухка внутрішня структура неорганічної фази, середньоквадратичні флуктуації електронної густини та динамічні модулі пружності приблизно такі ж, як і для вихідного ПІ [4, 5]. Цю особливість внутрішньої структури неорганічної фази разом з пухким пакуванням фрагментів ланцюгів ПІ, суміжних з неорганічною фазою, вважали головними факторами, які зумовили неадитивне зниження діелектричної проникності нанокompatитів [4, 5]. Тому модифікація неорганічної складової завдяки використанню різноманітних вихідних для отримання неорганічної фази, а також їх комбінацій у сукупності з варіюванням складу полімерної матриці дасть змогу отримати матеріали з необхідним комплексом властивостей, у тому числі для застосування їх в електроніці.

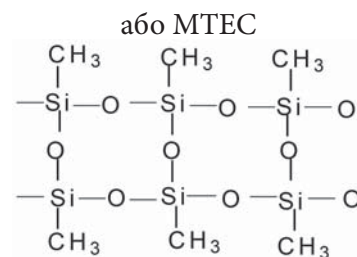
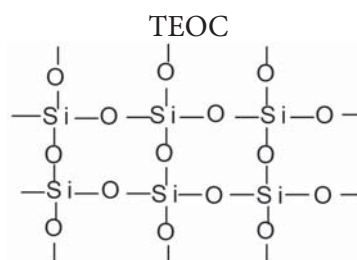
Наші дослідження присвячені вивченню впливу співвідношення різних етоксисиланів неорганічної складової на структуру, діелектричні та термічні властивості ПІ нанокompatитів.

Експериментальна частина

Для отримання нанокompatитів був використаний двостадійний метод синтезу ПІ, коли на першій стадії утворюється поліамідокислота (ПАК), а потім відбувається її циклодегідратація з утворенням ПІ [1, 4]. Для хімічного прищеплення неорганічної складової до ПІ на першій стадії була синтезована ПАК з кінцевими етоксисилановими групами взаємодією 4,4'-діамінодіфенілового ефіру з діангідридом піромелітової кислоти за наявності 3-амінопропілтриетоксисилану. Шляхом додавання до розчину ПАК суміші ТЕОС-МТЕС за співвідношення, рівного 1:1, 1:2, в кількості 5, 20 і 50 % від маси вихідної ПАК отримували поліімідовмісні нанокompatити з різним вмістом неорганічної складової. Будову ПІ матриці можна подати структурною формулою:



Будову отриманої неорганічної складової можна подати таким чином:



Ширококутові рентгенівські дифрактограми були зняті на дифрактометрі ДРОН-2.0 у випромінюванні мідного анода з нікелевим фільтром у первинному пучку. Оптична схема дифрактометра модифікована для проведення

зйомки на просвіт [10]. Реєстрацію розсіяної інтенсивності проводили в режимі покрового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів від 5 до 60°.

Дослідження діелектричної проникності проведені за допомогою діелектричного спектрометра, розробленого на базі мосту змінного струму P5083 в діапазоні температур від 20 до 120 °С і частоти від 10² до 10⁵ Гц.

ТГА проводили з використанням дериватографа DERIVATOGRAPH Q-1500D system F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey в інтервалі температур від 20 до 950 °С 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 диференціальних кривих втрати маси (ДТГ).

Густина зразків вимірювали методом гідростатичного зважування в ізооктані згідно з [11].

Обговорення результатів дослідження

На рис. 1 наведені криві ширококутового розсіювання рентгенівських променів вихідним ПІ та композитами на його основі за

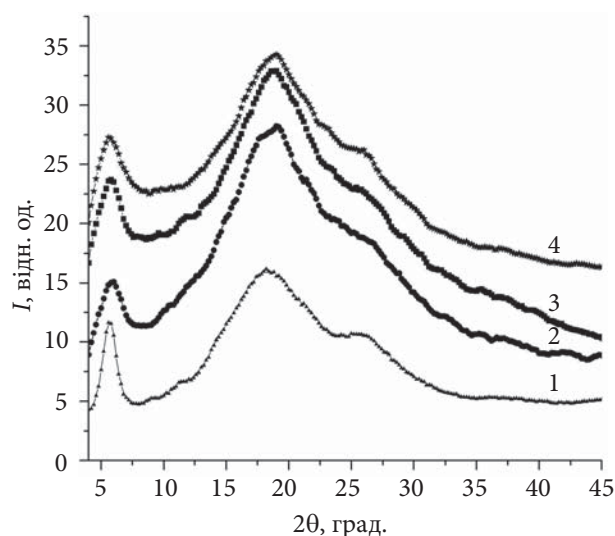


Рис. 1. Криві ширококутового розсіювання рентгенівських променів ПІ та нанокмполімерів на його основі за співвідношення ТЕОС:МТЕС=1:1, за їх вмісту: 0 (1); 5 (2); 20 (3); 50 % (4)

різного вмісту неорганічної складової, яка утворена сумішшю ТЕОС і МТЕС за співвідношення компонентів, рівного 1:1. З рисунка видно, що вихідний ПІ (крива 1) має ближній порядок при трансляції у просторі фрагментів макроланцюгів ПІ, про що свідчить прояв двох дифузних дифракційних максимумів при 18,2 і 25,6°. Інтенсивний дифракційний максимум з вершиною при куті розсіяння близько 5,6° вказує на існування в об'ємі ПІ областей із шаруватою структурою, що може бути зумовлено наявністю в хімічній структурі ПІ атома кисню як шарнірного атома, що надає гнучкості полімерному ланцюгу, сприяючи укладанню його в шари. При введенні неорганічної складової в ПІ (наночасточок ТЕОС і МТЕС) з'являється дальній порядок, про що свідчить форма вершини дифракційного максимуму при 18,2°. При подальшому збільшенні вмісту етоксисиланів значних змін не спостерігали: за різного вмісту неорганічної складової криві ШКР мають подібний вигляд.

На рис. 2 наведені криві ширококутового розсіювання рентгенівських променів вихідним ПІ та композитами на його основі з різним вмістом неорганічної складової, яка утворена сумішшю ТЕОС і МТЕС за співвідношення компонентів, рівного 1:2. Як видно з рисунка, для такої неорганічної складової спостерігаються залежності практично аналогічні складу

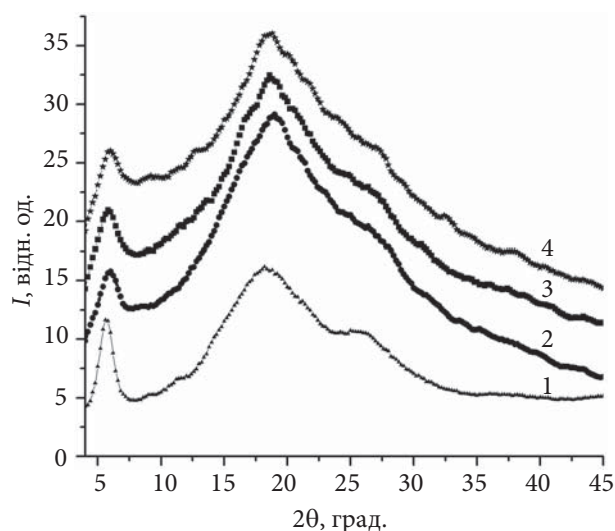


Рис. 2. Криві ширококутового розсіювання рентгенівських променів ПІ та нанокмполімерів на його основі за співвідношення ТЕОС:МТЕС=1:2, за їх вмісту: 0 (1); 5 (2); 20 (3); 50 % (4)

за співвідношення компонентів, рівного 1:1. Тобто очікувана більш розпушена структура неорганічної складової за надлишку МТЕС не знайшла відображення в даних ШКР композитів.

Порівняння кривих ШКР для однакового середнього 20 %-вого вмісту неорганічної складової за різного співвідношення етоксисиланів показує їх повну ідентичність (рис. 3).

Дослідження цих нанокompозитів методом діелектричної релаксаційної спектроскопії показали, що на значення діелектричної проникності матеріалів помітно впливає кількість неорганічної частини. На рис. 4 наведено температурні залежності дійсної частини комплексної діелектричної проникності (ϵ') за частоти 1кГц для ПІ за співвідношення ТЕОС:МТЕС = 1:1.

З вище наведених даних видно, що введення 5 і 20 % неорганічної складової у ПІ призводить до зменшення значень ϵ' в температурному інтервалі 40–100 °С. Це може бути пов'язано з поруватістю або дефектністю композиту, оскільки значення ϵ' (3,18 і 3,80) для ПІ та SiO₂ відповідно вищі, ніж такі для досліджених композитів. Поруватість або дефектність може утворюватися внаслідок утруднення видалення води в ході термічної імідизації ПАК та утворення неорганічної сітки на основі ТЕОС і МТЕС при синтезі нанокompозитів. Також, ймовірно, за концентрації етоксисиланів 5 і 20 % неорганічна фаза рівномірно розподіляється в полімерній матриці, і це призводить до зменшення її щільності. В той же час значення ϵ' для нанокompозиту, що містить 50 % (МТЕС:ТЕОС = 1:1) наближаються до значень ϵ' для чистого ПІ в температурному інтервалі 40–120 °С. Тобто за значного вмісту МТЕС/ТЕОС (50 %) неорганічна компонента виділяється в окрему фазу та майже не впливає на щільність полімерної матриці (табл. 1).

Таблиця 1. Густина зразків нанокompозитів

Вміст ТЕОС:МТЕС, %	Густина ($\rho \cdot 10^{-3}$), кг/м ³	
	Співвідношення ТЕОС:МТЕС	
	1:1	1:2
0	1,43	1,43
5	1,42	1,42
20	1,42	1,41
50	1,43	1,43

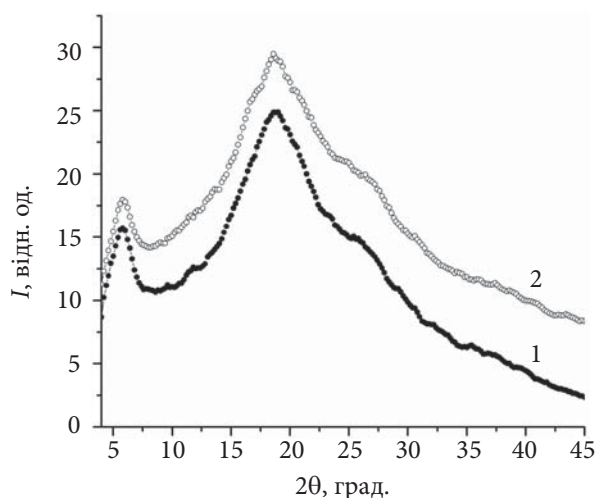


Рис. 3. Криві ширококутового розсіювання рентгівських променів нанокompозитів за вмісту неорганічної складової 20 %, за співвідношення ТЕОС:МТЕС, рівного 1:1 (1); 1:2 (2)

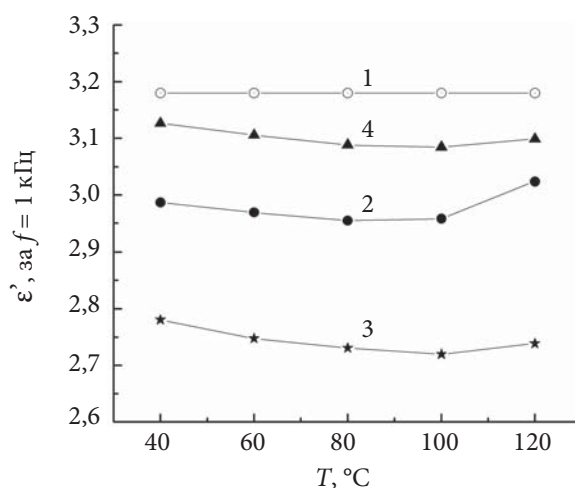


Рис. 4. Температурні залежності дійсної частини комплексної діелектричної проникності для ПІ за вмісту неорганічної складової (МТЕС:ТЕОС = 1:1): 0 (1); 5 (2); 20 (3); 50 % (4)

На рис. 5 наведено температурні залежності ϵ' за частоти 1кГц для ПІ за різної кількості неорганічної складової за співвідношення компонентів ТЕОС: МТЕС = 1:2.

З наведених даних видно, що для цієї системи введення 20 % неорганічної складової у ПІ призводить до найбільшого зменшення значень ϵ' в температурному інтервалі 40–100 °С. В той же час значення ϵ' для нанокompозитів на основі ПІ, що містить 5 і 50 % ТЕОС, близькі до значень для чистого ПІ в температурному інтервалі 40–120 °С.

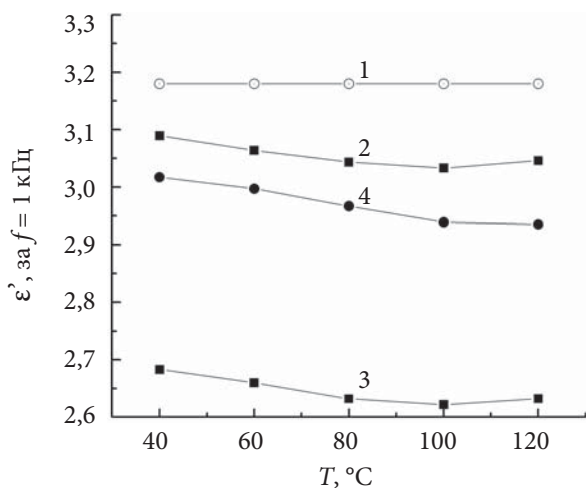


Рис. 5. Температурні залежності дійсної частини комплексної діелектричної проникності для ПІ за вмісту неорганічної складової (ТЕОС: МТЕС = 1:2): 0 (1); 5 (2); 20 (3); 50 % (4)

На рис. 6 подані типові криві термогравіметричного аналізу для зразків наноккомпозитів за вмісту ТЕОС 50 %. У табл. 2 подані результати термогравіметричного аналізу для всіх досліджених наноккомпозитів.

Як видно з даних табл. 2, вихідний ПІ характеризується високою стійкістю до термоокиснювальної деструкції [4, 6], яка відбувається за три основні стадії: 1 стадія в області $T \approx 30-120$ °C, втрата ваги ≈ 5 %; 2 стадія – $T \approx 510-665$ °C, втрата ваги ≈ 20 %; 3 стадія – $T \approx 565-815$ °C, втрата ваги ≈ 50 %. Втрату ваги зразком ПІ на першій стадії деструкції ми пов'язуємо з внутрішньоланцюговою дегідратацією, яка відбувається внаслідок постіміди-

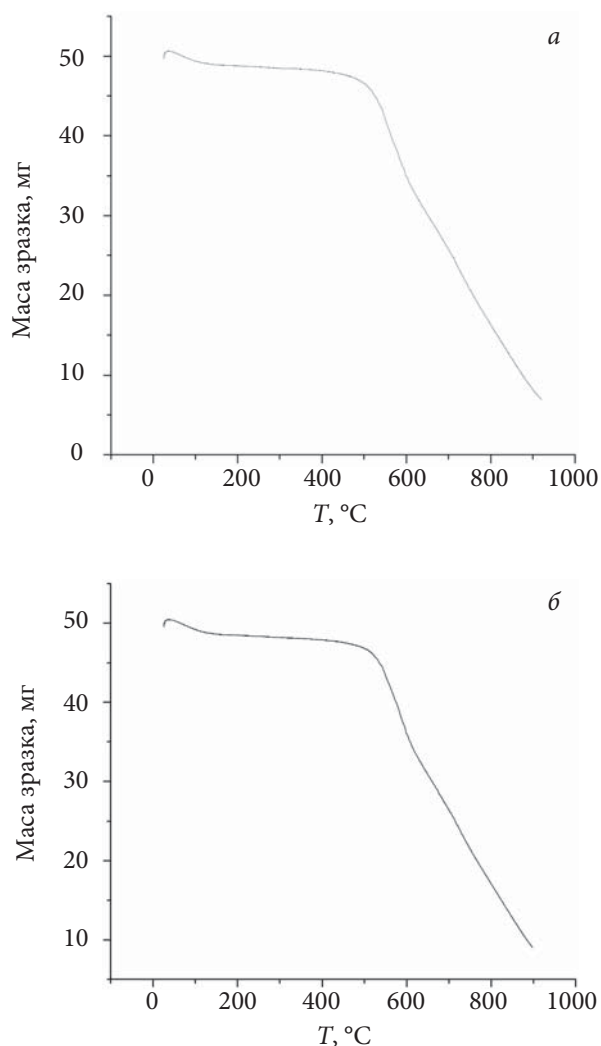


Рис. 6. Криві ТГА для наноккомпозитів за вмісту ТЕОС:МТЕС 50% за співвідношення ТЕОС:МТЕС=1:1 (а) та 1:2 (б)

Таблиця 2. ТГА характеристики наноккомпозитів

Характеристики	Співвідношення ТЕОС:МТЕС						
	1:1				1:2		
	Вміст						
	0	5	20	50	5	20	50
$T, ^\circ\text{C } T_{п1} - T_{к1}$	30–120	25–160	25–150	25–155	25–150	25–150	25–160
$T_{п2} - T_{к2}$	510–655	465–650	460–650	450–650	490–685	490–665	460–645
$T_{п3} - T_{к3}$	565–815	550–850	570–830	550–800	600–950	570–800	590–800
$T_{п4} - T_{к4}$	–	750–960	750–930	700–965	–	700–950	755–940
$T_{\text{макс.}}, ^\circ\text{C } T_{д1}$	70	80	75	70	70	80	80
$T_{д2}$	580	575	570	560	585	570	575
$T_{д3}$	710	730	725	720	750	720	715
$T_{д4}$	–	850	850	850	–	860	840

зації ПАК за температури 80–150 °С. Також у цьому температурному діапазоні 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 690–910 °С (високотемпературна стадія), найчастіше пов'язують з вигоранням вуглецевого каркасу. Як видно з даних табл. 2, наявність неорганічної компоненти різного складу призводить до появи двох високотемпературних стадій термоокиснювальної деструкції (стадії 3 та 4), що пов'язано з наявністю двох різних неорганічних сіток. Перша на основі ТЕОС загальної формули $(\text{SiO}_2)_n$ більш термостійка, їй відповідає стадія 4. Неорганічна складова на основі МТЕС загальної формули $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5})_n$ менш термостійка, за рахунок наявності метильного радикала у складі сітки, їй відповідає стадія 3. Як і очікувалось, коксові залишки зростають симбатно вмісту етоксисиланів. З огляду на отримані результати, можна зробити висновок про майже однакову термічну стабільність вихідного ПІ та композитів, а

також можливість їх практичного застосування за умов високих температур.

Висновки

Отже, з використанням методу золь-гель технології отримано нанокompозити на основі поліімідної матриці та суміші етоксисиланів: метилтриетоксисилану (МТЕС) з утворенням неорганічної сітки загальної формули $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5})_n$ і тетраетоксисилану (ТЕОС) з утворенням неорганічної сітки загальної формули $(\text{SiO}_2)_n$. Отримані матеріали характеризуються низькою діелектричною проникністю, найменшою за 20 %-вого вмісту неорганічної складової для обох серій суміші етоксисиланів. Розглянувши структурні залежності для цих нанокompозитів, можна зробити висновок про відсутність істотного впливу співвідношення та вмісту етоксисиланів, введених у систему для формування неорганічної складової, на структуру поліімідовмісних нанокompозитів. Отримані нанокompозити зберігають підвищену термостійкість, характерну для поліімідів і можуть бути використані за умов високих температур.

REFERENCES

1. Byuller K.-U. *Тепло- і термостойкие полимеры*. М.: Химия, 1984: 1056.
2. Chen. Y., Iroh J.O. *Chem. Mater*, 1999. **11**: 1218–1222.
3. Musto P., Ragosta G., Scarinzi G. Mascia L. *Polymer*, 2004. **45**, no. 5: 1697–1706. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.12.044>
4. Privalko V.P., Shantaliy 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.
5. Privalko V.P., Shantaliy T.A., Privalko E.G. *Nanosystemy, nanomaterialy ta nanotekhnolohii*, 2004. **2**, no. 1: 303–314.
6. Shantaliy T.A., Drahan E.S., Fomenko A.A., Klepko V.V. *Polimer.zhurn.*, 2009, **31**, no. 4: 353–357. <https://doi.org/10.1007/s10357-009-167-9>
7. Shantaliy T.A., Homza Yu.P., Nesin C.D., Drahan K.S., Klepko V.V. *Polimer. zhurn.*, 2012. **34**, no 1: 86–90.
8. Shantaliy T.A., Nesin S.D., Karpova I.L., Drahan K.S., Rukhailo M.V., Klepko V.V. *XIV Ukrainka konferentsiia z vysokomolekuliarnykh spoluk*, Kyiv, 15-18 zhovtnia 2018: 315–317.
9. Kozak N.V., Shantaliy 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>
10. Lypatov Yu.S., Shylov V.V., Homza Yu.P., Kruhliak N.E. / Kyev: Nauk. dumka, 1982:396.
11. Toroptseva A.M., Belogrodskaya K.V., Bondarenko V.M. *Laboratorniy praktikum po himii i tehnologii vyisokomolekulyarnykh soedineniyu*. М.: Химия, 1972: 415.

Recieved 26.11.2019

Т.А. Шанталій,

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина,
E-mail: shantaliitiana@gmail.com

С.Д. Несин,

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

И.Л. Карпова,

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

Н.Н. Миненко,

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

М.В. Рухайло,

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

Г.М. Нестеренко,

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

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИИМИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА И МЕТИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА

Синтезированны и исследованы термостойкие полимерные нанокompозиты на основе полиимидной матрицы и смеси этоксисиланов. С использованием метода золь-гель технологии получены образцы на основе диангирида пиромеллитовой кислоты и 4,4'-диаминодифенилового эфира и смеси тетраэтоксисилана и метилтриэтоксисилана при соотношении компонентов, равном 1:1 и 1:2 в количестве 5, 20, 50 % от массы исходной ПАК. Методами рентгеноструктурного анализа, диэлектрической спектроскопии и термогравиметрического анализа изучено влияние соотношения и количества этоксисиланов на структуру и свойства нанокompозитов. Установленные структурные зависимости для этих композитов позволяют сделать вывод об отсутствии значительного влияния на структуру соотношения и количества этоксисиланов, введенных в систему для формирования неорганической составляющей. Полученные материалы характеризуются высокой термостойкостью, низкой диэлектрической проницаемостью. Значительное снижение диэлектрической проницаемости по сравнению с исходным полиимидом наблюдается для образцов с различным соотношением этоксисиланов при их содержании 20 %. Полученные нанокompозиты характеризуются высокой термостойкостью и могут быть использованы в условиях высоких температур.

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

T.A. Shantaliy,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine,
E-mail: shantaliitiana@gmail.com

S.D. Nesin,

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

I.L. Karpova,

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

M.M. Minenko,

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

M.V. Rukhaylo,

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

G.M. Nesterenko,

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

STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYIMIDE ORGANO-INORGANIC NANOCOMPOSITES BASED ON TETRAETHOXYSILANE AND METHYL TRIETHOXYSILANE

Heat-resistant polymer nanocomposites based on polyimide matrix and mixture of ethoxysilanes have been synthesized and investigated. Using the sol-gel method, samples were obtained based on pyromellitic acid dianhydride and 4,4'-diaminodiphenyl ether and mixtures of tetraethoxysilane and methyltriethoxysilane in the ratio (1: 1, 1: 2) in the amount (5, 20, 50% by weight of the original PACK). The influence of the ratio and content of ethoxysilanes on the structure and properties of nanocomposites was studied by the methods of X-ray structural analysis, dielectric spectroscopy and thermogravimetric analysis. The established structural dependences for these composites allow us to conclude that there is no significant effect of the ratio and amount of ethoxysilane introduced into the system to form the inorganic component on the structure. . The obtained materials are characterized by high thermal stability, low dielectric constant. The greatest decrease in dielectric constant compared to the original polyimide is observed for samples with different ethoxysilane ratio at 20% content. The resulting nanocomposites are characterized by high thermal stability and can be used in high temperature conditions.

Keywords: *polyimide, nanocomposite, ethoxysilane, structure, dielectric constant, heat resistance.*