



<https://doi.org/10.15407/polymerj.47.02.068>
УДК 541.64:542.954

НАТАЛІЯ КОЗАК

e-mail: kozaksmalt@ukr.net

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, 02155, Київ, Україна

ТЕТЯНА ШАНТАЛІЙ

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, 02155, Київ, Україна

СТАНІСЛАВ НЕСІН

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, 02155, Київ, Україна

КАТЕРИНА ДРАГАН

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, 02155, Київ, Україна

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРУВАННЯ ПОЛІІМІДНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ ЗАЛЕЖНО ВІД БУДОВИ НЕОРГАНІЧНОЇ СКЛАДОВОЇ

Для органо-неорганічних (гібридних) наноккомпозитів на основі лінійного полііміду та різних етоксисиланів — тетраетоксисилану (ТЕОС) і метилтриетоксисилану (МТЕС) методами ШКРРП і радіоспектроскопії розглянуто вплив вмісту й будови неорганічної складової на близький порядок, ступінь кристалічності та проникність органічної матриці за різного співвідношення компонентів. Досліджено наноккомпозити на основі полііміду лінійної будови, який отримували при взаємодії піромелітового діангідриду та 4,4'-діамінодіфенілового етеру, і неорганічної складової, отриманої з використанням ТЕОС, ТЕОС:МТЕС за співвідношення компонентів 1:1 і ТЕОС:МТЕС за співвідношення компонентів 1:2. ТЕОС утворює неорганічну сітку загальної формули $(\text{SiO}_2)_n$, МТЕС утворює більш розпушену неорганічну сітку загальної формули $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5})_n$. Вміст етоксисиланів становив 5, 20 і 50 мас.%. Дані для композитів порівнювали з характеристиками вихідного полііміду. Показано зростання аморфності поліімідної матриці при збільшенні частки МТЕС. Знайдено кореляцію між проникністю наноккомпозитів і структурним параметром, що характеризує співвідношення між розміром кристалітів і періодом близького впорядкування полімеру.

Ключові слова: наноккомпозити, поліімід, ШКРРП, близький порядок, ступінь кристалічності, парамагнітний зонд, проникність.

Вступ

Органо-неорганічні гібридні системи — важливий клас матеріалів нового покоління, які поєднують властивості неорганічної фази та

органічних полімерів. Особливу увагу приділено наноккомпозитам на основі поліімідів (ПІ), зокрема таким цінним властивостям ПІ як термостійкість, міцність, низький коефіцієнт теплового розширення та діелектрична проникність.

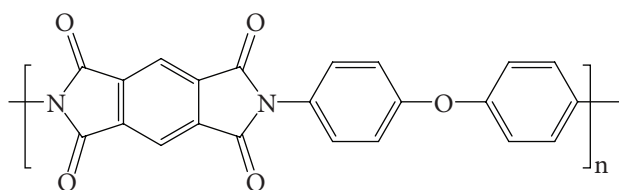
Цитування: Козак Н., Шанталій Т., Несін С., Драган К. Особливості структурування поліімідних наноккомпозитів залежно від будови неорганічної складової. *Полімерний журнал*. 2025. 47, № 2. С. 68—74. <https://doi.org/10.15407/polymerj.47.02.068>

© Publisher PH “Akademperiodyka” of the NAS of Ukraine, 2025. This is an open access article distributed under the CC BY-ND 4.0 licence

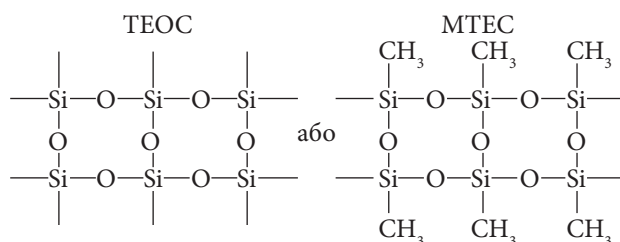
Раніше [1] нами вивчено вплив полімерної матриці на кінцеву морфологію та властивості неорганічної нанофази для нанокмполімерів на базі ПІ. Неорганічна фаза, яка формується в процесі золь-гель-синтезу поліімідовмісних нанокмполімерів, змінює структуру й динамічні характеристики органічної фази [2]. Варто підкреслити, що вплив будови як неорганічного компонента на органічну матрицю, так і органічного компонента на неорганічну сітку однаково важливі для формування структури всієї гібридної органо-неорганічної системи та її властивостей [3].

Експериментальна частина

Нанокмполімери були отримані з використанням двостадійного методу синтезу ПІ [4]. На першій стадії була синтезована поліамідокислота (ПАК) з кінцевими етоксисилановими групами взаємодією 4,4'-діамінодифенілового ефіру з діангідридом піромелітової кислоти за наявності 3-амінопропілтриетоксисилану. Шляхом додавання до розчину поліамідокислоти різної кількості ТЕОС і суміші ТЕОС-МТЕС за співвідношення компонентів 1:1 чи 1:2 (5, 20 або 50 мас.% від ваги вихідної ПАК) отримували поліімідовмісні нанокмполімери за різного вмісту неорганічної складової. Детально методику отримання нанокмполімерів описано в роботах [2, 3, 5]. Будову ПІ матриці можна подати структурною формулою:



Будову отриманої неорганічної складової можна подати таким чином:



Характер близького впорядкування поліімідних нанокмполімерів аналізували з викорис-

танням рентгенодифракційного методу. Профілі ширококутового розсіювання рентгенівських променів (ШКРРП) отримували в діапазоні кутів розсіювання від 2 до 40° з використанням дифрактометра ДРОН 2,0 і випромінювання мідного анода, відфільтрованого нікелем. Для дослідження зразків використовували кювети завтовшки 2,0 мм з лавсановими віконцями 17 мкм. Детальний опис рентгенодифракційних експериментів та обробки даних наведено в роботі [6]. Аналізували дифрактограми з застосуванням методик, описаних у роботах [6, 7].

Нітрокисильний парамагнітний зонд (пмз) 2,2,6,6'-тетраметилпєридин-1-оксид (ТЕМПО) вводили в плівки дифузєю з розчину в дихлорометані. Плівки за н. у. експонували в розчині ТЕМПО в дихлорометані за концентрації 0,005М протягом доби за температури 20°C з подальшим вакуумуванням зразків за такої ж температури для видалення залишків розчинника.

Спектри ЕПР ТЕМПО записували в термостатованому резонаторі радіоспектрометра РЕ-1306, оснащеного аналогово-цифровим перетворювачем (Insoftus) за температури 20 °C. Калібрувальними зразками були дифенілпєкрилгєдразил (ДФПГ) зі значенням g-фактора $g = 2,0036$ та іони $Mn(II)$ у матриці MgO зі значенням g-фактора $g = 2,0015$ та атєстованою величиною розщєплення компонент надтонкої структури. Інтегральну інтенсивність спектра визначали як подвійний інтеграл експериментальної кривої, яка є першою похідною ЕПР сигналу зонда.

Дослідження дієлектричної проникності були проведені за допомогою дієлектричного спектрометра, розробленого на базі мосту змінного струму Р5083 за кімнатної температури і частоти від 10^2 до 10^5 Гц.

Результати дослідження та їх обговорення

Використання рентгенодифракційного методу ШКРРП дає змогу характеризувати особливості формування структури в гібридних системах на основі ПІ для різних етоксисиланів, зокрема ТЕОС і композицій ТЕОС і МТЕС.

На рис. 1—3 наведені криві ширококутового розсіювання вихідним ПІ і композиціями

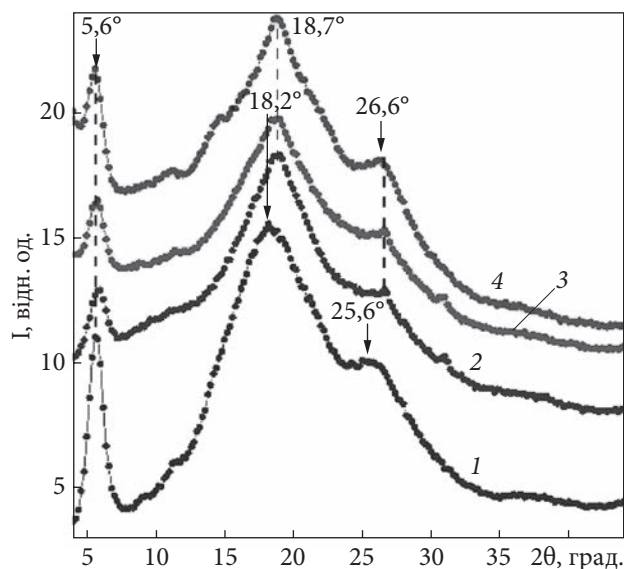


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми поліімідних композитів за вмісту ТЕОС: 0 (1); 5 (2); 20 (3) і 50 мас.% (4)

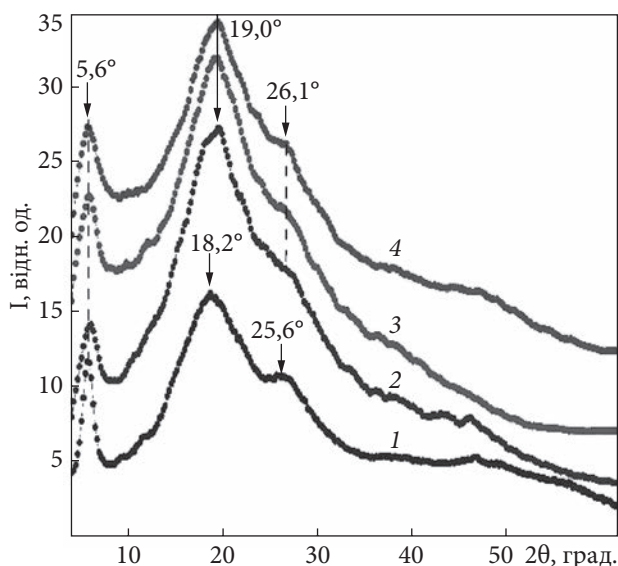


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми поліімідних композитів за вмісту ТЕОС:МТЕС (1:1) : 0 (1); 5 (2); 20 (3) і 50 мас.% (4)

на його основі з ТЕОС, ТЕОС:МТЕС (1:1), ТЕОС:МТЕС (1:2) за різного вмісту неорганічної складової (5, 20 або 50 мас.%).

З наведених дифракційних кривих видно, що вихідний ПІ має аморфно-кристалічну структуру. Він характеризується наявністю центрального дифузного максимуму за $2\theta \approx 18,2^\circ$ та кристалічного піка у вигляді плеча за $2\theta \approx 25,6^\circ$ на фоні аморфного гало. Слід зазначити, що інтенсивний дифракційний максимум з вершиною за кута розсіювання близько $5,6^\circ$

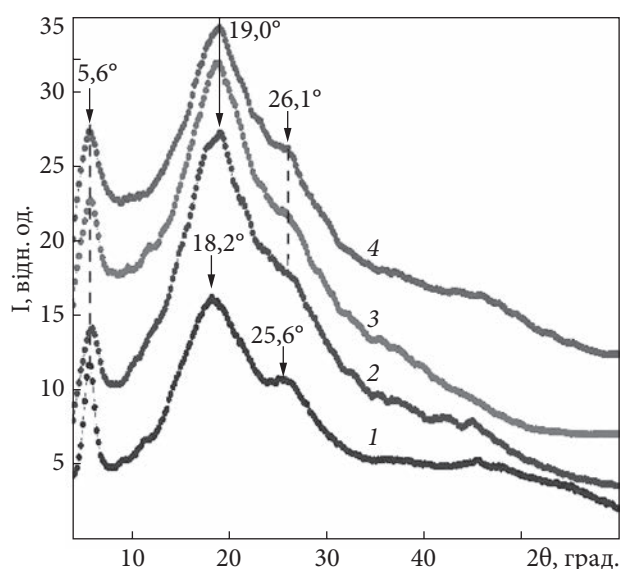


Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми поліімідних композитів за вмісту ТЕОС:МТЕС (1:2) : 0 (1); 5 (2); 20 (3) і 50 мас.% (4)

відповідає бреггівській періодичності 1,58 нм і описує впорядкованість вищого рівня, пов'язану з просторово-впорядкованим розподілом ароматичних фрагментів молекулярного ланцюга ПІ [9].

Наявність неорганічної фази в нанокompозитах на основі ТЕОС спричиняє помітні зміни ширококутових дифрактограм. При цьому за збільшення вмісту ТЕОС від 5 до 50 мас.% (рис. 1) вираженість кристалічного піка $2\theta \approx 25,6^\circ$ послідовно збільшується та відбувається його зсув у бік більших кутів.

Для системи за вмісту ТЕОС:МТЕС = 1:1 (рис. 2) не спостерігали помітної кореляції між кількістю неорганічного компонента й інтенсивністю кристалічного піка, який залишається чітко вираженим лише для композиту за 50 %-вого вмісту етоксисиланів.

Для системи за вмісту ТЕОС:МТЕС (1:2) (рис. 3) вираженість кристалічного піка за $2\theta \approx 25,6^\circ$ помітно зменшується, причому інтенсивність цього піка й аморфного гало для таких нанокompозитів практично однакова, тобто дифракційні криві демонструють незначну залежність від вмісту неорганічного компонента.

Для всіх розглянутих систем дифракційний максимум з вершиною при куті розсіювання близько $5,6^\circ$, пов'язаний з просторово-впорядкованим розподілом ароматичних фрагментів молекулярного ланцюга ПІ,

практично не змінюється від природи й кількості неорганічної компоненти.

Кількісну оцінку характеристик спостережених змін (розміру кристалічних утворень — кристалітів) окремо вираженого дифракційного максимуму $2\theta \approx 25,6^\circ$ ми провели з застосуванням формули Шеррера [7]:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_m},$$

де: β — ширина на половині висоти дифракційного максимуму (в радіанах); k — коефіцієнт, залежний від форми зони кореляції (якщо форма невідома, то $k = 0,9$).

У табл. 1 наведено значення півширини й обчислені за формулою розміри кристалітів і ступінь кристалічності досліджених систем.

Для визначення ступеня кристалічності ($X_{кр}$) досліджуваних зразків використовували формулу [6]:

$$X_{кр} = Q_{кр} / (Q_{кр} + Q_{ам}),$$

де: $Q_{кр}$ — площа дифракційного максимуму, що характеризує кристалічну структуру аморфно-кристалічного полімеру; $(Q_{кр} + Q_{ам})$ — загальна площа дифракційних максимумів у діапазоні кутів розсіювання від 12 до 26 градусів.

У табл. 1 наведено обчислені на основі даних ширококутової рентгенографії параметри близького впорядкування гібридних поліімідних нанокompозитів, синтезованих з використанням етоксисиланів різної будови і складу.

Для нанокompозитів зв вмісту 5, 20 і 50 мас.% ТЕОС розмір кристалітів зростає у півтора—два

Таблиця 1. Значення параметрів, обчислених на основі даних ШКРРП

Номер зразка	Співвідношення ТЕОС:МТЕС	Вміст ТЕОС+МТЕС, мас.%	Номер піка	$Q_m, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$d, \text{нм}$	$L, \text{нм}$	$X_{кр}, \%$
1	0	0	1	5,7	0,86	1,55	9,3	30
			2	18,2	7,0	0,49	1,2	
			3	25,6	9,5	0,35	0,9	
2	1:0	5	1	5,7	1,7	1,55	4,8	22
			2	18,7	7,0	0,47	1,2	
			3	26,3	6,8	0,34	1,3	
3	1:0	20	1	5,6	2,0	1,6	4,0	26
			2	18,7	7,5	0,47	1,1	
			3	26,8	4,8	0,33	1,85	
4	1:0	50	1	5,4	2,1	1,63	3,8	25
			2	19,1	7,5	0,46	1,1	
			3	26,6	5,0	0,33	1,8	
5	1:1	5	1	5,8	1,7	1,5	4,7	24
			2	18,4	8,8	0,48	0,95	
			3	26,3	10	0,35	0,9	
6	1:1	20	1	5,7	4,8	1,6	1,7	24
			2	18,5	10,6	0,48	0,79	
			3	27,2	12,9	0,33	0,7	
7	1:1	50	1	5,8	3,8	1,52	2,1	25
			2	18,7	10,7	0,47	0,78	
			3	26,6	7,0	0,34	1,3	
8	1:2	5	1	5,9	2,5	1,5	3,2	20
			2	18,4	10,7	0,48	0,78	
			3	26,8	13,3	0,33	0,7	
9	1:2	20	1	5,9	2,4	1,5	3,3	20
			2	18,6	10,9	0,47	0,76	
			3	27,0	11,4	0,33	0,78	
10	1:2	50	1	5,9	2,0	1,5	4,0	19,5
			2	18,7	10,0	0,47	1,47	
			3	25,4	18,9	0,35	0,46	

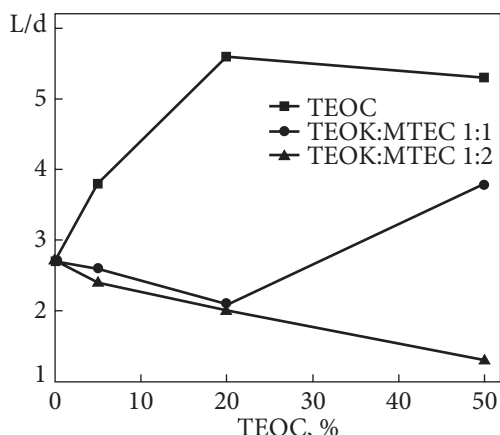


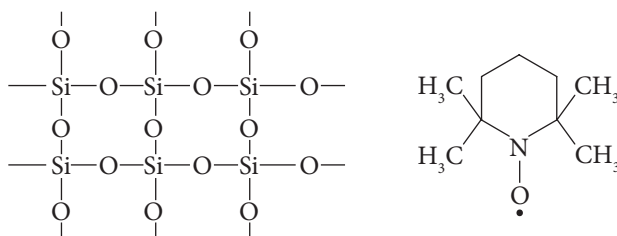
Рис. 4. Криві концентраційної залежності співвідношення L/d для розглянутих систем

рази порівняно з вихідним ПІ. Для нанокомпозитів за вмісту етоксисиланів ТЕОС:МТЕС (1:1) розмір кристалітів близький до їх розміру у вихідному ПІ. Натомість для нанокомпозитів за вмісту етоксисиланів ТЕОС:МТЕС (1:2) розмір кристалітів істотно менший порівняно з вихідним ПІ і зменшується при збільшенні вмісту етоксисиланів.

З даних табл. 1 видно, що при введенні неорганічної складової ступінь кристалічності ПП знижується з ~ 30 до ~ 19 %. Це можна пояснити зміною кінетики кристалізації ПП за наявності неорганічної складової, що спричиняє певне підвищення вмісту неупорядкованих структур (зростання аморфізації ПП матриці). Для всіх розглянутих систем зміни розмірів кристалітів корелюють з обчисленим ступенем кристалічності (табл. 1).

Зміна близького впорядкування характеризує вплив неорганічного компонента різного вмісту й будови на структурування ПП

матриці. Метод спінових зондів з використанням стабільних нітроксильних радикалів, який широко застосовують для дослідження молекулярної та фазової структури й динаміки полімерних систем, дає змогу отримати додаткову інформацію щодо впливу неорганічної складової на характеристики поліімідної органо-неорганічної гетерогенної системи. Він базується на залежності форми й параметрів спектра пмз від сегментальної рухливості макроланцюгів полімерного оточення зонда, а також на тому факті, що через стеричні характеристики неорганічної нанофази пмз може проникати лише в органічну матрицю.



Кількісною характеристикою здатності низькомолекулярного зонда до дифузії в полімерну матрицю є відносне значення інтегральної інтенсивності спектра ЕПР_{ПМЗ} — характеристика кількості парамагнітних центрів у ПІ порівняно з вихідною матрицею (I/I_0). У табл. 2 наведено характеристики проникності ПІ для низькомолекулярного зонда, співвідношення розмірів кристалітів (L) до міжплощинної відстані (d), а також величини діелектричної проникності.

Як видно з табл. 2, зростання проникності зонда в ПІ, яке можна пов'язати з розпушенням поліімідної матриці за наявності неорганічної фази, спостерігали практично для всіх нанокompозитів. Слід зауважити, що таке

Таблиця 2. Склад композитів, характеристики проникності та ступеня кристалічності

Номер зразка	Співвідношення ТЕОС:МТЕС	Вміст ТЕОС + МТЕС, мас. %	I/I_0 , дифузія з розчину ТЕМПО*	L/d	$X_{кр}$, %	Діелектрична проникність (ϵ')
1	0	0	1	2,7	30	3,18
2	1:0	5	0,9	3,8	22	2,93
3	1:0	20	5,9	5,6	26	2,94
4	1:0	50	6,9	5,3	25	2,98
5	1:1	5	1,88	2,6	24	2,98
6	1:1	20	1,25	2,1	24	2,78
7	1:1	50	2,23	3,8	25	3,12
8	1:2	5	3,94	2,0	20	3,09
9	1:2	20	2,11	2,4	20	2,68
10	1:2	50	2,63	1,3	19,5	3,01

* I_0 — інтегральна інтенсивність спектра зонда у ПІ матриці

зростання при цьому не завжди корелює зі зниженням діелектричної проникності. Це може бути наслідком часткової пластифікуючої дії розчинника в процесі введення зонда в поліімідну матрицю. На відміну від цього, при введенні зонда з пари без використання розчинника його пластифікуючий вплив відсутній. Як було показано в роботі [2], в такому разі спостерігали виразну кореляцію даних проникності з поліпшенням діелектричних характеристик.

З отриманих даних також видно, що величини проникності поліімідної матриці для низькомолекулярного зонда корелюють із величинами співвідношення L/d , обчисленого з результатів ШКРПП (табл. 1).

Відношення ефективного розміру кристалітів (L) до міжплощинної відстані (d) — важливий параметр, що характеризує структуру, властивості й організацію молекул у полімері. За високого значення цього відношення розмір кристалітів істотно перевищує період близького впорядкування, що здебільшого поліпшує механічну міцність і жорсткість системи. Але якщо розміри кристалітів менші за міжплощинні відстані (значення L/d невисоке), при зниженні міцності можна очікувати поліпшення еластичності.

Концентраційну залежність співвідношення L/d для розглянутих систем ілюструє рис. 4.

Як видно, найбільшу величину L/d мають зразки на основі ТЕОС, при цьому вони характеризуються переважно й найвищими значеннями

проникності, що може свідчити про значне розпушення аморфної частки поліімідної матриці. Найнижче значення L/d мають системи на основі ТЕОС:МТЕС (1:2). Загалом усі зразки на основі сумішей етоксисиланів (за винятком системи ТЕОС:МТЕС (1:1) 50 %) мають нижчі значення L/d , ніж система на основі одного ТЕОС.

З аналізу наведених на рис.4 кривих можна зробити вибір оптимального складу системи залежно від потрібних характеристик матеріалу.

Висновки

Досліджено органо-неорганічні (гібридні) нанокомпозити на основі лінійного ПІ й різних етоксисиланів, зокрема ТЕОС і композицій ТЕОС і МТЕС, методами ШКРПП і радіоспектроскопії та визначено вплив вмісту й будови неорганічної складової на близький порядок, ступінь кристалічності та проникність органічної матриці за різного співвідношення компонентів. Показано зростання аморфності поліімідної матриці при збільшенні частки МТЕС, який утворює розпушену неорганічну сітку. Знайдено кореляцію між проникністю нанокомпозитів і структурним параметром, що характеризує співвідношення між розміром кристалітів і періодом близького впорядкування полімеру. Отримано концентраційну залежність цього параметра для розглянутих систем, які дають змогу вибирати оптимальний склад системи для композитів з регульованими характеристиками.

REFERENCES

1. Privalko V. P., Shantalii T. A., Privalko E. G. Chapter 4 in: K Friedrich, S. Fakirov, Z. Zhang (Ed.) *Polymer-Composites: From Nano- to Macroscale*. Springer, **2005**: 63—76 https://doi.org/10.1007/0-387-26213-X_4
2. Kozak N. V., Shantalii T. A. Influence of the structure of an inorganic component on the permeability of low molecular probe into organo-inorganic polyimide nanocomposites based on tetraethoxysilane and methyltriethoxysilane. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2020, **2**: 67—72. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2020-129-2-67-72>
3. Kozak N. V., Shantalii T. A. Polyimide organic-inorganic hybrid composites with formed in situ inorganic nanophase: influence of host polyimide chemical structure on molecular dynamic and permeability. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2025, **114**: 250—260. <https://doi.org/10.1007/s10971-025-06674-z>
3. Bühler K-U Spezialplaste. *Academie Verlag*, Berlin, 1978.
4. Shantalii T. A., Drahan E. S., Fomenko A. A., Klepko V. V. Synthesis and properties of nanocomposites based on polyimide and tetraethoxysilane. *Polimernyi Zhurnal*, 2009, **31**, 4: 353—357.
5. Lipatov Yu. S., Shylov V. V., Homza Yu. P., Kruhliak N. E. *X-ray Methods for Studying of Polymer Systems*. K: Naukova dumka, 1982: 396.
6. Guinier A. X-ray diffraction: In crystals, imperfect crystals and amorphous bodies. USA: Freeman W.H. and Company, 1963: 378.
7. Buchachenko A. L., Kovarskiy A. L., Vasserman A. M. In *Advances in Polymer Science* (Z. A. Rogovin ed.), NY: Wiley, 1974.
8. Shantalii T. A., Homza Yu. P., Nesin S. D., Drahan K. S., Klepko V. V. Peculiarity of the formation structure of hybrid systems based on polyimide and tetraethoxysilane, *Polimernyi Zhurnal*, 2012, **34**, 1: 86—90.

Received 10.04.2025

Nataliia Kozak

ORCID: 0000-0001-6200-4048)

Institute of Macromolecular Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine

48 Kharkivske Highway, 02155 Kyiv, Ukraine

e-mail: kozaksmalt@ukr.net

Tetiana Shantalii

ORCID: 0000-0001-8540-217X

Institute of Macromolecular Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine

48 Kharkivske Highway, 02155 Kyiv, Ukraine

Stanislav Nesin

ORCID: 0000-0003-2162-3533

Institute of Macromolecular Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine

48 Kharkivske Highway, 02155 Kyiv, Ukraine

Kateryna Dragan

ORCID: 0000-0002-9948-9875

Institute of Macromolecular Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine

48 Kharkivske Highway, 02155 Kyiv, Ukraine

PECULIARITIES OF POLYIMIDE NANOCOMPOSITES STRUCTURING DEPENDING ON THE STRUCTURE OF THE INORGANIC COMPONENT

The influence of the content and structure of the inorganic component on the short-range order, degree of crystallinity, and permeability of the organic matrix of organo-inorganic (hybrid) nanocomposites based on linear polyimide and various ethoxysilanes, such as tetraethoxysilane (TEOS) and methyltriethoxysilane (MTES), was considered using the methods of WAXS and radio spectroscopy at different component ratios. The nanocomposites based on linear polyimide (obtained by the interaction of pyromellitic dianhydride and 4,4'-diaminodiphenyl ether) and an inorganic component obtained using TEOS, TEOS:MTES at a ratio of 1:1, and TEOS:MTES at a ratio of 1:2 were investigated. TEOS forms an inorganic network with the general formula $(\text{SiO}_2)_n$, MTES forms a looser inorganic network with the general formula $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5})_n$. The ethoxysilane content was 5 wt.%, 20 wt.%, or 50 wt.%. The data for the composites were compared with the characteristics of the original polyimide. The data showed that the amorphousness of the polyimide matrix increased with an increased proportion of MTES. The data showed that the amorphousness of the polyimide matrix increased with an increased proportion of MTES. A correlation was found between the permeability of nanocomposites and a structural parameter that characterizes the relationship between crystallite size and the period of short-range ordering of the polymer.

Keywords: *nanocomposites, polyimide, WAXS, short-range order, degree of crystallinity, paramagnetic probe, permeability.*