



<https://doi.org/10.15407/polymerj.48.03.108>

УДК: 541.64:542.954

Тетяна ШАНТАЛІЙ¹

ORCID: [0000-0001-8540-217X](https://orcid.org/0000-0001-8540-217X)

e-mail: shantaliitiana@gmail.com

Микола БОРИСЕНКО²

ORCID: [0000-0001-8707-1749](https://orcid.org/0000-0001-8707-1749)

e-mail: borysenko@yahoo.com

Людмила ГРИЩЕНКО²

ORCID: [0000-0002-0342-4859](https://orcid.org/0000-0002-0342-4859)

e-mail: liudmyla.grishchenko@gmail.com

Володимир МАЛИШЕВ³

ORCID: [0000-0002-7286-2166](https://orcid.org/0000-0002-7286-2166)

e-mail: malyshev@knu.ua

Валерій КЛЕПКО¹

ORCID: [0000-0001-8089-8305](https://orcid.org/0000-0001-8089-8305)

e-mail: klepko_vv@ukr.net

Владислав ЛІСНЯК^{1,2}

ORCID: [0000-0002-6820-1445](https://orcid.org/0000-0002-6820-1445)

e-mail: lisnyak@nas.gov.ua

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, 02155, Київ, Україна

² Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

вул. Олега Мудрака, 17, 03164, Київ, Україна

³ Навчально-науковий інститут високих технологій

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

просп. Глушкова, 4-г, 03022 Київ, Україна

СТРУКТУРНІ, ТЕРМІЧНІ ТА ЕЛЕКТРОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІІМІДНИХ КОМПОЗИТІВ З КАРБОНОВИМИ НАНОТРУБКАМИ НА ОСНОВІ РІЗНИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТРИЦЬ

Поліімідні композити на основі двох різних полімерних матриць, наповнені карбоновими нанотрубками (КНТ), охарактеризовано методами ІЧ-спектроскопії, рентгеноструктурного й термогравіметричного аналізу, а також досліджено їхні мікрохвильові характеристики. Об'єктами дослідження були композити на основі лінійної поліімідної матриці за вмісту 0,06 і 0,60 мас.% КНТ й композит на основі поліімідної матриці з карбовими замісниками, що містив 5 мас.% КНТ. ІЧ-спектри досліджених композитів характеризуються смугами поглинання, типовими для поліімідів. Рентгеноструктурні дослідження виявили зміни дифракційного профілю зі збільшенням

Цитування: Шанталій Т., Борисенко М., Грищенко Л., Малишев В., Клепко В., В. Лісняк. Структурні, термічні та електродинамічні властивості поліімідних композитів з карбоновими нанотрубками на основі різних полімерних матриць. *Полімерний журнал*. 2026. **48**, № 3. С. 108—122. <https://doi.org/10.15407/polymerj.48.03.108>

© Publisher PH “Akademperiodyka” of the NAS of Ukraine, 2026. This is an open access article distributed under the CC BY-ND 4.0 licence

вмісту КНТ у лінійній ПІ-матриці та істотні структурні відмінності композиту на основі ПІ з кардовими замісниками. Композит на основі ПІ з кардовими замісниками, що містить 5 мас. % КНТ, характеризується вищою термоокиснювальною стійкістю на основній стадії деструкції, а також вищими рівнями поглинання та відбиття електромагнітного випромінювання в Ка-діапазоні порівняно з композитами на основі лінійного ПІ. Виявлені відмінності можуть бути зумовлені сукупним впливом будови полімерної матриці та вмісту КНТ.

Ключові слова: поліімід, карбонанотрубки, кардові замісники, термостійкість, мікрохвильові властивості.

Вступ

Полііміди (ПІ) належать до класу високотермостійких полімерів, здатних тривало експлуатуватися за підвищених температур, і характеризуються хорошими фізико-механічними та діелектричними властивостями, що зумовлює значний інтерес до їх використання як матриць для композиційних матеріалів [1]. Наноккомпозити на основі ПІ застосовуються в електротехніці, мікроелектроніці, авіаційній та космічній промисловості. Особливий інтерес становлять ПІ-композити, наповнені карбовими нанотрубками (КНТ), введення яких може сприяти підвищенню електропровідності, поліпшенню механічних властивостей та хімічної стабільності матеріалів [2, 3]. Тому ПІ/КНТ-наноккомпозити є об'єктом інтенсивних досліджень [4, 5]. Актуальним напрямом є також створення полімерних композиційних матеріалів із заданими електромагнітними властивостями [6]. Композити з низьким рівнем електромагнітних втрат, прозорі в певних частотних діапазонах, можуть бути перспективними для покриттів антенних пристроїв, зокрема наземних радіолокаційних станцій, антен базових станцій мобільного зв'язку, а також для застосування в авіаційній та морській техніці.

ПІ/КНТ-наноккомпозити досліджують протягом останніх двох десятиліть, причому значну увагу приділено впливу вмісту, диспергування та функціоналізації КНТ на властивості поліімідної матриці. Показано, що введення КНТ може істотно впливати на механічні, електричні та діелектричні характеристики ПІ-композитів [2–5], а також на їхню надмолекулярну організацію [7]. Для систем із функціоналізованими КНТ встановлено вплив міжфазної взаємодії та диспергування нанонаповнювача на властивості ПІ/КНТ-композитів [2, 4, 8, 9]. Окремий напрям досліджень становлять електромагнітні властивості таких матеріалів. Показано, що ПІ/КНТ-композити можуть виявляти мікрохвильове поглинання,

характеристики якого залежать від вмісту КНТ, температури, товщини матеріалу та частотного діапазону [10, 11]. Сучасний стан досліджень ПІ/КНТ-наноккомпозитів, включаючи способи їх отримання, структурні особливості, властивості та можливі застосування, узагальнено в оглядах [12, 13].

Водночас взаємозв'язок між складом ПІ/КНТ-композитів, хімічною будовою полімерної матриці та їхніми структурними, термічними й електродинамічними характеристиками залишається недостатньо дослідженим. Тому метою цієї роботи було дослідити структурні, термічні та електродинамічні характеристики ПІ-композитів різного складу, наповнених КНТ, а також встановити відмінності, пов'язані з вмістом КНТ і будовою полімерної матриці.

Експериментальна частина

Для отримання наноккомпозитів було використано двостадійний метод синтезу ПІ [1], коли на першій стадії утворюється поліамідокислота, а потім відбувається її циклодегідратація з перетворенням на ПІ. Як нанонаповнювач використовували багатостінні карбові нанотрубки (КНТ), отримані методом CVD (BAT «Спецмаш», Україна), що характеризуються контурною довжиною 1,0–1,5 мкм, товщиною стінок ≈ 5 нм, зовнішнім діаметром близько 20 нм і питомою поверхнею 190 м²/г; вміст мінеральних домішок становив близько 0,1 %.

Вихідними компонентами були піромелітовий діангідрид і 4,4'-діамінодіфенілметан для утворення лінійної матриці та 9,9-біс-(4-амінофеніл)флуорен (анілінфлуорен) для отримання матриці з кардовими замісниками. Попередньо готували суміш вихідного діаміну з необхідною кількістю КНТ шляхом диспергування в невеликій кількості диметилацетаміду протягом 5 хв на ультразвуковому диспергаторі УЗДН-2Т. Таке попереднє оброблення сприяє диспергуванню КНТ у реакційному середовищі та їх більш рівномірному розподілу в

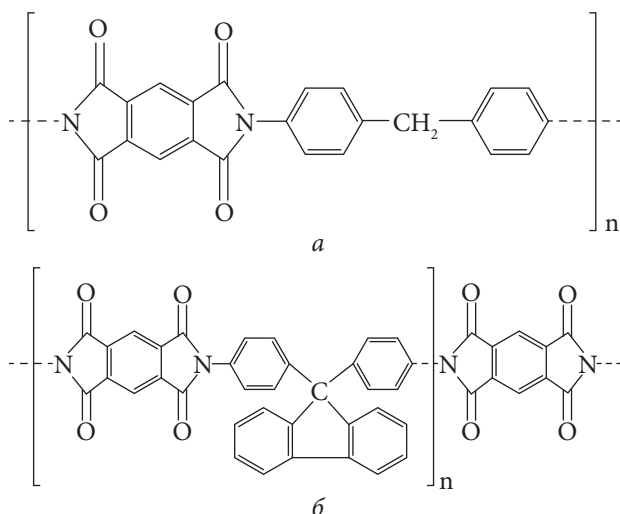


Рис. 1. Структурні формули ПІ матриць: лінійної (а) та з кардовими замісниками (б)

полімерній матриці [7]. Далі цю суміш завантажували в реактор, додавали таку кількість розчинника, щоб концентрація отриманого розчину поліамідокислоти становила 20 %. До розчину при інтенсивному перемішуванні порціями додавали піромелітовий діангідрид, потім розчин перемішували протягом 3 год, виливали на скло, оброблене диметилдихлорсиланом, і шляхом ступінчастого нагрівання з подальшим витримуванням тонких плівок протягом 2 год за кожної з температур 80, 100, 150, 200, 250 і 290 °С отримували ПІ, наповнений КНТ. Було синтезовано зразки на основі лінійної матриці за вмісту 0,06 і 0,60 мас.% КНТ, позначені далі як **1** і **2** відповідно, та на основі матриці з кардовими замісниками за вмісту 5,00 мас.% КНТ, позначений далі як **3**. Структурні формули ПІ-матриць наведено на рис. 1.

ІЧ-спектри з Фур'є-перетворенням (FTIR) реєстрували в режимі порушеного повного внутрішнього відбиття (ATR) за допомогою приставки QATR-10, поєднаної зі спектрометром Shimadzu IRTracer-100 (Shimadzu Co., Кіото, Японія). Спектри записували в діапазоні 4000—500 см^{-1} з роздільною здатністю 4 см^{-1} шляхом накопичення 30 сканувань. Для кожного зразка виконували щонайменше три незалежні вимірювання. Для забезпечення надійного контакту між зразком і алмазним кристалом ATR плівки притискали до поверхні кристала за допомогою стандартного механічного притискача. Перед аналізом ІЧ-спектрів було виконано корекцію атмосферних внесків,

що дало змогу мінімізувати вплив смуг поглинання водяної пари та діоксиду вуглецю на спектри зразків. Подальший аналіз проводили з використанням скоригованих спектрів.

Рентгеноструктурний аналіз виконували в геометрії відбиття Брегга—Брентано (θ — 2θ) на дифрактометрі ДРОН-3М з використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання ($\lambda = 0,15418 \text{ нм}$) і нікелевого фільтра. Сканування здійснювали в діапазоні $2\theta = 5$ — 70° з кроком $0,05^\circ$ за швидкості $2^\circ \cdot \text{хв}^{-1}$.

Для кількісного аналізу асиметричних дифракційних профілів проводили їх емпіричне розкладання на окремі компоненти в діапазоні $2\theta = 5$ — 70° . Експериментальні профілі апроксимували сумою псевдо-Войтівських функцій з урахуванням сталої фонові складової. Для отриманих компонент визначали положення максимумів, а відповідні значення характерної відстані (d) розраховували за рівнянням Брегга. Розкладання використовували для кількісного опису форми та асиметрії дифузних профілів; виділені компоненти не розглядали як самостійний доказ наявності окремих кристалічних фаз.

Отримані дифрактограми використовували також для оцінки змін структурної організації ПІ-матриці залежно від її хімічної будови та вмісту КНТ. Для побудови різницевих дифрактограм вихідні експериментальні дифракційні профілі без додаткової корекції базової лінії нормували за інтегральною інтенсивністю в діапазоні $2\theta = 5$ — 35° . Нормовану інтенсивність визначали як: $I_{\text{норм}}(2\theta) = I(2\theta) / \int_5^{35} I(2\theta) d(2\theta)$. Різницеві дифрактограми розраховували шляхом поточкового віднімання нормованих інтенсивностей. Додаткового згладжування даних не проводили.

Термогравіметричний аналіз (ТГА) проводили на повітрі за допомогою дериватографа Q-1500. Зразки масою близько 0,1 г нагрівали від 30 до 1000 °С за сталої швидкості нагрівання $10^\circ\text{C} \cdot \text{хв}^{-1}$. У процесі нагрівання реєстрували термогравіметричні (ТГ) і диференціально-термогравіметричні (ДТГ) криві, а також криві диференціально-термічного аналізу (ДТА). Криві ДТА записували відносно порожнього корундового тигля як еталона. Отримані дані використовували для оцінювання термічної стабільності матеріалів, визначення температури початку деструкції та аналізу стадій термічного розкладання.

Термічну стабільність характеризували температурами, що відповідають втраті 5, 10 та 50 % маси ($T_{5\%}$, $T_{10\%}$ та $T_{50\%}$), а температуру максимальної швидкості розкладання визначали за положенням максимуму на ДТГ-кривій ($T_{\max}$). Ступінь перетворення α для кінетичного аналізу обчислювали за даними ТГ-кривих як відношення поточної втрати маси до загальної втрати маси в досліджуваному інтервалі розкладання. Для визначення енергії активації (E_a) термічного розкладання застосовували метод Коутса—Редферна (Coats—Redfern), який ґрунтується на лінеаризації інтегральної форми кінетичного рівняння реакції [14, 15]. Величину E_a визначали за нахилом лінійної залежності, побудованої відповідно до рівняння Коутса—Редферна [15].

Електродинамічні характеристики композитів досліджували в Ка-діапазоні частот 26—38 ГГц [16]. Мікрохвильові дослідження були проведені за допомогою скалярного мережевого аналізатора НВЧ кіл [17] у вимірювальному тракті, який реалізований на основі регулярного металевого прямокутного хвиеводу відповідного частотного діапазону (типу WR-28). Розмір хвиеводу становив $7,2 \times 3,4$ мм (або 8-ми міліметровий). Абсолютна похибка вимірювання ослаблення (дБ) становить після усереднення та оброблення близько 0,03 дБ, а відносна — близько 0,1%.

Зразки виготовляли у вигляді плоских плівок завтовшки близько 100 мкм, з яких вирізали прямокутні вставки, геометрично сумісні з поперечним перерізом хвиеводу. Товщину кожного зразка визначали мікрометром з точністю $\pm 0,01$ мм. Перед вимірюванням поверхню зразків очищували від пилу й забезпечували щільне прилягання їх до фланців хвиеводно-вимірювальної секції без повітряних зазорів. Для кожного зразка, встановленого у вимірювальне вікно між двома фланцями хвиеводу [17], виконували щонайменше три незалежні цикли вимірювань, після чого отримані результати усереднювали.

Результати дослідження та їх обговорення

Для порівняння структурних особливостей отриманих композитів було проаналізовано рентгенівські дифрактограми трьох зразків за

різного вмісту КНТ на основі двох полімерних матриць. Результати дослідження подані на рис. 2 і в табл. 1.

Для зразків **1** і **2** у низькокутовій області дифракційного профілю виділяється слабкий внесок з максимумом при $2\theta \approx 5,7$ — $6,1^\circ$, який не спостерігається для зразка **3**. Відповідна характерна відстань, розрахована за рівнянням Бреґга, становить близько 1,5 нм. Поява цього внеску може бути пов'язана з особливостями локального впорядкування окремих фрагментів лінійної ПІ-матриці. Однак з огляду на його низьку інтенсивність і розташування поблизу нижньої межі дослідженого кутового діапазону таке структурне віднесення слід розглядати лише як припущення.

Характерні для багатостінних КНТ графіто-подібні рефлекси (002) та (100), які зазвичай спостерігаються відповідно близько $2\theta = 26^\circ$ і 42 — 44° , на дифрактограмах композитів не проявляються як окремі вузькі максимуми. Апроксимація дифракційних профілів виявляє широкі внески в цих кутових областях, однак їх однозначне віднесення до КНТ неможливе через перекривання з широким дифузним розсіюванням ПІ-матриці. Для зразків **1** і **2** додатковим чинником є низький вміст КНТ. Тому ці компоненти розглядаються переважно як емпіричні складові сумарного дифракційного профілю, а не як самостійні рефлекси КНТ.

Для кількісного опису форми дифузного розсіювання експериментальні дифракційні

Таблиця 1. Параметри компонент емпіричного розкладання дифракційних профілів ПІ-композитів

Зразок	Вміст КНТ, мас. %	Компонента	$2\theta_{\max}, ^\circ$	$d, \text{\AA}$
1	0,06	1	6,06	14,58
		2	19,37	4,58
		3	27,72	3,22
		4	37,07	2,42
		5	43,71	2,07
2	0,60	1	5,70	15,49
		2	18,04	4,91
		3	24,98	3,56
		4	35,75	2,51
3	5,00	1	14,15	6,25
		2	21,33	4,16
		3	42,11	2,14

Примітка. $2\theta_{\max}$ — положення максимуму апроксимованої компоненти; d — характерна відстань, розрахована за рівнянням Бреґга.

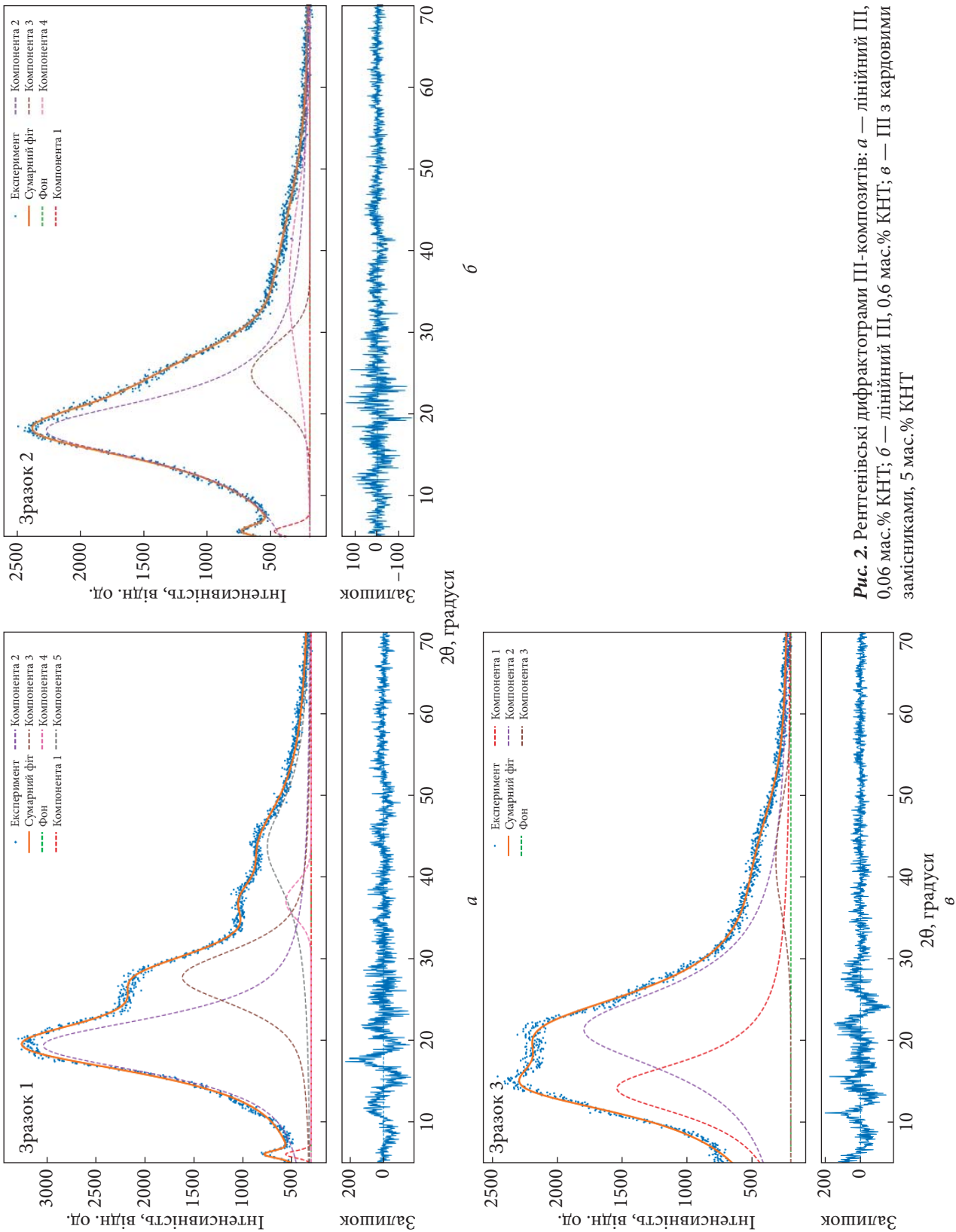


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми ПІ-композитів: а — лінійний ПІ, 0,06 мас. % КНТ; б — лінійний ПІ, 0,6 мас. % КНТ; в — ПІ з карбовими замісниками, 5 мас. % КНТ

профілі було апроксимовано набором широких компонент. Для зразка **1** основна дифузна компонента має максимум при $2\theta = 19,37^\circ$ ($d = 4,58 \text{ \AA}$). Крім неї, у висококутовій області виділяється широкий внесок із максимумом близько $27,72^\circ$ ($d = 3,22 \text{ \AA}$), який зумовлює виражене плече експериментального профілю в області $25\text{—}34^\circ$. Накладання цих компонент описує асиметрію дифузного гало та положення максимуму сумарного експериментального профілю близько 20° .

Для зразка **2** основна дифузна компонента зміщується в область менших кутів до $2\theta = 18,04^\circ$ ($d = 4,91 \text{ \AA}$). Водночас висококутовий внесок істотно послаблюється, внаслідок чого дифракційний профіль стає більш симетричним. Отже збільшення вмісту КНТ від 0,06 до 0,60 мас.% у лінійній ПІ-матриці супроводжується не лише зміщенням основної дифузної компоненти, але й помітною зміною форми дифузного розсіювання.

Дифракційний профіль зразка **3** має складнішу асиметричну форму і описується двома широкими перекривними компонентами з максимумами близько $2\theta = 14,15^\circ$ ($d = 6,25 \text{ \AA}$) та $21,33^\circ$ ($d = 4,16 \text{ \AA}$). Таке розкладання характеризує форму дифузного профілю і не свідчить саме по собі про наявність двох окремих фаз. Зразок **3** істотно відрізняється від зразків **1** і **2** як хімічною будовою ПІ-матриці, так і значно вищим вмістом КНТ, тому однозначно розділити внесок цих двох чинників у зміну дифракційного профілю за наявними даними неможливо.

Для наочного порівняння структурних особливостей дифрактограми накладали одна на одну, а також будували різниці дифрактограми (рис. 3) шляхом поточкового віднімання відповідних нормованих дифракційних профілів ($2\text{—}1$, $3\text{—}1$ і $3\text{—}2$).

Аналіз різницевої дифрактограм виявив відмінності між усіма дослідженими зразками. Для зразка **2** порівняно зі зразком **1** спостерігали перерозподіл дифракційної інтенсивності: позитивний внесок в області менших кутів з максимумом при $2\theta = 15,8^\circ$ та негативний внесок у висококутовій області з мінімумом близько $28,6^\circ$. Такий характер різницевої кривої узгоджується зі зміщенням основного дифузного максимуму в область менших кутів та істотним послабленням висококутового плеча в області $25\text{—}34^\circ$. Отже збільшення вмісту КНТ у лінійній ПІ-матриці від 0,06 до 0,60 мас.% супроводжується зміною не лише положення, а й форми дифузного гало.

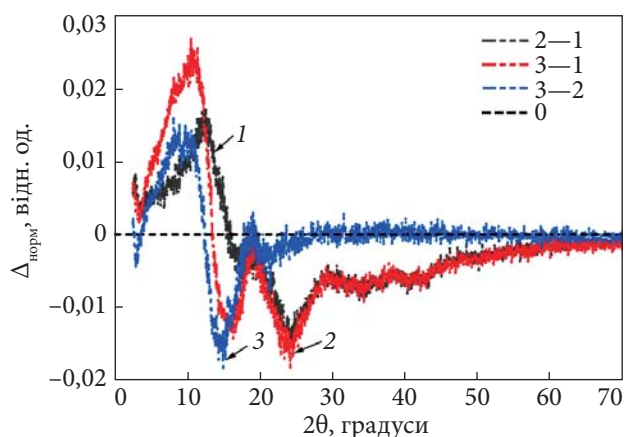


Рис. 3. Різницеві дифрактограми ПІ-композитів: $2\text{—}1$, $3\text{—}1$ і $3\text{—}2$, розраховані після нормування експериментальних дифракційних профілів за інтегральною інтенсивністю в діапазоні $2\theta = 5\text{—}35^\circ$

області $25\text{—}34^\circ$. Отже збільшення вмісту КНТ у лінійній ПІ-матриці від 0,06 до 0,60 мас.% супроводжується зміною не лише положення, а й форми дифузного гало.

Для зразка **3** відмінності більш виражені. Різницева дифрактограма $3\text{—}1$ характеризується позитивним внеском в області менших кутів з максимумом близько $2\theta = 13,8^\circ$ і негативним внеском у висококутовій області з мінімумом близько $28,7^\circ$. Різницева дифрактограма $3\text{—}2$ також демонструє істотний перерозподіл інтенсивності, з позитивним максимумом близько $11,2^\circ$ та негативним мінімумом близько $18,5^\circ$. Це свідчить про істотну відмінність форми дифузного гало зразка **3** від профілів зразків **1** і **2**. Оскільки зразок **3** відрізняється від них одночасно хімічною будовою ПІ-матриці та значно вищим вмістом КНТ, однозначно розділити внесок цих двох чинників за наявними рентгеноструктурними даними неможливо.

Отже збільшення вмісту КНТ від 0,06 до 0,60 мас.% у лінійній ПІ-матриці супроводжується перерозподілом дифракційної інтенсивності, зміщенням основного дифузного максимуму в область менших кутів та послабленням висококутового плеча. Найбільш виражені відмінності дифракційного профілю спостерігаються для зразка **3**, який відрізняється від зразків **1** і **2** як хімічною будовою полімерної матриці, так і значно вищим вмістом КНТ.

Виявлені зміни дифракційного профілю зі збільшенням вмісту КНТ у лінійній ПІ-матриці

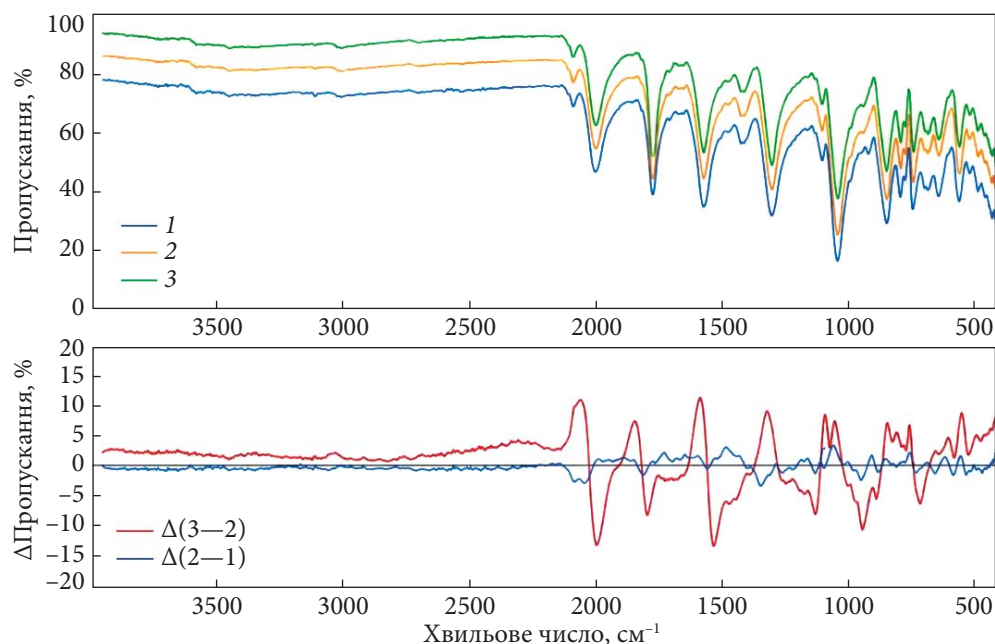


Рис. 4. ІЧ-спектри з Фур'є-перетворенням (ATR-FTIR) ПІ-композитів після атмосферної корекції та відповідні різницеві спектри: 1 — композит на основі лінійної ПІ-матриці з 0,06 мас.% КНТ; 2 — композит на основі лінійної ПІ-матриці з 0,60 мас.% КНТ; 3 — композит на основі ПІ з кардовими замісниками, що містить 5,00 мас.% КНТ

узгоджуються з результатами попереднього дослідження структурної організації аналогічної системи методом малокутового рентгенівського розсіювання [7]. Згідно з попередніми даними [7], збільшення вмісту КНТ понад поріг перколяції (~0,05 мас.%) супроводжувалося змінами просторової періодичності мікрофазової структури ПІ. У досліджених нами композитах збільшення вмісту КНТ від 0,06 до 0,60 мас.% у лінійній ПІ-матриці також супроводжується зміною дифракційного профілю, зокрема зміщенням основної дифузної компоненти в область менших кутів. Отже результати обох досліджень узгоджуються з уявленням про зміни надмолекулярної організації ПІ зі зміною вмісту КНТ.

ІЧ-спектри досліджених ПІ-композитів 1 (0,06 мас.% КНТ), 2 (0,60 мас.% КНТ) і 3 (5,00 мас.% КНТ) наведено на рис. 4.

У всіх досліджених зразках спостерігали набір характерних смуг поглинання, властивих ПІ [18]. Найінтенсивніші смуги локалізовані в діапазонах 1780—1710, 1510—1500, 1360—1350 і 1180—1080 см⁻¹ та відповідають коливанням карбонільних груп C=O, ароматичних фрагментів і зв'язків C—N (див. табл. 2). Спектри всіх досліджених композитів містять смуги,

характерні для імідного циклу: 1780, 1720, 1380 і 720 см⁻¹. Смуга амідного карбонілу при 1650 см⁻¹ у спектрах не виявляється, що узгоджується з утворенням імідних циклів у досліджених композитах.

У спектрах досліджених композитів додаткових смуг поглинання, які можна було б однозначно пов'язати з КНТ, не виявлено. Водночас окремий ATR-FTIR спектр вихідних КНТ не дає змоги коректно відокремити їхній внесок у спектрі композиту шляхом спектрального віднімання, оскільки інтенсивності ATR-спектрів компонентів не є строго адитивними, а для КНТ характерне широкомуглове ІЧ-поглинання. Слід також враховувати, що спектр окремо сформованої ненаповненої ПІ-матриці не повністю еквівалентний спектру полімерної фази у складі композиту, оскільки введення КНТ може впливати на надмолекулярну організацію полімеру та ATR-відгук композиту. Тому пряме спектральне віднімання спектра ненаповненої матриці також не забезпечує однозначного виділення внеску КНТ. З огляду на це інтерпретацію ІЧ-спектрів обмежено порівнянням спектральних особливостей досліджених композитів.

Найбільш виражені спектральні відмінності спостерігали в областях 1700—1780, 1500 і

1080—1360 см^{-1} , які відповідають коливанням карбонільних груп, ароматичних фрагментів і зв'язків С—N. Для зразка **1** (0,06 мас.% КНТ) зазначені смуги найбільш чітко виражені. Для зразка **2** (0,60 мас.% КНТ) спостерігали лише незначний перерозподіл відносної інтенсивності окремих смуг. Для зразка **3** (5,00 мас.% КНТ) спостерігали зміну форми спектра, зменшення виразності окремих смуг і підвищення спектрального фону. Такі особливості можуть бути пов'язані з сукупним впливом будови полімерної матриці з кардовими замісниками та більшого вмісту КНТ.

Для детальнішого порівняння спектральних відмінностей між зразками додатково побудовано різницеві спектри $\Delta(3-2)$ та $\Delta(2-1)$, які отримували шляхом поточкового віднімання відповідних ATR-FTIR спектрів після атмосферної корекції без додаткового масштабування інтенсивності. Такий підхід дає змогу наочно виявити відмінності між спектрами досліджених композитів.

Різницеви́й спектр $\Delta(2-1)$ характеризує відмінності між композитами за різного вмісту КНТ у лінійній ПІ-матриці, тоді як спектр $\Delta(3-2)$ відображає сукупні відмінності, пов'язані як із будовою полімерної матриці, так і з вмістом КНТ.

Аналіз різницеви́х спектрів показав, що найбільші спектральні зміни локалізуються в областях 1775—1700, 1600—1500, 1385, 1235—1120 і близько 720 см^{-1} , характерних для коливань імідного циклу й ароматичного каркаса ПІ. У різницево́му спектрі $\Delta(3-2)$ спектральні відмінності більш виражені, ніж у спектрі $\Delta(2-1)$, що вказує на більші відмінності між спектрами зразків **2** і **3**. Оскільки ці зразки різняться одночасно будовою полімерної матриці та вмістом КНТ, внесок кожного з цих чинників у виявлені спектральні відмінності окремо визначити неможливо. Тому спектр $\Delta(3-2)$ слід розглядати як відображення їх сукупного впливу.

Виявлені спектральні особливості доповнюють результати рентгеноструктурного аналізу, які також вказують на відмінності в надмолекулярній організації досліджених композитів.

Термічну поведінку досліджених полімерних композитів оцінювали за даними ТГ, ДТГ і ДТА, отриманими під час нагрівання зразків композитів на повітрі (рис. 5 і 6). За даними

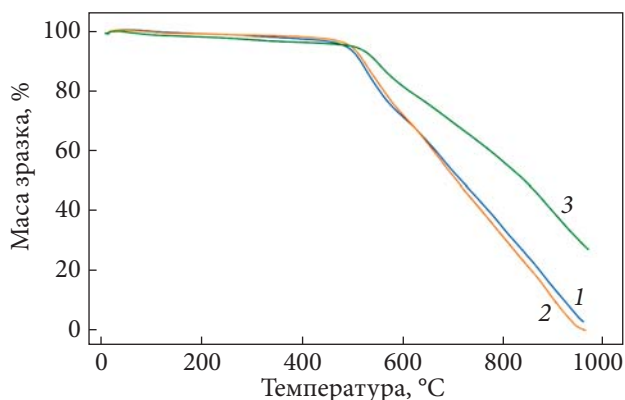


Рис. 5. ТГ-криві досліджених композитів: **1** — композит **1**; **2** — композит **2**; **3** — композит **3**

Таблиця 2. Основні смуги поглинання ІЧ-спектрів ПІ композитів

Хвильове число, см^{-1}	Призначення смуги
3030—3040	Валентні коливання ароматичних С—Н
2910—2930	Валентні коливання аліфатичних С—Н
1770—1780	Асиметричні валентні коливання С=О імідного циклу
1700—1720	Симетричні валентні коливання С=О імідного циклу
1500—1510	Коливання ароматичного кільця та С=C
1350—1365, 1080—1180	Коливання С—N
720—730	Деформаційні коливання імідного циклу

ТГ-аналізу зразки **1** і **2** демонструють близьку термоокиснювальну поведінку. Основна втрата маси для них відбувається в температурно-му інтервалі від ~500 до 800 $^{\circ}\text{C}$, а залишкова маса за $T = 970-980^{\circ}\text{C}$ незначна, що свідчить про майже повне окиснення полімерної матриці на повітрі. Збільшення вмісту КНТ від 0,06 до 0,60 мас.% не приводить до істотного підвищення термоокиснювальної стабільності. Натомість зразок **3** характеризується повільнішою втратою маси в області високих температур і значним кінцевим залишком. Однак цей ефект не можна приписувати лише підвищеному вмісту КНТ [19].

Отримані результати свідчать, що така термічна поведінка може бути зумовлена сукупним впливом підвищеного вмісту КНТ та особливостей термоокиснювальної деструкції ПІ-матриці з кардовими замісниками за наявності КНТ, що супроводжується формуванням більшого кінцевого залишку (табл. 3).

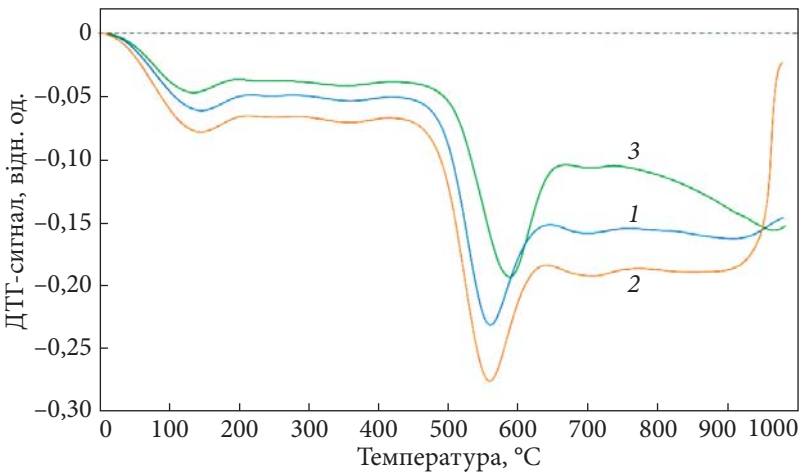


Рис. 6. ДТГ-криві досліджених композитів: 1 — композит 1; 2 — композит 2; 3 — композит 3

Таблиця 3. Основні параметри ТГ/ДТГ-аналізу композитів на повітрі (швидкість нагрівання $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{хв}^{-1}$)

Зразок	Вміст КНТ, мас. %	$T_{5\%}$, $^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}$, $^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}$, $^{\circ}\text{C}$	T_{max} за ДТГ, $^{\circ}\text{C}$	Залишок за $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, %	Кінцевий залишок, %
1	0,06	503	531	737	552	38	3
2	0,60	512	536	731	553	34	0
3	5,00	473	545	853	589	59	27

Таблиця 4. Характерні температури ДТА-ефектів

Зразок	Вміст КНТ, мас. %	Низькотемпературний мінімум, $^{\circ}\text{C}$	Основний ДТА-максимум, $^{\circ}\text{C}$	Високо-температурний максимум, $^{\circ}\text{C}$
1	0,06	91	633	869
2	0,6	68	642	843
3	5,0	82	653	900

Основні параметри ТГ/ДТГ аналізу композитів наведені в табл. 3.

Параметри $T_{5\%}$ і $T_{10\%}$ характеризують початкову область термоокиснювальної деструкції досліджених композитів. Для зразка 3 значення $T_{5\%}$ нижче, ніж для зразків 1 і 2. Водночас за параметрами $T_{10\%}$ і особливо $T_{50\%}$ зразок 3 має істотно вищі значення, ніж інші композити, що свідчить про вищу термоокиснювальну стійкість на основній стадії деструкції.

ДТГ-криві також проявляють відмінності між зразками (табл. 3). Для зразків 1 і 2 максимуми швидкості втрати маси практично збігаються і розташовані за $T = 552\text{--}553\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для зразка 3 температура максимальної швидкості втрати маси зміщується до $589\text{ }^{\circ}\text{C}$, що вказує на його вищу термічну стійкість на основній стадії термоокиснювальної деструкції.

ДТА-криві також демонструють відмінності між дослідженими композитами (табл. 4). У низькотемпературній області спостерігали слабкі теплові ефекти, які можуть бути пов'язані з видаленням адсорбованої вологи або залишкового розчинника. Основні ДТА-ефекти локалізовані в області термоокиснювальної деструкції полімерної матриці. Для зразків 1 і 2 температури характерних ДТА-ефектів близькі, тоді як для зразка 3 вони зміщені в бік вищих температур (табл. 4).

Для ПІ, що зазнають термоокиснювальної деструкції на повітрі, максимуми ДТГ і ДТА (табл. 3 та 4), як правило, не збігаються. Максимум ДТГ відповідає температурі найбільшої швидкості втрати маси, тоді як максимум ДТА характеризує температуру максимального теплового ефекту процесу. У досліджених

зразках температури основних ДТА-максимумів перевищують температури максимумів ДТГ, що може бути пов'язано з тепловими ефектами подальших стадій термоокиснювальної деструкції та окиснення утвореного залишку.

Кінетичний аналіз за методом Коутса—Редферна показав (табл. 5), що для зразків 1 і 2 серед розглянутих базових кінетичних моделей (F1 і D3) краще узгодження експериментальних даних отримано для моделі реакції першого порядку (F1). Значення уявної енергії активації (E_a) для цих зразків близькі й становлять 30 і 32 кДж/моль.

Для зразка 3 краще узгодження експериментальних даних отримано для дифузійної моделі D3, а розраховане значення E_a становить близько 64 кДж/моль, тобто приблизно вдвічі перевищує значення, отримані для зразків 1 і 2.

Оскільки кінетичні параметри визначено за даними ТГА, отриманими за однієї швидкості нагрівання, наведені значення E_a та відповідні кінетичні моделі слід розглядати як уявні параметри, недостатні для однозначного встановлення механізму термоокиснювальної деструкції. Водночас вони можуть бути використані для порівняльної оцінки кінетичних особливостей термоокиснювальної деструкції досліджених композитів.

Близькі значення E_a для зразків 1 і 2 свідчать про відсутність істотних відмінностей між їхніми розрахованими кінетичними параметрами при збільшенні вмісту КНТ від 0,06 до 0,60 мас.%. Для зразка 3 вище значення E_a та краще узгодження експериментальних даних з моделлю D3 вказують на відмінності розрахованих кінетичних характеристик зразка 3 порівняно зі зразками 1 і 2. Ця відмінність може бути пов'язана з сукупним впливом вищого вмісту КНТ та особливостей термоокиснювальної деструкції ПІ-матриці з кардовими замісниками за наявності КНТ.

Вища термоокиснювальна стійкість зразка 3 на основній стадії деструкції загалом узгоджується з літературними даними для ПІ-композитів, наповнених КНТ, для яких також відмічено підвищення показників термічної стійкості при введенні вуглецевого нанонаповнювача [8, 9]. Водночас пряме зіставлення температур деструкції обмежене через відмінності хімічної будови ПІ, типу та вмісту КНТ, а також умов проведення термогравіметричного аналізу.

Електромагнітні характеристики композитів на основі ПІ, наповнених КНТ, були досліджені в Ка-діапазоні частот 26—38 ГГц і наведені в табл. 6.

Характер залежності втрат на проходження для зразків 1 і 2 практично збігається в усьому дослідженому діапазоні частот. Середні значення становлять —0,517 і —0,512 дБ відповідно, а різниця між ними не перевищує 0,005 дБ. Отримані значення практично збігаються, що свідчить про відсутність помітних відмінностей між зразками 1 і 2 за втратами на проходження. Для зразка 3 середні втрати на проходження становлять —1,89 дБ й істотно більші за модулем, ніж для зразків 1 і 2. Крім того, саме для цього зразка спостерігали найбільш виражену частотну залежність. Лінійна апроксимація експериментальних даних показала, що для зразка 2 нахил апроксимуючої прямої практично дорівнює нулю, тоді як для зразка 3 він становить 0,026 дБ · ГГц⁻¹ за $R^2 \approx 0,60$, що вказує на помірно виражену частотну залежність втрат на проходження для зразка 3. Це узгоджується з більш вираженою взаємодією електромагнітної хвилі з композитом на основі ПІ з кардовими замісниками.

Втрати на відбиття для зразків 1 і 2 також практично однакові. Середні значення становлять —14,91 і —14,83 дБ відповідно, а відмінності

Таблиця 5. Кінетичні параметри термоокиснювальної деструкції

Зразок	Вміст КНТ, мас. %	Кінетична модель	E_a , кДж/моль	R^2
1	0,06	F1, реакція першого порядку	30,0	0,952
2	0,60	F1, реакція першого порядку	31,9	0,948
3	5,00	D3, тривимірна дифузія	63,9	0,971

Таблиця 6. Усереднені електромагнітні характеристики композитів у Ка-діапазоні

Зразок	Вміст КНТ, мас. %	Втрати на проходження, дБ	Втрати на відбиття, дБ	Втрати на поглинання, дБ
1	0,06	–0,517	–14,91	–11,08
2	0,60	–0,512	–14,83	–11,16
3	5,00	–1,889	–9,15	–6,38

між ними незначні. Для зразка **3** середнє значення втрат на відбиття становить $-9,15$ дБ, що відповідає вищому коефіцієнту відбиття електромагнітної хвилі. При цьому частотна залежність відбиття для зразка **3** слабо виражена ($R^2 \approx 0,01$), а значення втрат на відбиття мало змінюються в дослідженому діапазоні частот.

Втрати на поглинання для зразків **1** та **2** становлять $-11,08$ та $-11,16$ дБ відповідно. Отримані значення практично збігаються, тому відмінності між зразками **1** і **2** мінімальні, як і у разі втрат на проходження та відбиття. Для зразка **3** середнє значення втрат на поглинання становить $-6,38$ дБ. Водночас саме для цього зразка спостерігали найбільш виражену частотну залежність поглинання: нахил апроксимуючої прямої становить $-0,071$ дБ $\cdot$ ГГц $^{-1}$ за $R^2 \approx 0,60$, що вказує на більш виражену частотну залежність електродинамічного відгуку порівняно з композитами на основі лінійного ПП.

На основі експериментальних даних було розраховано відсоткові частки електромагнітного випромінювання, що проходить через зразок (T), відбивається (R) і поглинається (A) (табл. 7). Радіопрозорість матеріалів оцінювали за часткою випромінювання, що проходить через зразок (T).

Як видно з даних табл. 7, композити **1** і **2** характеризуються практично однаковим розподілом електромагнітної енергії. Через зразки проходить близько 89 % падаючого випромінювання, тоді як частки відбитої та поглинутої енергії становлять лише близько 3 і 8 % відповідно. Це свідчить про високу радіопрозорість композитів на основі лінійних ПП та підтверджує,

Таблиця 7. Розподіл енергії електромагнітного випромінювання між проходженням, відбиттям і поглинанням

Зразок	T , %	R , %	A , %
1	88,79	3,23	7,99
2	88,88	3,29	7,83
3	64,73	12,16	23,11

що збільшення вмісту КНТ від 0,06 до 0,60 мас.% практично не впливає на їхні електродинамічні характеристики.

Для зразка **3** характер розподілу електромагнітної енергії істотно змінюється. Частка енергії, що проходить через матеріал, зменшується до 64,73 %, натомість внески відбиття й поглинання зростають до 12,16 і 23,11 % відповідно. У результаті радіопрозорість знижується майже на 24 відсоткові пункти порівняно зі зразками **1** і **2**. Це свідчить про значно інтенсивнішу взаємодію електромагнітного випромінювання з композитом, що, ймовірно, зумовлено сукупним впливом високого вмісту КНТ та особливостей кардової ПП-матриці.

Отже зразки **1** і **2** характеризуються високою радіопрозорістю, тоді як для зразка **3** спостерігали нижче проходження та вищі частки відбиття і поглинання електромагнітного випромінювання.

Для оцінки внеску окремих механізмів екранування були обчислені складові ефективності екранування SE_T , SE_R і SE_A (табл. 8).

Аналіз компонентів ефективності екранування показав, що для всіх досліджених композитів основний внесок у загальну ефективність екранування забезпечують втрати на поглинання (SE_A), водночас внесок втрат на відбиття (SE_R) значно менший. Для зразків **1** і **2** значення SE_T практично однакові, тоді як для зразка **3** загальна ефективність екранування зростає майже вчетверо, переважно за рахунок збільшення абсорбційної складової SE_A . Для кількісної оцінки поведінки матеріалів у всьому дослідженому частотному інтервалі були обчислені інтегральні значення втрат (табл. 8). З таблиці видно, що інтегральні втрати на відбиття та поглинання також узгоджуються з наведеними вище закономірностями: для зразків **1** і **2** вони практично однакові, зміна концентрації КНТ у межах 0,06—0,60 мас.% істотно не змінює електромагнітні властивості, натомість для зразка **3** спостерігали істотний перерозподіл енергії між складовими екранування.

Таблиця 8. Компоненти ефективності екранування та інтегральні параметри електромагнітних втрат

Зразок	SE_T , дБ	SE_R , дБ	SE_A , дБ	$\int T_L df$, дБ $\cdot$ ГГц	$\int R_L df$, дБ $\cdot$ ГГц	$\int A_L df$, дБ $\cdot$ ГГц
1	0,517	0,143	0,374	-6,01	-173,56	-128,93
2	0,512	0,145	0,367	-5,96	-172,61	-129,95
3	1,889	0,563	1,326	-21,98	-106,53	-74,23

Для орієнтовної оцінки можливого внеску вмісту КНТ у зміну електродинамічних характеристик було використано лінійну екстраполяцію залежностей, отриманих для зразків **1** і **2** з однаковою лінійною ПІ-матрицею та вмістом КНТ 0,06 і 0,60 мас.%. Обидві концентрації перевищують наведений для аналогічної ПІ/КНТ-системи поріг перколяції близько 0,05 мас.% [7]. Слід зазначити, що така екстраполяція до 5,00 мас.% КНТ для композиту з лінійною ПІ-матрицею є наближеною, оскільки залежність електродинамічних характеристик полімерних композитів від вмісту КНТ може бути нелінійною. Тому розраховані значення для вмісту 5,00 мас.% КНТ слід розглядати лише як прогнозовані в межах прийнятого лінійного наближення та не використовувати для кількісного розділення внесків вмісту КНТ і будови полімерної матриці. Отримані прогнозовані значення порівняли з експериментальними характеристиками зразка **3**, який містить 5,00 мас.% КНТ, але виготовлений на основі ПІ з кардовими замісниками (табл. 9). Порівняння експериментальних характеристик зразка **3** з прогнозованими значеннями для гіпотетичного композиту на основі лінійного ПІ за вмісту 5,00 мас.% КНТ виявило істотні відмінності. У межах прийнятого лінійного наближення прогнозовані значення проходження, відбиття та поглинання становлять 89,6, 3,8 та 6,5 % відповідно, тобто гіпотетичний композит на основі лінійного ПІ навіть за вмісту 5,00 мас.% КНТ мав би зберігати переважно радіопрозорий характер. Натомість для зразка **3** частка проходження становить 64,7 %, тобто на 24,9 процентного пункту менше прогнозованого значення, тоді як частки відбиття та поглинання становлять 12,2 і 23,1 % відповідно. Аналогічні відмінності спостерігали також для параметрів ефективності екранування. Експериментальне значення SE_T для зразка **3** становить 1,89 дБ проти прогнозованих 0,47 дБ, тобто приблизно в чотири рази вище. При цьому SE_R становить 0,56 проти 0,16 дБ, а SE_A — 1,33 проти 0,31 дБ. Отже відмінність спостерігали як для складової, пов'язаної з відбиттям, так і для складової, пов'язаної з поглинанням.

Водночас, з огляду на наближений характер екстраполяції та можливу нелінійну залежність електродинамічних характеристик від вмісту КНТ, ці відмінності не можуть бути

використані для кількісного розділення внесків вмісту КНТ і будови полімерної матриці. Порівняння з результатами лінійної екстраполяції дає лише підстави припустити, що особливості електродинамічних характеристик зразка **3** можуть бути пов'язані не лише з вищим вмістом КНТ, а й з будовою ПІ-матриці. Виявлені відмінності можуть бути пов'язані з впливом будови полімерної матриці на просторову організацію мережі КНТ і міжфазні поляризаційні процеси; однак перевірка цього припущення потребує додаткових досліджень.

Вищий рівень поглинання електромагнітного випромінювання для зразка за вмісту 5,00 мас.% КНТ загалом узгоджується з літературними даними для систем ПІ/КНТ. Зокрема, для ПІ-композитів із багатошаровими КНТ показано виражене мікрохвильове поглинання в Х-діапазоні (8—12 ГГц) за вмісту 5,00 мас.% КНТ і товщини зразків 1,7—2,1 мм [10]. Для композитів за вмісту 6,00 мас.% КНТ завтовшки 2,0 мм ефективна ширина смуги поглинання становила 2,72 ГГц [11]. В іншій роботі [20] досліджено вже не лише поглинання, а також загальну ефективність електромагнітного екранування ПІ-плівок за різного вмісту КНТ у Х-діапазоні (8,2—12,4 ГГц). Для композиту за співвідношення компонентів ПІ:КНТ = 9:1 значення ефективності екранування SE становило 8,25 дБ, тоді як зі збільшенням вмісту КНТ до співвідношення ПІ:КНТ = 6:4 воно зростало до 39,71 дБ, що відповідає ослабленню падаючого електромагнітного випромінювання приблизно

Таблиця 9. Порівняння прогнозованих за лінійною екстраполяцією та експериментальних електродинамічних характеристик композитів за вмісту 5,00 мас.% КНТ

Параметр	Прогнозовані значення (лінійна екстраполяція) для лінійного ПІ, 5,00 мас.% КНТ	Зразок 3 (експеримент)
Проходження T , %	89,6	64,7
Відбиття R , %	3,8	12,2
Поглинання A , %	6,5	23,1
SE_T , дБ	0,47	1,89
SE_R , дБ	0,16	0,56
SE_A , дБ	0,31	1,33

Примітка. Значення за вмісту 5,00 мас.% КНТ у лінійній ПІ-матриці отримано шляхом лінійної екстраполяції даних за вмісту 0,06 і 0,60 мас.% КНТ і наведено виключно для орієнтовного порівняння.

на 99,99 % [20]. За даними авторів [20], ефективність екранування визначалася як вмістом КНТ, так і товщиною плівки: формування провідної мережі КНТ сприяло посиленню відбиття, тоді як збільшення товщини матеріалу підвищувало внесок поглинання. Пряме кількісне зіставлення цих літературних результатів із даними цієї роботи, однак, обмежені через відмінності вмісту КНТ, товщини зразків і частотного діапазону. Зокрема, результати [10, 11] отримано в X -діапазоні для зразків завтовшки близько 1,7—2,1 мм, тоді як у цій роботі досліджено значно тонші плівки (близько 100 мкм) у Ka -діапазоні (26—38 ГГц).

Сукупність результатів рентгеноструктурного аналізу, ІЧ-спектроскопії, термічного аналізу та електродинамічних вимірювань свідчить про узгоджений характер змін властивостей композитів. Збільшення вмісту КНТ від 0,06 до 0,60 мас.% у лінійній ПІ-матриці супроводжується змінами дифракційного профілю, тоді як термічні та електродинамічні характеристики зразків 1 і 2 залишаються близькими. Натомість зразок 3 на основі ПІ з кардовими замісниками за вмісту 5,00 мас.% КНТ характеризується істотними відмінностями досліджених структурних, термічних та електродинамічних характеристик. Виявлені відмінності можуть бути зумовлені сукупним впливом будови ПІ-матриці та вмісту КНТ.

Отримані результати узгоджуються із загальними закономірностями, описаними для ПІ/КНТ-нанокомпозитів. Відомо, що їхні властивості визначаються сукупністю чинників, серед яких вміст і диспергування КНТ, характер взаємодії нанонаповнювача з полімером та особливості полімерної матриці [3, 12, 13]. Для ПІ/КНТ-систем експериментально показано зміни структурних [7], термічних [8, 9] та електродинамічних характеристик [10, 11] залежно від складу композиту.

Отже виявлені в цій роботі відмінності можуть бути зумовлені сукупним впливом вмісту КНТ і будови ПІ-матриці.

Висновки

За результатами проведених досліджень встановлено відмінності структурних, термічних та електродинамічних характеристик ПІ-композитів за різного вмісту КНТ на основі двох полімерних матриць. ІЧ-спектри всіх досліджених

композитів характеризуються смугами поглинання, типовими для ПІ; найбільш виражені спектральні відмінності спостерігали для композиту на основі ПІ з кардовими замісниками за вмісту 5,00 мас.% КНТ.

Рентгеноструктурний аналіз показав, що збільшення вмісту КНТ від 0,06 до 0,60 мас.% у лінійній ПІ-матриці супроводжується зміщенням основної дифузної компоненти в бік менших кутів і послабленням висококутового плеча дифракційного профілю. Композит на основі ПІ з кардовими замісниками за вмісту 5,00 мас.% КНТ характеризується істотно відмінним асиметричним дифракційним профілем, що описується двома широкими перекривними компонентами.

Термічна поведінка композитів на основі лінійного ПІ за вмісту 0,06 і 0,60 мас.% КНТ близька. Для композиту на основі ПІ з кардовими замісниками за вмісту 5,00 мас.% КНТ максимум швидкості втрати маси становить 589 °C порівняно з 552—553 °C для композитів на основі лінійного ПІ, а $T_{50\%}$ — 853 °C порівняно з 731—737 °C. Водночас цей зразок характеризується значно більшим кінцевим залишком. Отримані результати свідчать про вищу термоокиснювальну стійкість цього композиту на основній стадії деструкції.

Електродинамічні характеристики композитів на основі лінійного ПІ за вмісту 0,06 і 0,60 мас.% КНТ у Ka -діапазоні залишаються близькими: частка проходження електромагнітного випромінювання становить близько 89 %. Для композиту на основі ПІ з кардовими замісниками за вмісту 5,00 мас.% КНТ частка проходження становить 64,7 %, тоді як частки відбиття та поглинання становлять 12,2 і 23,1 % відповідно. Загальна ефективність екранування SE_T для цього зразка становить 1,89 дБ порівняно з близько 0,51 дБ для композитів на основі лінійного ПІ.

Отже збільшення вмісту КНТ від 0,06 до 0,60 мас.% у межах однієї лінійної ПІ-матриці супроводжується помітними змінами дифракційного профілю, але лише незначними змінами термічних та електродинамічних характеристик. Найбільш виражені відмінності за комплексом досліджених характеристик спостерігали для композиту на основі ПІ з кардовими замісниками за вмісту 5,00 мас.% КНТ. Оскільки цей зразок одночасно відрізняється будовою полімерної матриці та вмістом КНТ,

виявлені відмінності можуть бути зумовлені сукупним впливом обох чинників, а їхні окремі внески за наявними даними однозначно розділити неможливо.

Внесок авторів

Ця стаття була написана за участю всіх авторів. Усі автори затвердили остаточну версію рукопису.

Конфлікт інтересів

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

Доступність даних

Дані, що підтверджують висновки цього дослідження, можна отримати у відповідального автора за обґрунтованим запитом.

REFERENCES

1. Bühler K-U (1978) Spezialplaste. Akademie Verlag, Berlin.
2. Bao-Ku Zhu, Shu-Hui Xie, Zhi-Kang Xu, You-Yi Xu. Preparation and properties of the polyimide/multi-walled carbon nanotubes (MWNs) nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 2006, **66**: 548—554.
3. Moniruzzaman M., Winey K.I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules*, 2006, **39**: 5194—5205.
4. So H. H., Cho J. W., Sahoo N. G. Effect of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of polyimide/carbon nanotubes nanocomposites. *European Polymer Journal*, 2007, **43**: 3750—3756.
5. Shantalii T.A., Fomenko A.O., Homza Yu.P., K.S. Drahan, V.V. Klepko. Dielektrychni ta termichni vlastyivosti poliimidu, napovnenoho karbonanotrubkami. *Pytannia khimii i khimichnoi tekhnologii*, 2012, **4**: 91—94.
6. Kozak N., Shantalii T., Matzui L., Kosyanchuk L., Vovchenko L., Dragan K., Antonenko O. Polyimide and polyurethane based polymer nanocomposites with specific electromagnetic properties. *Materialy III Mizhnarodnoi naukovoi konferentsii TASKh-2024, Dnipro*, C. 5—8.
7. Homza Yu.P., Shantalii T.A., Nesin V.D., Drahan K.S., Klepko V.V. Vplyv karbonanotrubok na strukturni osoblyvosti poliimidu. *Polimernyi zhurnal*, 2011, **33**, no 3: 244—247.
8. Wang C., Cong B., Zhao J., Zhao X., Wang D., Zhou H., Chen C. In situ synthesis of MWCNT-graft-polyimides: thermal stability, mechanical property and thermal conductivity. *RSC Advances*, 2020, **10**, 23: 13517—13524. <https://doi.org/10.1039/D0RA00449A>.
9. Lu C., Lin F., Shao H., Bi S., Chen N., Shao G., Jiang J. Carboxylated carbon nanotube/polyimide films with low thermal expansion coefficient and excellent mechanical properties. *Polymers*, 2022, **14**, 21: 4565. <https://doi.org/10.3390/polym14214565>.
10. Wang H., Zhu D., Zhou W., Luo F. High temperature electromagnetic and microwave absorbing properties of polyimide/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites. *Chemical Physics Letters*, 2015, **633**: 223—228. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.05.048>.
11. Jiang M., Lin D., Jia W., Du J., Han E., Zhang M., Niu H., Wu D. Preparation and properties of polyimide/carbon nanotube composite films with electromagnetic wave absorption performance. *Polymer Engineering & Science*, 2021, **61**, 10: 2691—2700. <https://doi.org/10.1002/pen.25796>.
12. Ogbonma V.E., Popoola A.P.I., Popoola O.M., Adeosun S.O. Recent progress on improving the mechanical, thermal and electrical conductivity properties of polyimide matrix composites from nanofillers perspective for technological applications. *Journal of Polymer Engineering*, 2021, **41**, no. 9: 768—787.
13. Butnaru I., Damaceanu M.-D. Carbon nanotube-based polyimide nanocomposites—An overview, Chapter 5. In book: *Polyimides: Advances in Blends and Nanocomposites* / Eds. M.D. Damaceanu, R.N. Darie-Nita. Elsevier: Amsterdam, 2024: 189—231.
14. Ganeshan G., Shadangi K.P., Mohanty K. Degradation kinetic study of pyrolysis and co-pyrolysis of biomass with polyethylene terephthalate (PET) using Coats—Redfern method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, **131**, no. 2: 1803—1816. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6597-5>.
15. Smith R.C., Reza M.T. Evaluation of Integral and Differential Coats—Redfern Methods for Pine Pyrolysis Kinetics. *Fire*, 2026, **9**, 3: 101. <https://doi.org/10.3390/fire9030101>.
16. Grishchenko L.M., Zhytnyk D.O., Matushko I.P., Noskov Y.V., Moiseienko V.A., Klepko V.V., Boldyrieva O.Yu., Len Y.A., Atamas N.A., Marianovskyi V.A., Mischanchuk O.V., Lisnyak V.V. Facile preparation of polyvinyl chloride/activated carbon thin-film composites and study of their microwave absorption at Ka-band frequencies. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2024, **768**, no. 8: 139—149. <https://doi.org/10.1080/15421406.2024.2348193>.
17. Grishchenko L.M., Moiseienko V.A., Diyuk V.E., Boldyrieva O.Yu., Vakaliuk A.V., Malyshev V.Yu., Matushko I.P., Mischanchuk O.V., Lisnyak V.V. Effect of chlorination with carbon tetrachloride on the interaction of carbon fibers with electromagnetic radiation in the ultrahigh-frequency band. *Applied Nanoscience*, 2023, **13**, 11: 7203—7217. <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02892-5>.

18. P.Musto, G.Ragosta, G.Scarinzi, L.Mascia. Polyimide-silica nanocomposites: spectroscopic, morphological and mechanical investigation. *Polymer*, 2004, **45**: 1697—1706.
19. Zabuga V.Ya., Bochechka O.O., Tsapyuk G.G., Diyuk V.E., Panova A.M., Lisnyak V.V. On multiwalled carbon nanotubes oxidation: Thermogravimetric, spectral and macrokinetic studies. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2018, **661**, 1: 81—90. <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1460257>
20. Yang W., Dong J., Long H., Zhan P., Liu H., Liu C., Shen C. Flexible polyimide-based conductive composite film with confined carbon nanotubes networks for EMI shielding and Joule heating. *Advanced Nanocomposites*, 2025, **2**: 322—330.

Received 07.07.2026

Accepted 11.09.2026

Published 19.10.2026

Tetyana Shantali¹

ORCID: 0000-0001-8540-217X

e-mail: shantaliitiana@gmail.com

Mykola Borysenko²

ORCID: 0000-0001-8707-1749

e-mail: borysenko@yahoo.com

Liudmyla Grishchenko²

ORCID: 0000-0002-0342-4859

e-mail: liudmyla.grishchenko@gmail.com

Volodymyr Malyshev³

ORCID: 0000-0002-7286-2166

e-mail: malyshev@knu.ua

Valeriy Klepko¹

ORCID: 0000-0001-8089-8305

e-mail: klepko_vv@ukr.net

Vladyslav Lisnyak^{1,2}

ORCID: 0000-0002-6820-1445

e-mail: lisnyak@nas.gov.ua

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, 02155, Київ, Україна

² Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

вул. Олега Мудрака, 17, 03164, Київ, Україна

³ Навчально-науковий інститут високих технологій

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

просп. Глушкова, 4-г, 03022 Київ, Україна

STRUCTURAL, THERMAL, AND ELECTRODYNAMIC PROPERTIES OF CARBON NANOTUBE-FILLED POLYIMIDE COMPOSITES BASED ON DIFFERENT POLYMER MATRICES

Polyimide composites based on two different polymer matrices and filled with carbon nanotubes (CNTs) were characterized by FTIR spectroscopy, X-ray diffraction, and thermogravimetric analysis, and their microwave characteristics were also investigated. The materials studied included composites based on a linear polyimide matrix containing 0.06 and 0.6 wt.% CNTs and a composite based on a polyimide matrix with cardo substituents containing 5 wt.% CNTs. The FTIR spectra of the investigated composites exhibited absorption bands characteristic of polyimides. X-ray diffraction analysis revealed changes in the diffraction profile with increasing CNT content in the linear PI matrix, as well as pronounced structural differences for the composite based on the PI with cardo substituents. The composite based on the polyimide with cardo substituents containing 5 wt.% CNTs exhibited higher thermo-oxidative stability during the main degradation stage, as well as higher levels of electromagnetic-wave absorption and reflection in the Ka-band compared with the composites based on the linear PI. The observed differences may result from the combined effects of the polymer-matrix structure and CNT content.

Keywords: polyimide; carbon nanotubes (CNTs); cardo substituents; thermo-oxidative stability; microwave properties.