

УДК 541.64:542.954

*Н.В. Козак, Т.А. Шанталій***ВПЛИВ БУДОВИ НЕОРГАНІЧНОЇ СКЛАДОВОЇ НА ПРОНИКНІСТЬ НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ЗОНДУ В ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ ПОЛІІМІДНІ НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ТЕТРАЕТОКСИСИЛАНУ ТА МЕТИЛТРИЕТОКСИСИЛАНУ****Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ, Україна**

Досліджено вплив будови та вмісту неорганічної складової поліімідовмісних композитів на проникність для парамагнітного зонда, який вводили в композити різними способами. За допомогою метода електронного парамагнітного резонансу показано, що змінюючи природу, співвідношення та вміст неорганічного компонента, можна регулювати проникність матриці. При дифузії низькомолекулярного зонда із насиченої пари для всіх зразків щойно синтезованих композитів, які містять неорганічну фазу, спостерігається різке зменшення проникності, що вказує на ущільнення органічної складової, синтезованої у присутності неорганічної фази. Величина такого зменшення не корелює з вмістом неорганічної фази. Використання розчинника для ведення зонда сприяє зростанню рухливості макроланцюгів поліімідної матриці. Зростання проникності зразків композитів у порівнянні з вихідним поліімідом може свідчити про можливість додаткового регулювання розпушення органічної компоненти внаслідок перерозподілу міжмолекулярних зв'язків при взаємодії з розчинником. Для композитів з надлишком етоксисилану спостерігається збільшена проникність. Вона є максимальною для зразка з вмістом неорганічної складової 5%.

Ключові слова: поліімід, наноккомпозит, неорганічна фаза, парамагнітний зонд, проникність.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-129-2-67-72

Вступ

Фізико-механічні властивості, термостійкість і експлуатаційні характеристики поліамідів (ПІ) визначаються будовою макромолекул, а також внутрішньою і міжмолекулярною взаємодією сегментів ланцюга, наявністю зв'язків, що надають молекулам гнучкості, вкладом ароматичних елементів ланцюга. Вивчення нами рядів наноккомпозитів на базі поліімідів [1,2] дозволило встановити вплив полімерної матриці на кінцеву морфологію та властивості неорганічної нанофази.

З іншого боку, неорганічна фаза, що формується в процесі золь-гель синтезу поліімідовмісних наноккомпозитів викликає зміни у структурі і динамічних характеристиках органічної фази [3].

Нами були вивчені наноккомпозити, в яких неорганічна фаза формувалась на основі ме-

тилтриетоксисилану (МТЕС) [1] з утворенням неорганічної сітки загальної формули $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5})_n$ та на основі тетраетоксисилану (ТЕОС) [2] з утворенням неорганічної сітки загальної формули $(\text{SiO}_2)_n$. Була показана пухка внутрішня структура неорганічної фази, а також пухке пакування фрагментів ланцюгів полііміду, суміжних з неорганічною фазою, що відображалось на властивостях композитів [1]. Тому модифікація неорганічної складової завдяки використанню різноманітних вихідних є шляхом змінення властивостей даних композитів.

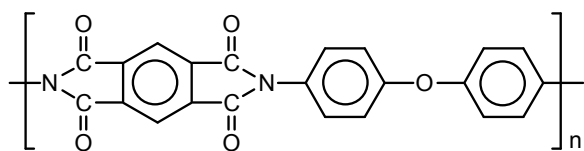
Метод спінових зондів з використанням стабільних нітроксильних радикалів, який широко застосовується для дослідження молекулярної і фазової структури та динаміки полімерних систем [3–6] дозволяє отримати додаткову інформацію щодо впливу неорганічної складової на характеристики поліімідної органічно-неорганічної гетерогенної системи.

Слід зауважити, що більшість публікацій, які присвячені дослідженню динамічних характеристик, особливостей фазової структури та гетерогенності полімерних систем з використанням нітроксильних парамагнітних зондів, аналізують зміни обертальної та трансляційної рухливості таких зондів, введених до полімеру. Застосуванню спінових зондів для аналізу проникності низькомолекулярних сполук у полімерну систему присвячені лише поодинокі публікації. Такий аналіз, поряд з традиційним аналізом рухливості зонда є ще одним способом дослідження характеристик полімерних систем.

У даній роботі розглядається проникність поліімідовмісних композитів для парамагнітного зонда залежно від вмісту та будови неорганічної складової. Також проаналізовано різні способи введення парамагнітного зонда у досліджені композити.

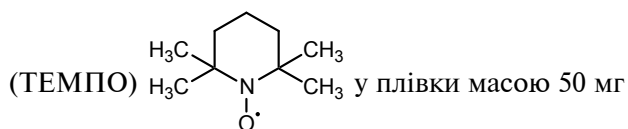
Експериментальна частина

Наноккомпозити були одержані з використанням двостадійного методу синтезу ПІ [1,2]. Для хімічного прищеплення неорганічної складової до ПІ на першій стадії була синтезована поліамідокислота з кінцевими етоксисилановими групами взаємодією 4,4'-діамінодифенілового ефіру з діангідридом піромеллітової кислоти у присутності 3-амінопропілтриетоксисилану. Шляхом додавання до розчину поліамідокислоти різної кількості суміші ТЕОС–МТЕС при співвідношенні (1:1, 1:2), (5, 20, 50)% від маси вихідної поліамідокислоти одержували поліімідовмісні наноккомпозити з різним вмістом неорганічної складової. Детально методику одержання наноккомпозитів описано в роботі [2]. Будову ПІ матриці можна надати структурною формулою



Будову одержаної неорганічної складової можна надати наступним чином (схема).

Для дослідження проникності одержаних композитів нітроксильний парамагнітний зонд (пмз) 2,2,6,6'-тетраметилпiperидин-1-оксил



вводили різними способами: дифузією з його розчину у дихлорометані або дифузією з насиченої пари ТЕМПО [4].

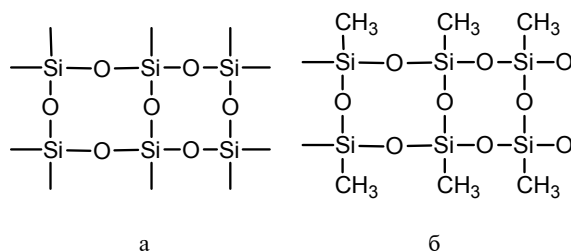


Схема. Будова одержаної неорганічної складової:
а – ТЕОС; б – МТЕС

За першим способом плівки за н.у. експонували у розчині пмз у дихлорометані концентрацією $C=0,005$ М протягом доби за температури 20°C , з подальшим вакуумуванням зразків за тієї ж температури для видалення залишків розчинника з об'єму полімеру. Зразки зберігали у закритих ампулах. За другим способом вносили всі досліджувані зразки в герметичну ємність, що містила наважку нітроксильного радикала у відношенні $5 \cdot 10^{-3}$ до сумарної ваги зразків і витримували за температури 40°C протягом 2 год. Після цього зразки витримували при 20°C протягом доби у закритих ампулах.

Реєстрацію спектрів ЕПР ТЕМПО у органо-неорганічних композитах виконували за допомогою 3-см радіоспектрметра РЕ-1306, оснащеного аналогово-цифровим перетворювачем (Insoftus) при частоті вибирання потоку даних 5 точок за секунду. Спектри записували в термостатованому резонаторі радіоспектрметра за температури 20°C . Калібрувальними зразками були дифенілпiкрилгiдразил (ДФПГ) зі значенням g-фактора $g=2,0036$ та йони Mn^{2+} в матриці MgO зі значенням g-фактора $g=2,0015$ та атестованою величиною розщеплення компонент надтонкої структури. Кількісною характеристикою впливу неорганічної складової на здатність низькомолекулярного зонда до дифузії в полімерну матрицю було відносне значення інтегральної інтенсивності спектра ЕПР пмз, що є характеристикою кількості парамагнітних центрів у ПІ, порівняно з вихідною матрицею (I/I_0). Інтегральну інтенсивність спектра визначали як подвійний інтеграл експериментальної кривої, яка є першою похідною ЕПР сигналу зонда.

Мікрозображення плівок «на просвічування» були отримані з використанням оптичного мікроскопа ХУ-В2, обладнаного цифровим відео

окулярном ICM 532 та системою обробки зображення AMCAP/VIDCAP (Microsoft).

Визначення діелектричних характеристик композитів виконували з використанням діелектричного спектрометра, розробленого на базі мосту змінного струму P5083 в діапазоні температур від 20 до 120°C і частоти від 10^2 до 10^5 Гц.

Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведено типові спектри ТЕМПО у ПІ композитах. Як видно, спектри ТЕМПО у всіх ПІ композитах суттєво відрізняються від ізотропних спектрів ТЕМПО на ділянці швидких рухів. Вони мають складну асиметричну форму: суттєво збільшена інтенсивність центральної компоненти спектра, уширені компоненти у сильному і слабкому полі. Такий вигляд спектрів відповідає суперпозиції сигналів «швидких» і «повільних» пмз з різним значенням часу кореляції, що вказує на динамічну неоднорідність розглянутих композитів внаслідок їх структурної гетерогенності. Величини часів кореляції t «швидких» і «повільних» пмз можуть суттєво (інколи на порядки) відрізнитись. Така структура спектрів пмз, аналогічна одержаним раніше для систем на основі поліімідної матриці без розгалужень і на основі поліімідної матриці, що містить об'ємні карбові замісники [7].

На користь того, що складна форма спектрів ЕПР ТЕМПО в ПІ композитах зумовлена накладанням сигналів пмз із ділянок з різною рухливістю свідчить про покращення ізотропності спектра ТЕМПО та звуження його компонент при нагріванні зразків [7]. При нагріванні зростає рухливість «повільних зондів», рухливість пмз, що знаходяться в різних ділянках полімеру, стає близькою, і спектр набуває форми, характерної для області швидких рухів ТЕМПО.

В таблиці надані склади зразків та відповідні значення відносної інтегральної інтенсивності

ЕПР-спектра пмз у порівнянні з вихідною поліімідною матрицею.

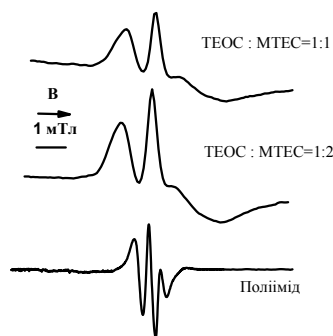


Рис. 1. Спектри ЕПР ТЕМПО у ПІ композитах з вмістом 50% неорганічної складової у реакційній суміші та у вихідному полііміді, в які пмз введено з розчину у дихлорометані

Рис. 2 і 3 ілюструють вплив неорганічної фази, а також способу введення пмз на проникність поліімідовмісних зразків для зонда.

Слід зауважити, що згідно з одержаними даними, кількість парамагнітних центрів у зразках значно залежить від способу введення пмз в ПІ композити. У набухлих у дихлорометані ПІ ця величина є більш ніж на два порядки вищою унаслідок зміни рухливості макроланцюгів у присутності розчинника.

Як видно з таблиці, на дифузію пмз із насиченої пари суттєвий вплив має наявність неорганічної складової. У всіх випадках введення неорганічної складової як складу 1:1, так і з надлишком МТЕС, призводить до різкого зменшення інтегральної інтенсивності спектра зонда. Величина зменшення не корелює з вмістом неорганічної фази. Зокрема, найбільше значення кількості парамагнітних центрів, які дифундували у полімерну систему спостерігається для вихідного («чистого») полііміду. Найменше зна-

Склад композитів та значення відносної інтегральної інтенсивності

Номер зразка	Співвідношення ТЕОС:МТЕС	Вміст ТЕОС+МТЕС, %	I/I_0^n , дифузія з пари ТЕМПО*	I/I_0^r , дифузія з розчину ТЕМПО**	ϵ , $f=1$ кГц, 40°C
1	0	0	1	1	3,18
2	1:1	5	0,12	1,88	2,98
3	1:1	20	0,27	1,25	2,78
4	1:1	50	0,15	2,23	3,12
5	1:2	5	0,13	3,94	3,09
6	1:2	20	0,28	2,11	2,68
7	1:2	50	0,12	2,63	3,01

Примітки: I_0^n – інтегральна інтенсивність спектра зонда у ПІ матриці, введеного з насиченої пари, I_0^r – інтегральна інтенсивність спектра зонда у ПІ матриці, введеного з розчину.

чення спостерігається для зразків з найменшим та найбільшим вмістом неорганічної складової (зразки 2, 5, 7). Для обох рядів нанокompозитів вирізняються системи з вмістом неорганічної складової 20%, більша проникність яких для зонда вказує на їх розпушеність у порівнянні з системами іншого складу. При дослідженні діелектричних властивостей даних композитів саме ці зразки проявляють найпомітніше зниження діелектричної проникності у порівнянні з вихідним ПІ (з 3,18 до $\approx 2,7$), що також свідчить про розпушення структури композита.

Інша залежність спостерігається для зразків, в які пмз вводили за участю розчинника. В цьому випадку, навпаки, спостерігається зростання проникності органо-неорганічних зразків для низькомолекулярного зонда у порівнянні з вихідним поліімідом. Внаслідок стеричних обмежень нітросильні пмз здатні дифундувати головним чином в органічну матрицю досліджених нанокompозитів. Крім того, вплив розчинника обмежений також лише поліімідом. Тому суттєве зростання кількості пмз у набухлих зразках може свідчити про розпушення ПІ компоненти у присутності неорганічної фази. Зроблене припущення узгоджується з результатами досліджень інших поліімідовмісних нанокompозитів як методом ЕПР, так і рентгенівськими методами [1,3,7,8].

Згідно з даними таблиці зразки, які набухали у розчиннику, проявляють більшу чутливість до будови неорганічної складової. Найбільше зростання проникності для зонда спостерігається для зразків з надлишком МТЕС (рис. 1, схема б), для яких характерне формування більш розпушеної структури неорганічної фази [1,3].

Мікрозображення композитів (рис. 3) корелюють з одержаними даними (таблиця, рис. 2). Як видно, рівномірний розподіл неоднорідностей у композиті з вмістом неорганічної фази 20% значно відрізняється від композитів з

вмістом 5% та 50% суміші ТЕОС/МТЕС.

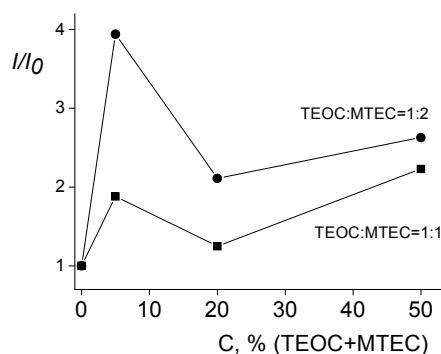


Рис. 2. Залежність відносної інтегральної інтенсивності спектрів ЕПР від вмісту та складу неорганічної складової в зразках, в які пмз введено з розчину

На рис. 4 у логарифмічній шкалі надано порівняння кількості парамагнітних центрів у зразках, в які пмз вводили різними способами. Одержані дані, аналогічно результатам [3,6], вказують на те, що використаний розчинник виконує в органічній фазі композиту роль пластифікатора впливаючи на перерозподіл міжмолекулярних зв'язків та сприяючи зростанню рухливості макроланцюгів ПІ матриці.

Як видно з рис. 4, для вихідного ПІ зміни у проникності при набуханні складають більше, ніж на 2 порядки ($I^p_0/I^p_0=390$). Для нанокompозитів такі зміни складають до 4 порядків.

Висновки

Таким чином, різні способи введення ТЕМО у ПІ-нанокompозити виявили значні відмінності у проникненні пмз в органічну складову. Дифузія пмз з насиченої пари знижується у присутності МТЕС-ТЕОС. З урахуванням розмірів зонда це може корелювати з газопроникністю композитів і узгоджується з даними [6,9]. Використання розчинника, дифузія якого у ПІ впливає на перерозподіл міжмолекулярних зв'язків в органічній фазі, збільшує рухливість

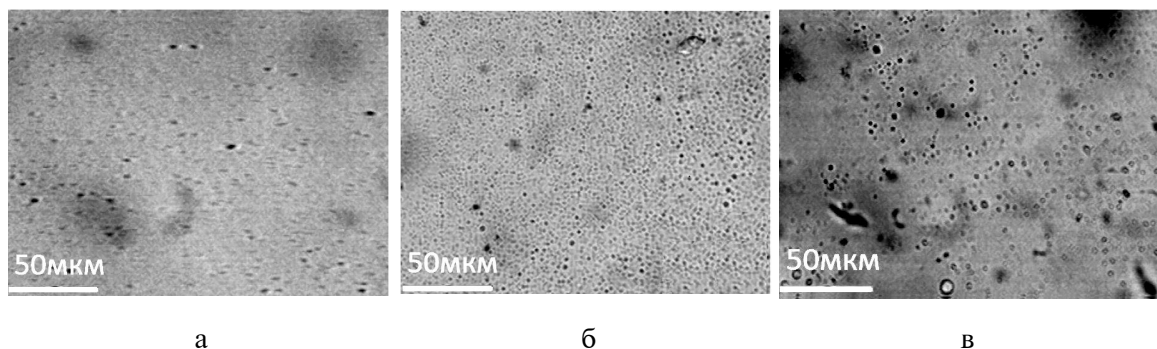


Рис. 3. Оптичні мікрозображення на просвічування композитів з вмістом етоксисиланів у реакційній суміші 5% (а), 20% (б) і 50% (в) при співвідношенні ТЕОС:МТЕС=1:2

макроланцюгів та супроводжується «розтягненням» органічної сітки. Тому зростання величини проникності пмз із розчину у органо-неорганічні композити свідчить на користь розпушення органічної складової композитів.

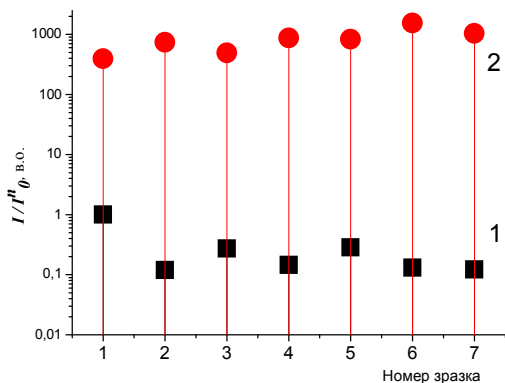


Рис. 4. Відносна інтегральна інтенсивність спектрів ЕПР залежно від способу введення ТЕМПО: (1) – з пари; (2) – з розчину

Вивчення впливу неорганічної складової різної будови на проникність поліімідовмісних композитів показало, що змінюючи природу, співвідношення та вміст неорганічного компонента, можна регулювати проникність матриці. Зокрема, для композитів з надлишком трифункціонального етоксисилану спостерігається збільшена проникність. Вона є максимальною для зразка з вмістом неорганічної складової 5% (в який пмз введено із розчину). Це може бути обумовлене впливом неорганічної складової на структуру як областей, суміжних з неорганічною фазою, так і на всю поліімідну матрицю. Крім того, зростання проникності зразків композитів, набухлих у розчиннику, може дати можливість додаткового регулювання розпушення органічної компоненти внаслідок перерозподілу міжмолекулярних зв'язків під впливом розчинника.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Privalko V.P., Shantali T.A., Privalko E.G.* Polyimides reinforced by a sol-gel derived organosilicon nanophase: synthesis and structure-property relationships // *Polymer Composites*. – Boston: Springer, 2005. – P.63-76.
2. *Синтез и свойства нанокомпозитов на основе полиимида и тетраэтоксисилана / Т.А. Шанталій, К.С. Драган, А.А. Фоменко, В.В. Клепко // Полімерний журнал*. – 2009. – Т.31. – № 4. – С.353-357.
3. *Молекулярна рухливість в поліімідовмісних органо-неорганічних композитах / Козак Н.В., Шанталій Т.А., Драган К.С. та інші // Полімерний журнал*. – 2015. – Т.37. – № 3. – С.229-234.
4. *Kovarski A.L. Sorokina O.N.* Update on paramagnetic sensors for polymers and composites research. – *Smithers Rapra Technology Ltd.*, 2013. – 174 p.
5. *Козак Н.В.* Метод нітроксильних зондів для дослідження молекулярної динаміки і гетерогенної структури металовмісних полімерів // *Полімерний журнал*. – 2009. – Т.31. – № 3. – С.207-213.
6. *Молекулярна рухливість в органо-неорганічних композитах на основі полііміду з кардовими замісниками / Козак Н.В., Шанталій Т.А., Лобко Є.В. та інші // Полімерний журнал*. – 2011. – Т.33. – № 4. – С.356-360.
7. *Привалко В.П., Шанталій Т.А., Привалко Е.Г.* Нанокомпозити на базі імідовмісних полімерів та кремнійорганічної нанофазы // *Наносистеми, наноматеріали та нанотехнології*. – 2004. – Т.2. – № 1. – С.303-314.
8. *Рейтлінгер С.А.* Проницаемость полимерных материалов. – М.: Химия, 1974. – 272 с.

Надійшла до редакції 20.11.2019

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

*N.V. Kozak *, T.A. Shantali*

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

* e-mail: kozaksmalt@ukr.net

The effect of the structure and content of inorganic component on the permeability of nitroxyl paramagnetic probe into polyimide-based organic-inorganic composites was investigated using the method of electron paramagnetic resonance and the introduction of the probe by different methods. It was shown that changes of the nature, ratio and content of the inorganic components allow regulating the permeability of the matrix. The diffusion of a probe from saturated vapor to samples sharply reduces the permeability in the presence of the inorganic phase, this indicates the compaction of the organic component. The magnitude of such a decrease does not correlate with the content of the inorganic phase. However, the use of a solvent for the introduction of a probe causes an increase in permeability of composites as compared with the initial polyimide and indicates the loosening of the organic component. The fact observed can be due to the redistribution of intermolecular bonds and enhanced mobility of macrochains in a polyimide matrix in the presence of a solvent. An increased permeability is observed for the composites with an excess of ethoxysilane. It is maximal for a sample with the content of the inorganic component of 5%.

Keywords: polyimide; nanocomposite; inorganic phase; paramagnetic probe; permeability.

REFERENCES

1. Privalko V.P., Shantalii T.A., Privalko E.G. Polyimides reinforced by a sol-gel derived organosilicon nanophase: synthesis and structure-property relationships. In: *Polymer composites*. Springer, Boston, 2005, pp. 63-76.
2. Shantalii T.A., Dragan K.S., Fomenko A.A., Klepko V.V. Sintez i svoistva nanokompozitov na osnove poliimida i tetraetoksisilana [Synthesis and properties of nanocomposites based on polyimide and tetraethoxysilane]. *Polimernij Zhurnal*, 2009, vol. 31, no. 4, pp. 353-357. (in Russian).
3. Kozak N.V., Shantalii T.A., Dragan K.S., Voroncova L.O., Klepko V.V. Molekul'arna ruhlyvist' u poliimidvmisnykh organo-neorganichnykh kompozitakh [Molecular mobility in polyimide-based organo-inorganic composites]. *Polimernij Zhurnal*, 2015, vol. 37, no. 3, pp. 229-234. (in Ukrainian).
4. Kovarski A.L. Sorokina O.N., *Update on paramagnetic sensors for polymers and composites research*. Smithers Rapra Technology, 2013. 184 p.
5. Kozak N.V. Metod nitroksylnykh zondiv dl'ya doslidzhenn'ya molekuliarnoi dynamiky i heterogennoi struktury metalovmisnykh polimeriv [A method of nitroxyl probes to investigate dynamics and heterogeneous structure of metal-containing polymers]. *Polimernij Zhurnal*, 2009, vol. 31, no. 3, pp. 207-213. (in Ukrainian).
6. Kozak N.V., Shantalii T.A., Lobko Ye.V., Dragan K.S., Klepko V.V. Molekul'arna ruhlyvist' v organo-neorganichnykh kompozitakh na osnovi poliimidu z kardovymy zamisnykamy [Molecular mobility in organo-inorganic composites based on polyimide]. *Polimernij Zhurnal*, 2011, vol. 33, no. 4, pp. 356-360. (in Ukrainian).
7. Privalko V.P., Shantalii T.A., Privalko E.G. Nanokompozyty na bazi imidvmisnykh polimeriv ta kremniorganichnoyi nanofazy [Nanocomposites based on imide-containing polymers and organosilicon nanophase]. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 2004, vol. 2, no. 1, pp. 303-314. (in Ukrainian).
8. Reitlinger S.A., *Pronitsaemost' polimernykh materialov* [Permeability of polymeric materials]. Khimiya, Moscow, 1974. 272 p. (in Russian).