

УДК 678-19:678:678.664

Вплив нанонаповнювача на хімічну структуру та термічні характеристики органо-неорганічних поліамідоїмід / поліуретан / ЕЦГ-ПОСС нанокompозитів

О.П. Григор'єва, О.М. Старостенко, О.М. Файнлейб, В.В. Давиденко

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

Досліджено хімічну структуру і властивості нових термостійких плівкових матеріалів на основі органо-неорганічних нанокompозитів, отриманих методом in situ із лінійного поліамідоїміду (ПАІ), що містить ~50 % амідокислотних фрагментів, лінійного сегментованого поліуретану (ПУ, 10 % мас.) і поліедрального олігомерного 3,4-епоксициклогексилсилесквіоксану (ЕЦГ-ПОСС), вміст якого варювали від 1,0 до 4,8 % мас. Встановлено, що під час синтезу ПАІ/ПУ/ЕЦГ-ПОСС нанокompозитів відбуваються такі основні хімічні процеси: часткова імідизація амідокислотних фрагментів ПАІ, хімічна взаємодія між епоксидними групами ЕЦГ-ПОСС і реакційноздатними групами ПАІ. Факт хімічної взаємодії ЕЦГ-ПОСС і ПАІ та утворення прищепленого ПАІ-пр-ПОСС підтверджено даними Фур'є ІЧ-спектроскопії. Методом ТГА визначено, що в цілому термостійкість ПАІ/ПУ/ЕЦГ-ПОСС нанокompозитів вища за таку ненаповненого зразка ПАІ/ПУ, при цьому найвищу термостійкість зафіксовано для зразка нанокompозиту із вмістом 1,0 % мас. ЕЦГ-ПОСС.

Ключові слова: органо-неорганічний нанокompозит, поліамідоїмід, поліамідокислота, сегментований поліуретан, епоксифункціоналізований поліедральний олігомерний силесквіоксан.

Вступ.

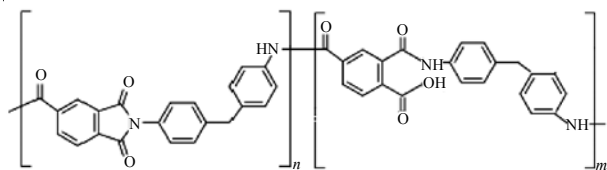
Останнім часом увага науковців значною мірою зосереджена на синтезі та дослідженні таких нових полімерних матеріалів як органо-неорганічні нанокompозити, властивості яких можна цілеспрямовано і в широких межах змінювати завдяки наявності в таких полімерних системах органічної та неорганічної складової [1]. Ці матеріали характеризуються підсиленими термічними, механічними, електричними та іншими властивостями порівняно з традиційними органічними полімерами чи сумішами полімерів [2–4].

Зараз існує широкий асортимент нанонаповнювачів, який застосовується для створення органо-неорганічних нанокompозитів: вуглецеві нанотрубки чи нановолокна, неорганічні нанотрубки, фулерени, наоалмази, наноксиди тощо [5, 6].

Інтенсивно використовуються як нанонаповнювачі поліедральні олігомерні силесквіоксани (ПОСС) – клас сполук емпіричної формули $[RSiO_{1,5}]_n$, що містять неорганічний силесквіоксановий каркас поліедральної будови $[SiO_{1,5}]_n$ ($n = 6, 8, 10, \dots$) і однакові або різні периферичні замісники R , функціоналізовані ПОСС містять різні групи, здатні хімічно взаємодіяти з компонентами системи [7]. Інтерес до ПОСС зумовлений тим, що будова їхнього каркасу близька до будови кварцу, молекули ПОСС мають розмір 1–3 нм, що

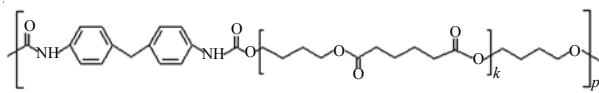
створює унікальну можливість для розробки органо-неорганічних композитів, в яких неорганічна складова з величезною площею поверхні диспергована в полімерній матриці фактично на молекулярному рівні. Однак, на відміну від кварцу, молекули ПОСС містять органічні замісники, які роблять неорганічний силесквіоксановий каркас сумісним з мономерами чи полімерами відповідної хімічної будови. При використанні функціоналізованих ПОСС, що мають у своїй структурі реакційноздатні функціональні групи, їхні молекули можуть хімічно вбудовуватися в структуру полімерної матриці за рахунок взаємодії реакційноздатних груп ПОСС з функціональними групами мономерів, олігомерів і полімерів, що формують полімерну матрицю.

Полііміди (ПІ) – це перспективний клас термостійких полімерних матеріалів, які мають високу стійкість до термічної ($T_{д(поч)} > 500$ °С) і термоокиснювальної ($T_{д(поч)} > 380$ °С) деструкції, отже виробі з ПІ придатні до довготривалої експлуатації за підвищених температур [8]. Плівкові матеріали на основі ПІ широко застосовуються як термостійкі мембрани, які здатні ефективно розділяти рідкі та газоподібні речовини, в тому числі за умов високих температур. При отриманні поліімідних мембран у ряді робіт [9, 10] як ефективний полімерний модифікатор викори-



де: $n : m \approx 1 : 1$.

Рис. 1. Структурна формула ПАІ



де: $k \approx 5$.

Рис. 2. Структурна формула лінійного ПУ (марки Вітур Т-261)

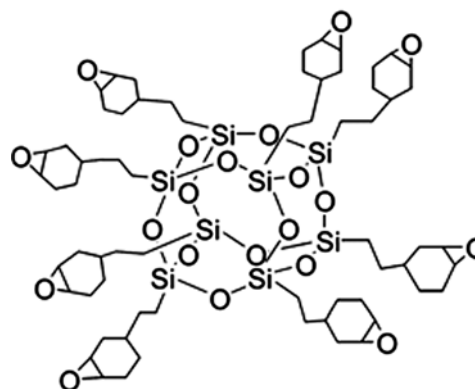


Рис. 3. Структурна формула 3,4-епоксициклогексил ЕЦГ-ПОСС: $(C_8H_{13}O)_n(SiO_{1,5})_n$, за $n = 8$

стовували сегментовані ПУ, які мають цінний комплекс фізико-хімічних і механічних властивостей (високі еластичність, міцність на розрив, плівкотвірні властивості тощо), а також нижчу густину (порівняно з ПІ). Отже, отримання плівкових матеріалів із сумішей ПІ/ПУ дає змогу підвищити такі їхні показники як еластичність і газопроникність, що важливо при їх застосуванні для розділення рідин чи газів.

Метою цієї роботи було встановити вплив епоксифункціоналізованого нанонаповнювача (ЕЦГ-ПОСС) на структуру та термічні характеристики термостійких поліамідоїмід/поліуретан/ЕЦГ-ПОСС нанокомпозитів.

Експериментальна частина.

Як вихідні компоненти використовували речовини, наведені нижче. Полі(тримелітовий ангідрид хлорид-ко-4,4'-метилендіанілін) - поліамідоїмід (ПАІ, порошок, Aldrich, США, ПАІ отримано із хлорангідриду тримелітової кислоти і 4,4' метилендіаніліну), що містить ~50 % реакційноздатних амідокислотних фрагментів, температура плавлення ($T_{пл}$) ≈ 300 °С, температура розм'якшення (T_p) ≈ 272 °С, містить до 10 % N-метил-2-піролідону ($T_{кип} \approx 203$ °С). За інформацією виробника видалення розчинника та постімідацію ПАІ рекомендовано проводити в інтервалі температур $T \sim 100-150$ °С шляхом тривалого нагрівання ПАІ.

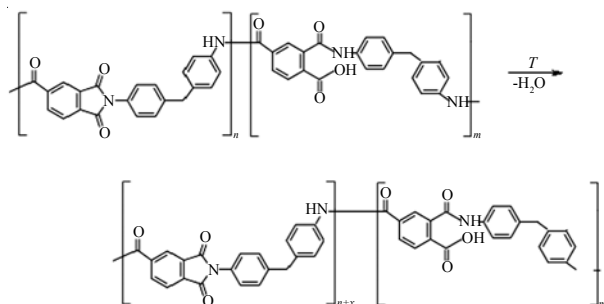
Лінійний поліуретан (ПУ) марки Вітур Т-261 (ТУ 6-05-221-806-85, ММ ≈ 40000 г/моль) був на основі 4,4'-дифенілметандізоціанату (ДФМДІ) та олігобутиленгліколь-адипінату (ОБГА, ММ ≈ 1000 г/моль).

3,4-Епоксидциклогексил ПОСС, $(C_8H_{13}O)_n(SiO_{1,5})_n$, де $n = 8, 10, 12$ (ЕЦГ-ПОСС, Hybrid Plastics Inc., Hattiesburg, MS, США), густина $1,24$ г/см³.

Структурні формули ПАІ, ПУ та ЕЦГ-ПОСС наведено на рис. 1–3 відповідно.

Під час синтезу зразків ПАІ/ПУ/ЕЦГ-ПОСС нанокомпозитів методом *in situ*, проводили постіміди-

зацію амідокислотних фрагментів ПАІ (рис. 4). Для цього компоненти системи інтенсивно змішували (використовували магнітну мішалку) при нагріванні у ~20 %-вому розчині N-метилпіролідону, потім розчин виливали на скляну поверхню (поверхня була вкрита антиадгезійною плівкою) з наступним нагріванням зразків у термошафі за $T \sim 150$ °С впродовж ~ 10 год. для завершення хімічних процесів і видалення розчинника. Імідазацію індивідуального ПАІ проводи-



де: $n : m \approx 1 : 1$.

Рис. 4. Схема реакції імідазації ПАІ-складової ПАІ

Таблиця 1. Склад синтезованих зразків ПАІ/ПУ/ЕЦГ-ПОСС нанокомпозитів

Склад зразків	Співвідношення компонентів, % мас.
ПАІ	100
ПУ	100
ЕЦГ-ПОСС	100
ПАІ/ПУ	90 / 10
ПАІ/ПУ*/ЕЦГ-ПОСС	89,1 / 9,9 / 1,0
ПАІ/ПУ*/ЕЦГ-ПОСС	87,4 / 9,7 / 2,9
ПАІ/ПУ*/ЕЦГ-ПОСС	85,7 / 9,5 / 4,8

* співвідношення ПАІ/ПУ в усіх зразках нанокомпозитів не змінювалося і становило 90/10 % мас.

ли в розчині N-метилпіролідону за аналогічною методикою. Слід відмітити, що після імідизації індивідуальний ПАІ набув плівкотвірних властивостей, в той час, як з вихідного порошку ПАІ не вдалося отримати плівкові матеріали ні з розчину, ні з розтопу.

Склад зразків досліджуваних нанокомпозитів наведено в табл. 1.

Хімічну структуру синтезованих зразків досліджували методом ІЧ-спектроскопії, використовували ІЧ-спектрометр "Bruker Tensor 27 DTGS" з Фур'є перетворенням, нормування спектрів здійснювали за смугою площинних коливань ароматичних C=C груп з максимумом за $\nu \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ (смуга-стандарт). Процес імідизації ПАІ контролювали методом ІЧ-спектроскопії, для цього фіксували зміни інтенсивності смуг поглинання за $\nu \sim 1780 \text{ cm}^{-1}$ (валентні коливання груп C=O імідного циклу), $\nu \sim 1374\text{--}1368 \text{ cm}^{-1}$ і $\delta \sim 718 \text{ cm}^{-1}$ (повздовжні і деформаційні коливання груп C–N–C імідного циклу відповідно) [8, 11–13]. Стійкість до термічної деструкції плівкових зразків визначали методом термогравіметричного аналізу (ТГА), дослідження проводили на обладнанні "TA Instruments TGA Q-50" за швидкості лінійного нагрівання $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ у діапазоні температур $T \approx 30\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфері азоту.

Результати дослідження та їх обговорення.

Методом ІЧ-спектроскопії досліджено хімічну структуру вихідних компонентів (ПАІ, ПУ, ЕЦГ-ПОСС) (рис. 5) і визначено особливості зміни хімічної структури ПАІ/ПУ/ЕЦГ-ПОСС нанокомпозитів порівняно з ненаповненим зразком ПАІ/ПУ (рис. 6, 7).

Встановлено, що в обох зразках ПАІ (вихідний і після імідизації, рис. 5а, криві 1 і 2 відповідно) наявні одночасно амідні та імідні фрагменти, про що свідчать такі основні характеристичні смуги поглинання з максимумами за: $\nu \sim 1778\text{--}1777 \text{ cm}^{-1}$ (C=O_{асим}, імід); $\nu \sim 1722\text{--}1712 \text{ cm}^{-1}$ (C=O_{асим}, імід); $\nu \sim 1662\text{--}1651 \text{ cm}^{-1}$ (C=O, амід-I); $\delta \sim 1533\text{--}1526 \text{ cm}^{-1}$ (NH, амід-II); $\nu \sim 1409\text{--}1408 \text{ cm}^{-1}$ (C–N в імідному циклі); $\nu \sim 1374\text{--}1368 \text{ cm}^{-1}$ (повздовжні коливання C–N–C, імід); $\delta_{\text{OH}} \sim 1252 \text{ cm}^{-1}$ (деформаційні коливання груп OH із ПАК-складової ПАІ) та $\delta \sim 718 \text{ cm}^{-1}$ (деформаційні коливання C–N–C із імідного циклу, імід-IV) [12]. В обох зразках ПАІ в області $\nu \sim 3600\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$ наявна також широка смуга поглинань, яка є результатом суперпозиції валентних коливань груп NH ($\nu_{\text{NH}} \sim 3341\text{--}3300 \text{ cm}^{-1}$) і OH ($\nu_{\text{OH}} \sim 2928\text{--}2900 \text{ cm}^{-1}$). Визначено, що інтенсивність смуг поглинання ν_{NH} і ν_{OH} після імідизації ПАІ істотно знижується (рис. 5а, криві 1 і 2), однак не зникає повністю, одночасно зростає інтенсивність смуг за $\nu \sim 1368 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C-N-C}}$ імідного циклу) та за $\delta \sim 718 \text{ cm}^{-1}$ ($\delta_{\text{C-N-C}}$ імідного циклу), що свідчить про збільшення відносної кількості імідних циклів у структурі макромолекул ПАІ.

З даних ІЧ-спектроскопії зроблено висновок, що за таких умов синтезу імідизація ПАК-складової ПАІ

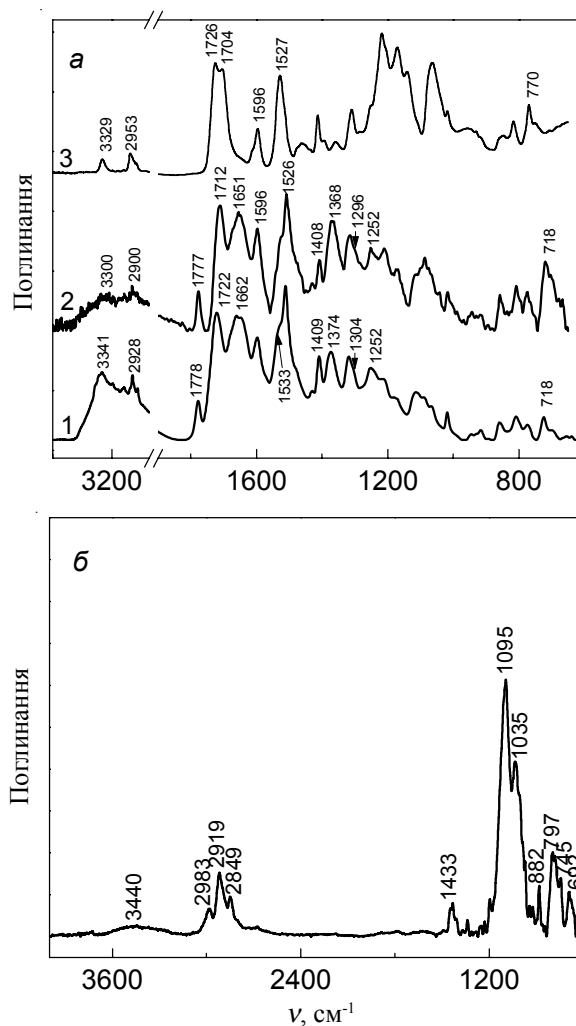


Рис. 5. ІЧ-спектри поглинання зразків (а): вихідного індивідуального ПАІ (порошок) – 1; плівкового зразка ПАІ (після часткової імідизації) – 2; індивідуального ПУ – 3; ЕЦГ-ПОСС (б)

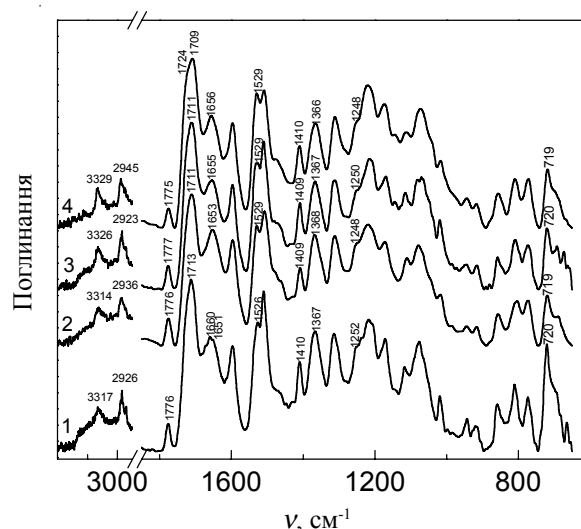


Рис. 6. ІЧ-спектри поглинання плівкових ПАІ/ПУ/ЕЦГ-ПОСС нанокомпозитів із вмістом нанонаповнювача: 0 (1); 1,0 (2); 2,9 (3) та 4,8 % мас. (4)

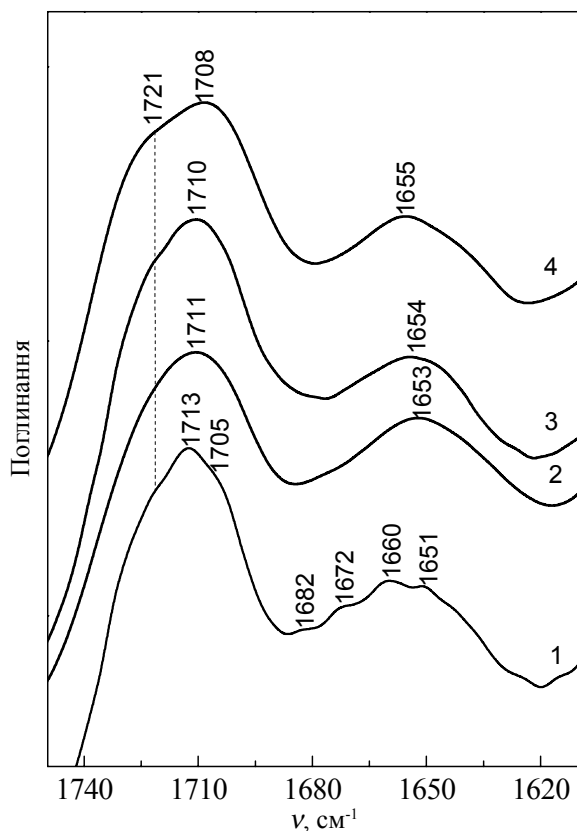


Рис. 7. Фрагменти ІЧ-спектрів в області валентних коливань груп С=О для суміші ПАІ/ПУ та синтезованих ПАІ/ПУ/ЕЦГ-ПОСС нанокompозитів із вмістом нанонаповнювача: 0 (1); 1,0 (2); 2,9 (3) та 4,8 % мас. (4)

відбувається неповністю, нижче це буде підтверджено також даними ТГА. Однак, оскільки досліджені нанокompозити отримували на основі суміші ПАІ/ПУ, режим нагрівання і спосіб синтезу нанокompозитів було обрано так, щоб мінімізувати деструкцію ПУ-складової. Нещодавно авторами роботи [14] було встановлено, що для досягнення повної імідизації ПАК-складової в цьому ПАІ, зразок необхідно нагрівати за високих температур (≈ 260 °С) впродовж дуже тривалого часу (~ 10 днів).

Із даних ІЧ-спектрів індивідуального ПУ (рис. 5а, крива 3) встановлено, що практично всі NH і С=О групи з уретанових угруповань (NHCOO) асоційовані водневими зв'язками (N–H \cdots O=C), тобто в ПУ сформована розвинута сітка водневих зв'язків, що типово для сегментованих ПУ [11, 15]. Цей висновок підтверджується наявністю смуги поглинання з максимумом за $\nu \sim 3329$ cm^{-1} , яку відносять до валентних коливань зв'язаних водневими зв'язками груп NH (ν_{NHac}), та наявністю смуг поглинання з максимумами за $\nu \sim 1726$ і ~ 1704 cm^{-1} , які відносять до валентних коливань С=О груп ($\nu_{\text{C=Oac}}$), зв'язаних водневими зв'язками з протондонорними NH-групами в різні за розмірами самоасоціати. Відомо [15], що при утворенні водневих зв'язків збільшується довжина зв'язків С=О, N–H і,

отже, зменшується енергія їх зв'язку, що проявляється у зсуві відповідних характеристичних смуг поглинання в низькочастотну область ІЧ-спектра. Так, за даними літератури [15–17], у ПУ за $\nu \sim 1690$ – 1705 cm^{-1} відбуваються коливання зв'язаних водневими зв'язками груп С=О, що входять до невеликих за розмірами самоасоціатів уретанових груп (димери, тримери тощо); валентні коливання груп С=О, які беруть участь у формуванні більших за розмірами асоціатів уретанових груп (пентамери, октамери тощо), проявляються за $\nu \sim 1710$ – 1730 cm^{-1} ; валентні коливання вільних від водневих зв'язків груп С=О із уретанових угруповань відбуваються за $\nu \sim 1740$ – 1750 cm^{-1} .

В ІЧ-спектрі ЕЦГ-ПОСС (рис. 5б) наявні смуги поглинання, що відповідають: коливанням епоксидного кільця за $\nu \sim 797$ і ~ 882 cm^{-1} ; валентним коливанням О–Si–О зв'язків силесквіоксанового каркасу за $\nu \sim 1200$ – 1000 cm^{-1} ; валентним коливанням СН-груп циклогексанового кільця за $\nu \sim 2849$ – 2983 cm^{-1} ; валентним коливанням ОН-груп (очевидно з адсорбованої води) за $\nu \sim 3600$ – 3200 cm^{-1} [18–20].

Нормовані ІЧ-спектри ненаповненого зразка ПАІ/ПУ та зразків ПАІ/ПУ/ЕЦГ-ПОСС нанокompозитів із вмістом 1,0–4,8 % мас. ЕЦГ-ПОСС наведено на рис. 6. Знайдено, що в цілому спектри ненаповненого зразка ПАІ/ПУ і всіх зразків ПАІ/ПУ/ЕЦГ-ПОСС нанокompозитів схожі, що свідчить про подібність їхньої хімічної структури. Однак встановлено, що в синтезованих нанокompозитах відносна кількість імідних циклів менша, ніж у ненаповненого зразка ПАІ/ПУ, про це свідчить істотне зменшення (в 2,1–1,7 раза залежно від вмісту ЕЦГ-ПОСС) у спектрах зразків нанокompозитів інтенсивності смуг поглинання з максимумами за $\nu \sim 1368$ – 1368 cm^{-1} та $\delta \sim 719$ – 720 cm^{-1} , що відповідають коливанням груп С–N–С імідних циклів ПАІ.

Отже, можна дійти висновку, що під час синтезу таких нанокompозитів реакційноздатні групи (ОН,

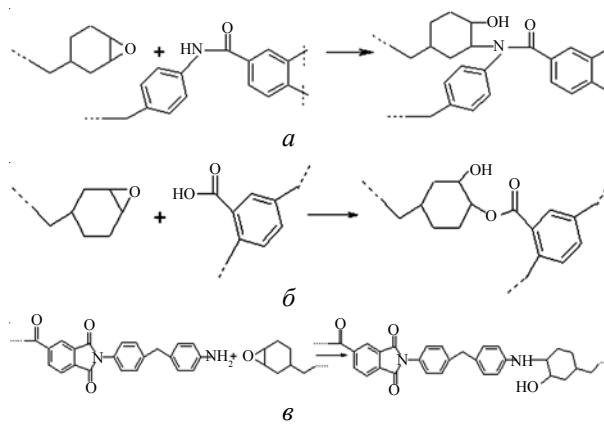


Рис. 8. Схема хімічної реакції між епоксидциклогексильною групою ЕЦГ-ПОСС і NH амідної групи ПАІ (а); карбоксильною групою ПАК-складової ПАІ (б) та кінцевою первинною NH₂-групою ПАІ (в)

НН) ПАК-складової ПАІ реагують не тільки між собою, утворюючи імідні цикли (рис. 4), а й беруть участь в інших хімічних реакціях. Було зроблено припущення щодо можливості хімічної взаємодії між епоксидними групами ЕЦГ-ПОСС і реакційноздатними групами ПАІ під час синтезу нанокомпозитів, внаслідок чого молекули ЕЦГ-ПОСС прищеплюються до макромолекул ПАІ з утворенням ПАІ-*np*-ЕЦГ-ПОСС (рис. 8).

На жаль, не можна однозначно ідентифікувати частоту та відповідну смугу поглинання, де відбуваються валентні коливання груп С=О із утворених груп третинного амідну (>N-CO-) в ПАІ-*np*-ЕЦГ-ПОСС через їх перекривання в області $\nu \sim 1685\text{--}1620\text{ см}^{-1}$ з валентними коливаннями карбонілів амідних груп (амід-I). Однак з літератури відомо [12, 13], що валентні коливання карбонілу третинного амідну відбуваються в області $\nu \sim 1670\text{--}1630\text{ см}^{-1}$, при цьому через стеричні перешкоди ці карбоніли не можуть брати участь у формуванні водневих зв'язків на відміну від карбонілів амідних груп. З рис. 6, 7 видно, що на відміну від ненаповненого зразка ПАІ/ПУ (крива 1), у спектрах досліджених нанокомпозитів (криві 2–4) відсутні смуги поглинання з максимумами за $\nu \sim 1682, 1672$ і 1660 см^{-1} (рис. 7), які відносять до валентних коливань карбонілів, зв'язаних водневими зв'язками різної довжини та енергії зв'язку [12, 13]. Отже можна заключити, що в нанокомпозитах у області ІЧ-спектра за $\nu \sim 1685\text{--}1620\text{ см}^{-1}$ проявляються коливання груп С=О, які не здатні утворювати водневі зв'язки, що, як було зазначено вище, типово для карбонілів третинного амідну, тобто підтверджується факт утворення ПАІ-*np*-ЕЦГ-ПОСС (рис. 8а).

Крім зазначеної вище хімічної реакції між NH-групами ПАК-складової ПАІ та епоксидними групами ЕЦГ-ПОСС при синтезі цих нанокомпозитів можливий перебіг ще декількох реакцій. Так у роботі [21]

було встановлено, що вторинні NH-групи із амідних угруповань цього ПАІ взаємодіють з епоксидними групами епоксисилану вже за температури $\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$, отже ці NH-групи за обраних умов синтезу (за $T \approx 150\text{ }^\circ\text{C}$) можуть легко реагувати з епоксидними групами ЕЦГ-ПОСС, внаслідок чого будуть утворюватися третинні амідні групи (>N-CO-) і прищеплений ПАІ-*np*-ЕЦГ-ПОСС (схема реакції аналогічна такій попередньої реакції, наведеній на рис. 8а). Також за підвищених температур можлива реакція між OH-групами із карбоксильних угруповань ПАК-складової ПАІ та епоксидними групами ЕЦГ-ПОСС з утворенням прищепленого ПАІ-*np*-ЕЦГ-ПОСС (рис. 8б). Також, безумовно, кінцеві первинні NH₂-групи ПАІ можуть хімічно взаємодіяти з епоксидними групами ЕЦГ-ПОСС (рис. 8в) [22].

В цій роботі ми також проаналізували можливість хімічної взаємодії між уретановими групами ПУ та епоксидциклогексильними групами ЕЦГ-ПОСС. З літератури [23–26] відомо, що хімічна взаємодія між уретановими та епоксидними групами можлива тільки за підвищених температур і наявності специфічних каталізаторів (наприклад КОН, четвертинні амонійні солі, третинні аміни тощо), оскільки в уретановому зв'язку амідна група недостатньо нуклеофільна, щоб реагувати з епоксидним кільцем без каталізатора. Ще в 1964 р. Iwakura і Izawa в роботі [25] у ґрунтовних модельних дослідженнях на прикладі N-фенілуретану і фенілгліцидилового ефіру встановили, що без каталізаторів реакція між цими компонентами системи не відбувається навіть при їх нагріванні до температур 90–200 °С, при цьому за високих температур було зафіксовано тільки гомополімеризацію епоксиду. Однак, за наявності вказаних вище каталізаторів, між імідними групами уретану і епоксигрупами фенілгліцидилового ефіру відбувалась реакція з утворенням проміжного продукту, з якого при швид-

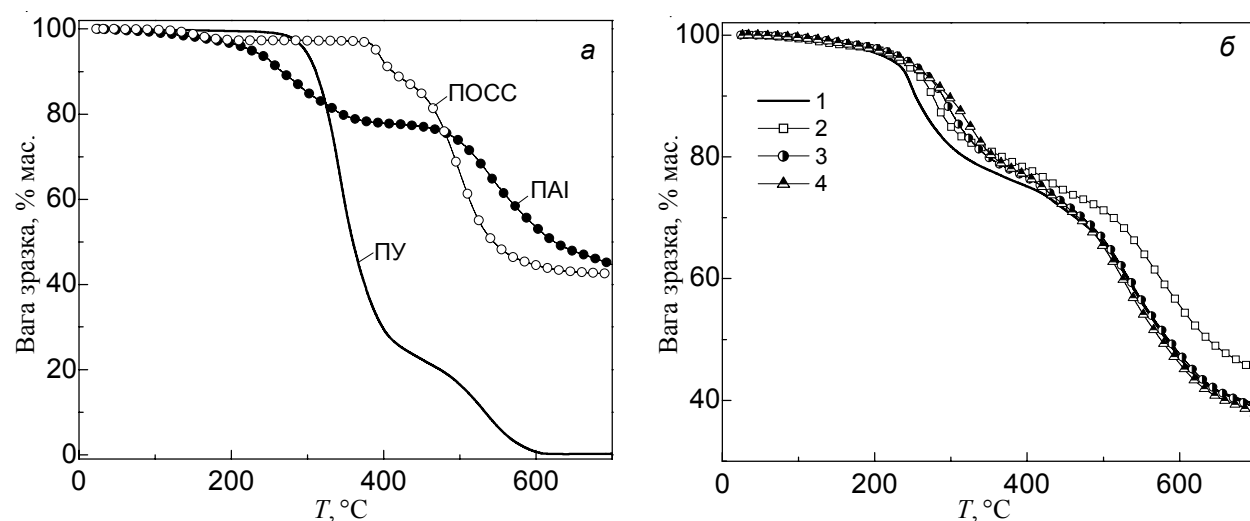


Рис. 9. ТГА криві (в азоті) для індивідуальних компонентів (а) та синтезованих ПАІ/ПУ/ЕЦГ-ПОСС нанокомпозитів (б) із вмістом нанонаповнювача: 0 (1); 1,0 (2); 2,9 (3) та 4,8 % мас. (4)

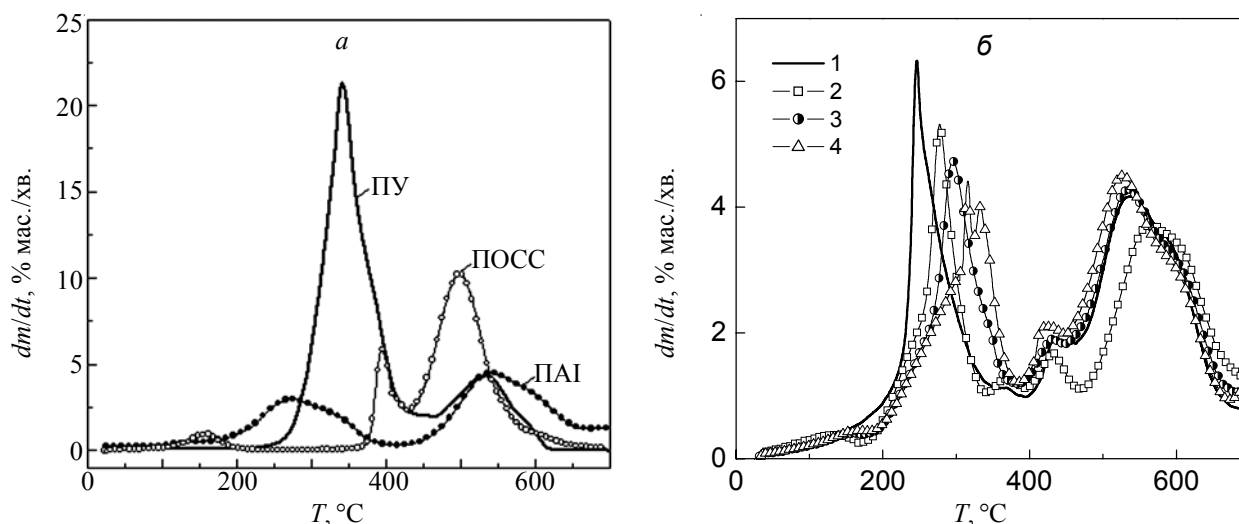


Рис. 10. Диференційні криві ТГА індивідуальних компонентів (а) та синтезованих ПАІ/ПУ/ЕЦГ-ПОСС нанокompозитів (б) із вмістом нанонаповнювача: 0 (1); 1,0 (2); 2,9 (3) та 4,8 % мас. (4)

кому відщепленні спирту утворювались оксазолідинонові похідні [25].

S.Yamato зі співавторами в нещодавно опублікованому патенті США [26] при визначенні ефективних методів синтезу епоксидних смол, що містять оксазолідинонові цикли, також детально дослідили особливості реакції між поліуретанами та епоксидами при їх нагріванні до температури 60-200 °С і встановили, що за відсутності каталізатора ця реакція не відбувається. Було визначено, що крім третинних амінів цю реакцію здатні каталізувати також олововмісні сполуки, наприклад, дибутилоловооксид, діоктилоловооксид, октаноат олова (II), хлорид олова (II), дибутилдибутоксіолово тощо. Зазначимо, що використаний під час синтезу висококиплячий розчинник N-метил-2-піролідон, безсумнівно, також не може бути каталізатором процесу хімічної взаємодії уретанових і епоксидних груп, оскільки в його будові наявні тільки групи третинного аміду ($RCO-NR_1R_2$).

Слід зазначити, що крім зміни хімічної структури досліджених нанокompозитів, яка відбувається внаслідок вказаних вище хімічних реакцій (рис. 8), з аналізу ІЧ-спектрів зразків нанокompозитів (рис. 7) можна зробити висновок щодо перебудови сітки водневих зв'язків, яка була сформована між відповідними протонодонорними (NH, OH) і протоноакцепторними ($C=O, -O-$) групами ПАІ та ПУ. Так, на відміну від ненаповненого зразка ПАІ/ПУ, в усіх зразках нанокompозитів зафіксовано низькочастотний зсув (на 2-5 cm^{-1}) та збільшення ширини смуги валентних коливань $\nu_{C=O}$ груп (з максимумом за $\nu \sim 1708-1711 cm^{-1}$), зв'язаних водневими зв'язками. Також, наприклад, для зразка ПАІ/ПУ/ЕЦГ-ПОСС із вмістом 4,8 % мас. ЕЦГ-ПОСС, ширина смуги поглинання $\nu_{C=O}$ (суперпозиція смуг $\nu_{C=O_{\text{амід}}}$ з ПАІ та $\nu_{C=O_{\text{ас}}}$ з ПУ) на 9 cm^{-1} більша порівняно з аналогічною смугою для ненаповненого зразка ПАІ/ПУ.

Методом ТГА було визначено термічні властивості індивідуальних ПАІ, ПУ, ЕЦГ-ПОСС, зразка ПАІ/ПУ та синтезованих нанокompозитів залежно від вмісту ЕЦГ-ПОСС (рис. 9-11, табл. 2, 3). Встановлено, що індивідуальні ПАІ і ПУ, нанонаповнювач (ЕЦГ-ПОСС), а також всі синтезовані зразки ПАІ/ПУ/ЕЦГ-ПОСС нанокompозитів характеризуються досить високою термостійкістю, залежно від вмісту ЕЦГ-ПОСС термостійкість зразків нанокompозитів закономірно змінюється.

Визначено, що нанонаповнювач ЕЦГ-ПОСС при нагріванні в області температур $\sim 130-190$ °С втрачає декілька відсотків ваги ($\Delta m_1 \sim 2,7$ % мас., рис. 9а), очевидно, за рахунок випаровування адсорбованої

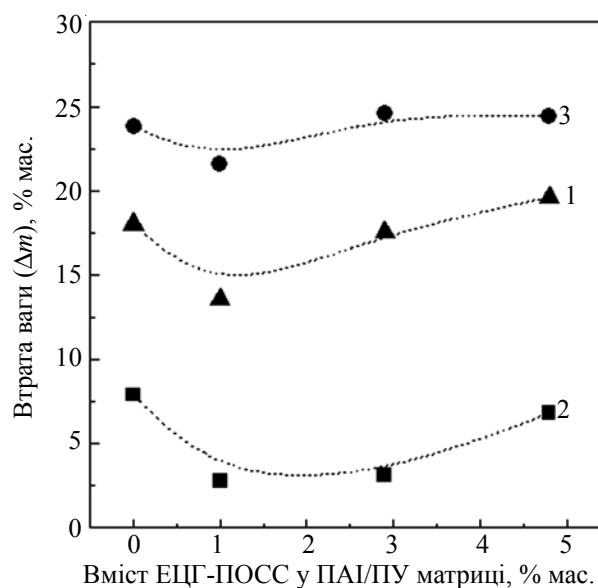


Рис. 11. Втрата ваги (Δm) зразками нанокompозитів на: першій (Δm_1) – 1; другій (Δm_2) – 2 та третій (Δm_3) стадіях деструкції – 3

Таблиця 2. Основні характеристики термічної деструкції (в азоті) індивідуальних полімерів (ПАІ і ПУ)

ТГА характеристики	ПАІ	ПУ
Температура початку деструкції (по стадіях), °С:		
$T_{д1(поч)}$	220	307
$T_{д2(поч)}$	490	497
Втрата ваги зразками (по стадіях), мас. %		
Δm_1	19,0	70,0
Δm_2	27,0	17,6
Температура втрати 5 % ваги зразком, °С:	227	297
Температура максимальної швидкості деструкції (по стадіях), °С:		
$T_{д1(макс)}$	275	342
$T_{д2(макс)}$	540	534
Максимальна швидкість втрати ваги (по стадіях), % мас./хв.:		
$dm_{(макс)1}/dt$	3,0	21,3
$dm_{(макс)2}/dt$	4,8	4,3
Коксовий залишок ($\Delta m_{\text{кокс}}$), % мас.	42,2	0,4

води. При подальшому нагріванні ЕЦГ-ПОСС фіксуються дві основні стадії термодеструкції (рис. 9а, 10а, табл. 3): за температури 380–420 °С зразок втрачає ~ 7,2 % мас. (Δm_2), що зумовлено деструкцією органічного ланцюга ЕЦГ-ПОСС [7]; за температури ~ 463–550 °С втрата ваги зразком ЕЦГ-ПОСС значно більша і дорівнює (Δm_3) ~ 41 % мас., також на цій стадії висока максимальна швидкість втрати ваги зразком ($dm_{(макс)3}/dt \approx 10,3$ %/хв., табл. 3), це зумовлено частковим руйнуванням неорганічного силсесквіоксанового каркасу ЕЦГ-ПОСС [19]. Визначено також, що для цього ЕЦГ-ПОСС характерний високий відсоток коксового залишку ($\Delta m_{\text{кокс}} \sim 43$ % мас., табл. 3), що типово для цього класу органо-неорганічних сполук

[7, 19, 20].

Термодеструкція індивідуального ПУ (рис. 9а, 10а, табл. 2) відбувається за дві основні стадії: за температури ~ 307–381 °С зразок втрачає ~ 70 % мас. (Δm_1), при цьому на цій стадії зафіксовано максимальну швидкість втрати ваги зразком ($dm_{(макс)1}/dt \sim 21,3$ % мас./хв.); за температури ~ 497–582 °С зразок ПУ втрачає додатково ~ 17,6 % мас. (Δm_2), однак величина максимальної швидкості втрати ваги тут значно менша ($dm_{(макс)2}/dt \sim 4,3$ % мас./хв). Визначено, що коксовий залишок ($\Delta m_{\text{кокс}}$) становить ~ 0,4 % мас. (табл. 2).

Відомо [27], що при нагріванні сегментованих поліуретанів, макромолекули яких мають жорсткі та гнучкі блоки (для цього ПУ блоки ДФМДІ і ОБГА

Таблиця 3. Основні характеристики термічної деструкції (в азоті) нанонаповнювача, зразка ПАІ/ПУ та ПАІ/ПУ/ЕЦГ-ПОСС нанокомпозитів

ТГА характеристики	ЕЦГ-ПОСС	ПАІ/ПУ (90/10)	ПАІ/ПУ/ЕЦГ-ПОСС нанокомпозити з вмістом ЕЦГ-ПОСС, % мас.		
			1,0	2,9	4,8
Температура початку деструкції (по стадіях), °С:					
$T_{д1(поч)}$	125	232	250	261	265
$T_{д2(поч)}$	383	420	421	414	403
$T_{д3(поч)}$	463	502	518	496	496
Температура втрати 5 % ваги зразком, °С:	391	232	243	251	251
Температура максимальної швидкості деструкції (по стадіях), °С:					
$T_{д1(макс)}$	157	246	277	295	315
$T_{д2(макс)}$	394	430	432	429	422
$T_{д3(макс)}$	498	539	561	536	528
Максимальна швидкість втрати ваги (по стадіях), % мас./хв.:					
$dm_{(макс)1}/dt$	0,9	6,3	5,3	4,7	4,4
$dm_{(макс)2}/dt$	5,9	1,9	1,7	1,9	2,1
$dm_{(макс)3}/dt$	10,3	4,2	3,7	4,3	4,4
Коксовий залишок ($\Delta m_{\text{кокс}}$), % мас.	43	38	46	39	38

відповідно), за температури ≥ 180 °C спочатку руйнується розгалужена сітка водневих зв'язків (у поліуретанах сильні водневі зв'язки формуються, переважно, в жорстких блоках). Під час нагрівання зразка індивідуального ПУ за температури, вищої 307 °C (перша стадія деструкції) відбувається, переважно, деструкція уретанових груп і жорстких блоків макромолекул ПУ. При подальшому нагріванні зразка за температури ≥ 400 °C (друга стадія деструкції) руйнуються, переважно, гнучколанцюгові блоки із ОБГА [28]. Плавний перехід від першої до другої стадії деструкції на кривій втрати ваги зразком ПУ (рис. 9а) свідчить про існування мікрообластей, де реалізується взаємопроникнення жорстких і гнучких блоків макромолекул ПУ, як це було встановлено, наприклад, у роботі [28].

Термодеструкція індивідуального ПАІ (рис. 9а, 10а, табл. 2) відбувається також за дві основні стадії: на першій за температури ~ 220 – 346 °C втрата ваги (Δm_1) зразком ПАІ становить ~ 19 % мас., величина максимальної швидкості втрати ваги $dm_{(\max)1}/dt \sim 3,0$ % мас./хв; на другій стадії термодеструкції ПАІ, коли відбувається деструкція ПІ фрагментів макромолекул, за температури ~ 490 – 612 °C втрата ваги (Δm_2) зразком дещо більша і становить ~ 27 % мас., величина $dm_{(\max)2}/dt$ також вища ($\sim 4,8$ % мас./хв), коксовий залишок ($\Delta m_{\text{кок}}$) досить високий і становить ~ 42 % мас.

Відомо [8], що поліамідоїміди так само, як і полііміди чи поліаміди, характеризуються досить високою термостійкістю ($T_{\text{д(поч)}} \geq 500$ °C), тому втрату ваги зразком ПАІ на першій стадії термодеструкції (за $T \sim 220$ – 346 °C) можна пов'язати з декількома процесами:

- постімідизацією ПАІ, яка супроводжується видаленням води (за теоретичними розрахунками максимальна втрата ваги зразком ПАІ може бути $\sim 4,8$ % мас.);

- видаленням залишків висококиплячого розчинника N-метил-2-піролідону ($T_{\text{кип}} \approx 203$ °C), оскільки в роботах [29, 30] показано, що тільки під час довготривалого прогрівання плівкових поліілідів за температури ~ 250 – 300 °C, N-метил-2-піролідон можна практично повністю видалити зі зразків;

- термічною деструкцією фрагментів ПАІ, які не повністю імідизувались [14].

Слід зазначити, що наявність N-метил-2-піролідону в вихідному зразку ПАІ (порошок) і плівковому зразку ПАІ (після імідизації) було підтверджено наявністю в їхніх ІЧ-спектрах смуги поглинання (у вигляді плеча) за $\nu \sim 1304$ та 1296 cm^{-1} відповідно, яку відносять до деформаційних коливань груп C=O у кетонах ($\nu_{\text{C=Oкет}} \sim 1325$ – 1215 cm^{-1} [12]). Відмітимо, що в спектрі плівкового зразка ПАІ, який був прогрітий до $T \sim 290$ °C, вказана смуга поглинання була відсутня (спектр не наводиться).

Методом ТГА встановлено, що термодеструкція

ненаповненого ПАІ/ПУ і ПАІ/ПУ/ЕЦГ-ПОСС нанокompозитів проходить за три стадії, при цьому визначено, що в цілому термостійкість нанокompозитів вища за термостійкість ненаповненого зразка ПАІ/ПУ (рис. 9б і 10б, табл. 3). Знайдено, що на першій стадії термодеструкції (за температури ~ 250 – 350 °C) з введенням ЕЦГ-ПОСС і підвищенням його вмісту від 1,0 до 4,8 % мас., термостійкість зразків нанокompозитів значно зростає порівняно зі зразком складу ПАІ/ПУ, при цьому у ненаповненого зразка максимальна швидкість втрати ваги найвища, з підвищенням вмісту наноаповнювача величина $dm_{(\max)1}/dt$ істотно зменшується (рис. 10б, табл. 3). Як зазначалось вище, за температури ~ 250 – 350 °C в ПАІ-матриці можливий перебіг одразу декількох хімічних процесів, а також видалення залишків розчинника, а за $T \sim 307$ – 380 °C має місце термодеструкція макромолекул ПУ-компонента (рис. 9а, табл. 2). Тому можна припустити, що підвищення термостійкості цих нанокompозитів пов'язане з появою нових хімічних зв'язків між ЕЦГ-ПОСС і ПАІ (рис. 5), які потребують додаткової енергії для їх руйнування і, отже, підвищення температури під час нагрівання нанокompозитів при дослідженні методом ТГА.

Визначено, що на другій стадії деструкції ($T \sim 405$ – 470 °C) зразки нанокompозитів мають найменшу втрату ваги ($\Delta m_2 \approx 2,8$ – $6,8$ % мас.) і величину $dm_{(\max)2}/dt$ ($1,7$ – $2,1$ %/хв). На цій стадії, за даними літератури [8, 14], завершується реакція імідизації ПАІ і, відповідно, дегідратація зразків. Найбільша втрата ваги зафіксована на третій стадії деструкції нанокompозитів: $\Delta m_3 \approx 21,6$ – $24,6$ % мас. за температури ~ 495 – 640 °C (рис. 11), коли в нанокompозитах відбувається руйнування поліамідоїмідних фрагментів макромолекул ПАІ та завершується термодеструкція макромолекул ПУ і частково руйнується неорганічний силесесквіоксаний каркас ЕЦГ-ПОСС ($T \sim 500$ – 580 і ~ 463 – 550 °C відповідно). Слід відмітити, що коксовий залишок усіх зразків нанокompозитів вищий порівняно з таким ненаповненого зразка ПАІ/ПУ (табл. 3), що свідчить про збільшення в них кількості термостійких продуктів деструкції.

З аналізу даних ТГА (рис. 9–11, табл. 3) зроблено висновок, що найбільш термостійкий зразок нанокompозиту із вмістом 1,0 % мас. ЕЦГ-ПОСС, для цього зразка зафіксований також найбільший коксовий залишок. Подальше збільшення вмісту наноаповнювача ЕЦГ-ПОСС у досліджених зразках до 2,9–4,8 % мас. не ефективне, очевидно, тому, що це призводить до зростання відсотка прищепленого ПАІ-*np*-ЕЦГ-ПОСС і, отже, зменшення регулярності структури ПАІ-складової, що зумовлює деяке зниження термостійкості цих нанокompозитів за $T > 400$ °C.

Отже, в цій роботі досліджено хімічну структуру та термічні властивості нових термостійких плівкових матеріалів на основі органо-неорганічних нано-

композитів, отриманих методом *in situ* із лінійного поліамідоїмідю, лінійного сегментованого поліуретану та функціоналізованого ЕЦГ-ПОСС з епоксидциклогексильними групами. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що при синтезі нанокompозитів частина NH-груп ПАК-складової ПАІ бере участь у процесі постімідизації ПАІ, однак інша частина NH-груп хімічно взаємодіє з епоксидними групами ЕЦГ-ПОСС, в результаті чого зменшується відносна кількість імідних циклів у зразках нанокompозитів і

молекули ЕЦГ-ПОСС прищеплюються до макромолекул ПАІ з утворенням ПАІ-*np*-ЕЦГ-ПОСС. Визначено, що за $T < 400$ °С, термостійкість нанокompозитів вища за таку ненаповненого зразка ПАІ/ПУ, при цьому найвищу термостійкість має зразок із вмістом 1,0 % мас. ЕЦГ-ПОСС.

Подяка. Автори висловлюють подяку к.х.н. Слісенко О.В. та Даниленко І.Ю. за синтез досліджуваних зразків, а також ЦККП ІХВС НАНУ за проведення ТГА і Фур'є ІЧ-спектральних вимірювань.

Література

1. Kickelbick G. // *Progr. Polym. Sci.* – 2003. – **28**, № 1. – P. 83–114.
2. Phillipps S.H., Haddad T.S., Tomczak S.J. // *Current Opinion in Solid State and Mater. Sci.* – 2004. – **8**, № 1. – P. 21–29.
3. Zhang H., Kulkarni S., Wunder S.L. // *J. Electrochem. Soc.* – 2006. – **153**, № 2. – P. A239–A248.
4. He F.-A., Zhang L.-M. // *Nanotechnology.* – 2006. – **17**, № 24. – P. 5941–5946.
5. *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods / Edited by Dr. John Cuppoletti* – Rijeka: InTech, 2011. – 404 p.
6. Schranda A.M., Ciftan Hensb S.A., Shenderova O.A. // *Critical Reviews in Solid State and Mater. Sci.* – 2009. – **34**, № 1-2. – P. 18–74.
7. Lickiss P.D., Rataboul F. // *Adv. Organomet. Chem.* – 2008. – **57**. – P. 1–116.
8. Бюллер К.-У. Полиимиды – класс термостойких полимеров. – Л.: Химия, 1983. – 310 с.
9. Benson R.S., Lee M.W., Grummitt D.W. // *Nanostructured Materials* – 1995. – **6**, № 1–4. – P. 83–91.
10. Tsai M.-H., Huang S.-L., Liu S.-J., Chen Ch.-J., Chen P.-J., Chen Sh.-H. // *Desalination.* – 2008. – **233**. – P. 191–200.
11. Ватулев В.Н., Лантуй С.В., Керча Ю.Ю. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. – Киев: Наук. думка, 1987. – 188 с.
12. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Изд-во иностр. л-ры, 1963. – 415 с.
13. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
14. Bajaj B., Lee S., Yoon S., Park B., Kim B., Parka B. and Lee J. // *Mater. Chem.* – 2012. – **22**. – P. 2975–2981.
15. Федоренко О.М. Изучение распределения водородных связей в линейных полиуретанах методом ИК-спектроскопии: Дис. канд. хим. наук. – К.: 1981. – 165 с.
16. Sung C.S.P., Schneider N.S. // *Macromol.* – 1975. – **8**, № 1. – P. 68–73.
17. Seymour R.W., Allergrezza A.E., Cooper S.L. // *Macromol.* – 1973. – **6**, № 6. – P. 896–902.
18. Moon J.H., Seo J.S., Xub Y. and Yang S. // *J. Mater. Chem.* – 2009. – **19**. – P. 4687–4691.
19. Li G., Wang L., Ni H., Pittman C.U. Jr. // *J. Inorg. Organomet. Polym.* – 2001. – **11**, № 3. – P. 123–154.
20. Гуменна М.А. Синтез і дослідження поліедральних олігосилісесквіоксан-поліолів та органо-неорганічних композитів на їх основі: Дис. канд. хім. наук. – К.: 2008. – 135с.
21. Park Y.-W., Lee D.-S. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2004. – **94**. – P. 1780–1788.
22. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. – 232 с.
23. Панкратов В.А., Френкель Ц.М., Файнлейб А.М. // *Успехи химии.* – 1983 – **50**, Вып. 6. – С. 1018–1052.
24. Омельченко С.И., Кадурина Т.И. Модифицированные полиуретаны. – К.: Наук. думка, 1983. – 226 с.
25. Iwakura W. Izawa S. // *J. Org. Chem.* – 1964. – **29**, № 2. – P. 379–382.
26. Pat.6664345B2 USA, IC⁷ C08K 3/20. Oxazolidone ring-containing epoxy resin/ S.Yamoto, E.Nakajima, M.Yamada.-Publ. 16.12.2003.
27. Pollack S.K., Shen D.Y., Hsu S.L., Wang Q., Stidham H.D. // *Macromolecules.* – 1989. – **22**. – P. 551–557.
28. Рябов С.В., Бойко В.В., Бортницкий В.И., Дмитриева Т.В., Кобрина Л.В., Керча Ю.Ю. // *Полимер. журн.* – 2005. – **27**, № 3. – 161–166.
29. Yu D.G., Zhang X.F., Shen X.X., White C.B. and Zhu L.M. // *Polym. Int.* – 2009. – **58**, № 9. – P. 1010–1013.
30. Moon S., Ryu B., Choi J., Jo B. and Farris R.J. // *Polym. Eng. Sci.* – 2009. – **49**. – P. 52–59.

Надійшла до редакції 1 червня 2013 р.

Влияние нанонаполнителя на химическую структуру и термические характеристики органо-неорганических полиамидоимид/полиуретан/ЭЦГ-ПОСС нанокompозитов

О.П. Григор'єва, О.Н. Старостенко, А.М. Файнлейб, В.В. Давиденко

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

Исследована химическая структура и свойства новых термостойких пленочных материалов на основе органо-неорганических нанокompозитов, полученных методом in situ из линейного полиамидоимида (ПАИ), содержащего ~ 50 % мас. амидокислотных фрагментов, линейного сегментированного полиуретана (ПУ, 10 % мас.) и полиэдрального олигомерного 3,4-эпоксициклогексилсилсесквиоксана (ЭЦГ-ПОСС), содержание которого варьировали от 1,0 до 4,8 % мас. Установлено, что при синтезе ПАИ/ПУ/ЭЦГ-ПОСС нанокompозитов происходят следующие основные химические процессы: частичная имидизация амидокислотных фрагментов ПАИ, химическое взаимодействие между эпоксидными группами ЭЦГ-ПОСС и реакционноспособными группами ПАИ. Факт химического взаимодействия ЭЦГ-ПОСС и ПАИ и образования привитого ПАИ-пр-ПОСС подтвержден данными Фурье ИК-спектроскопии. Методом ТГА определено, что термостойкость ПАИ/ПУ/ЭЦГ-ПОСС нанокompозитов выше, чем у ненаполненного образца ПАИ/ПУ, при этом наивысшую термостойкость зафиксировано для образца нанокompозита с содержанием 1,0 % мас. ЭЦГ-ПОСС.

Ключевые слова: органо-неорганический нанокompозит, полиамидоимид, полиамидокислота, сегментированный полиуретан, эпоксифункционализированный полиэдральный олигомерный силсесквиоксан.

Effect of nanofiller on chemical structure and thermal properties of organic-inorganic polyamideimide / polyurethane / ECH-POSS nanocomposites

O.P. Grigoryeva, O.N. Starostenko, A.M. Fainleib, V.V. Davydenko

Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine
48, Kharkiv highway, Kiev, 02160, Ukraine

The chemical structure and properties of new thermally stable film materials based on organic-inorganic nanocomposites obtained in situ from a linear polyamideimide (PAI) containing ~ 50 % wt. of acid-amide fragments, linear segmented polyurethane (PU, 10 % wt.) and a polyhedral oligomeric 3,4-epoxycyclohexylsilsesquioxane (ECH-POSS), ECH-POSS content was varied from 1,0 to 4,8 % wt. It is established that during the synthesis of PAI / PU / ECH-POSS nanocomposites, the following basic chemical processes occur: partial imidization of acid-amide fragments of PAI, chemical interaction between epoxy groups of ECH-POSS and reactive groups of PAI. The chemical interaction of ECH-POSS with PAI and formation of the PAI-graft-POSS are confirmed by FTIR spectroscopy data. Using TGA technique it has been found that thermal stability of the PAI/PU/ECH-POSS nanocomposites is higher than that for the unfilled PAI/PU sample and the highest heat resistance is fixed for the sample of nanocomposite containing just 1,0 % wt. of ECH-POSS.

Keywords: organic-inorganic nanocomposite, polyamide, polyamide acid, segmented polyurethane, epoxy-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane.