

УДК 541.64:542.954

Особливості формування структури гібридних систем на основі поліїміду та тетраетоксисилану

Т.А. Шанталій, Ю.П. Гомза, С.Д. Несін, К.С. Драган, В.В. Клепко

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

Дослідження структури гібридних органо-неорганічних композитів на основі поліїміду та тетраетоксисилану методом рентгеноструктурного аналізу показало, що при введенні мінімальної кількості неорганічної складової підвищується контраст просторово-впорядкованої структури поліїмідної матриці. За подальшого збільшення вмісту неорганічного компонента спостерігається порушення малокутової періодичності і формування анізодіаметричних включень, збагачених SiO_2 .

Ключові слова: поліїмід, органо-неорганічні композити, структура, рентгеноструктурний аналіз.

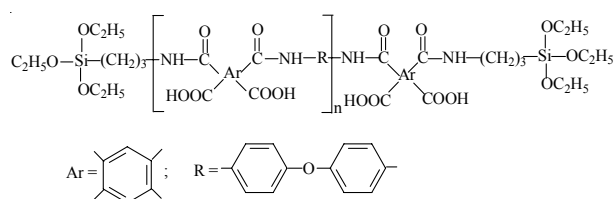
Висока термостійкість ароматичних поліїмідів (ПІ), можливість їх тривалого використання за умов підвищених температур, негорючість у широкому температурному інтервалі, хороші фізико-механічні та діелектричні властивості сприяли використанню та дослідженню їх як матричних систем для отримання функціональних матеріалів різного призначення, у тому числі і нанокомпозитів [1, 2]. Одним з відомих методів отримання нанокомпозитів є золь-гель технологія, завдяки якій забезпечується рівномірний розподіл неорганічних наночастинок у полімерній фазі [2, 3]. Раніше за допомогою цього методу нами були отримані нанокомпозити на основі ПІ та метилтриетоксисилану [4–6], які досліджували методами широко- і малокутового рентгенівського випромінювання, термогравіметрії, динамічного механічного аналізу, а також вимірюваннями діелектричної проникності. Було виявлено пухку внутрішню структуру неорганічної фази, середньоквадратичні флуктуації електронної густини та динамічні модулі пружності якої були близькими до таких для вихідного ПІ. Цю особливість внутрішньої структури неорганічної фази в поєднанні з пухкою упаковкою фрагментів ланцюгів ПІ, межуючих з неорганічною фазою, вважали головними факторами, які зумовили значне зниження діелектричної проникності нанокомпозитів. Характер залежності діелектричної проникності від складу дав змогу висловити припущення про те, що зміна морфології нанокомпозитів за відносно малого вмісту метилтриетоксисилану пов'язана з перколяційним переходом при формуванні неорганічної сітки типу ізольовані кластери/нескінченний кластер [5]. Разом з тим цікаво прослідкувати особливості формування структури в подібних гібридних системах для іншого силкоетеру, наприклад, тетраетоксисилану (ТЕОС).

У цій роботі подані результати структурних досліджень систем на основі ПІ та ТЕОС.

Експериментальна частина

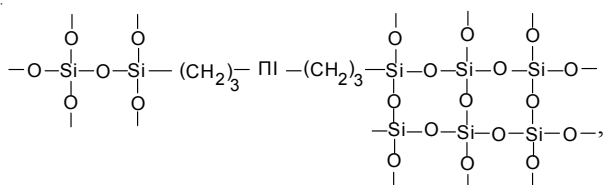
Синтез композитів на основі ПІ та тетраетоксисилану.

Синтез композитів на основі ПІ та ТЕОС здійснювали за методикою, описаною нами раніше в [4, 7]. На першій стадії синтезували поліамідокислоту (ПАК) з кінцевими етоксисилановими групами при взаємодії 4,4'-діамінодіфенілового ефіру з піромелітовим діангідридом за наявності 3-амінопропілтриетоксисилану (для контролю довжини ланцюга поліїмідного блоку і утворення функціональної кінцевої групи):

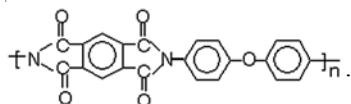


Для отримання нанокомпозитів із різним вмістом SiO_2 до розчину додавали різну кількість ТЕОС (0, 5, 20, 40, 50 і 100 % від маси вихідної ПАК). Після проведення реакцій гідролізу та термічної імідизації отримували нанокомпозити з вмістом неорганічної складової 2,4; 3,97; 8,43; 13,8; 16,2 та 26,6 % відповідно. Основними реакціями в системі є імідизація ПАК з утворенням ПІ та гідроліз і конденсація ТЕОС, які приводять до утворення неорганічної сітки $(\text{SiO}_2)_n$. Завдяки наявності кінцевих функціональних груп поліамідокислоти сітка $(\text{SiO}_2)_n$ хімічно зв'язана з поліїмідною матрицею.

Схематично хімічну будову отриманих нанокомпозитів можна зобразити таким чином:



де поліімідний блок має таку будову:



Методи дослідження.

Хімічна будова отриманих нами композитів підтверджена ІЧ-спектроскопією. Ступінь завершеності хімічних реакцій контролювали за характеристичними смугами за допомогою ІЧ-спектрометра Тензор-37 з Фур'є перетворенням. У спектрах усіх зразків наявні смуги, характерні для коливань карбонільної групи імідного циклу за ν 1780 і 1720 cm^{-1} , смуги характерні для коливань C–N зв'язку поліімиду за ν 1380 cm^{-1} , смуги валентних коливань Si–O–Si зв'язку за ν 1100 та 800 cm^{-1} [8].

Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів отримували в вакуумній камері типу Краткі, з використанням випромінювання мідного анода, монохроматизованого повним зовнішнім відбиттям від вхідного елемента коліатора зі свинцевого скла і нікелевим фільтром [9]. Зйомка проводилась у режимі багатопрхідного покрокового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсіювання від 0,03 до 4,0°, що відповідає величинам хвильового вектора (q) від 0,022 до 2,86 nm^{-1} ($q = 4\pi\sin\theta/\lambda$, θ – половина кута розсіювання, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, яка для мідного анода становить 0,154 нм). При цьому забезпечується можливість вивчення мікрогетерогенних утворень (ділянок з більшою або меншою, ніж у матриці, густиною) або мікропорожнин з характеристичними розмірами (що визначаються як $2\pi/q$) від 2 до 280 нм. Попередня обробка кривих МКР проводилась з використанням програми FFSAXS [9]. При цьому використовували процедури видалення фонового розсіювання камерою, приведення розсіювальної

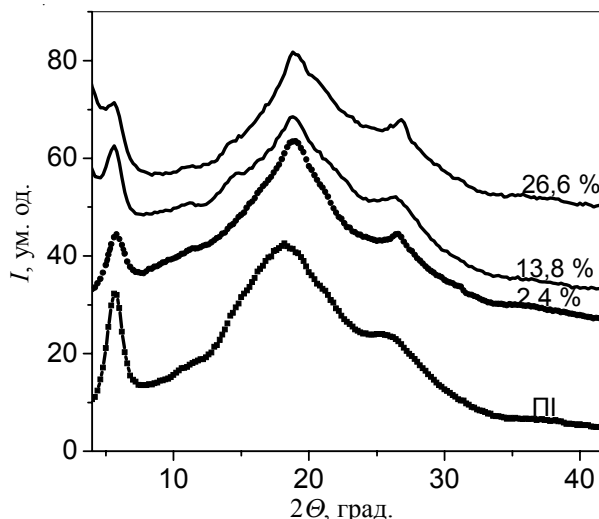


Рис. 1. Криві ширококутового розсіювання рентгенівських променів ПІ та нанокompозитів на його основі

інтенсивності до абсолютних одиниць і введення колімаційної поправки.

Дослідження діелектричної проникності (ϵ') проводили в діапазоні температур від 20 до 120 °С і частотному інтервалі від 10^2 до 10^5 Гц з використанням діелектричного спектрометра, який реалізований на базі моста змінного струму P5083.

Результати та їх обговорення

З наведених на рис. 1 кривих ширококутового розсіювання вихідним ПІ та композитами на його основі з різним вмістом неорганічної складової видно, що вихідний ПІ характеризується наявністю центрального дифузного максимуму за $2\theta \approx 18,2^\circ$ та плеча за $2\theta \approx 25,6^\circ$, судячи з наявності кристалічних піків на фоні вищевказаного аморфного гало, має аморфно-кристалічну структуру. Слід зазначити, що інтенсивний дифракційний максимум з вершиною за кута розсіювання близько $5,6^\circ$ відповідає Бреггівській періодичності 1,58 нм і тому описує впорядкованість вищого, ніж ближня впорядкованість, рівня, пов'язану з просторово-впорядкованим розподілом ароматичних фрагментів молекулярного ланцюга ПІ. Введення кінцевих алкоксисиланових груп у ПІ, що відповідає вмісту неорганічної складової 2,4 %, приводить до

Таблиця. Значення параметрів, розрахованих на основі даних ширококутової та малокутової рентгенографії для композитів на основі ПІ та ТЕОС

ТЕОС, %	SiO ₂ , %	Ширококутові дані						Малокутові дані	
		θ_m , °	β_s , ° (рад.)	d , нм	L , нм	L/d	$X_{кр}$, %	Малокутова періодичність D , нм	Ступінь сегрегації α
0	0	25,6	5,6 (0,10)	0,49	1,5	3,07	31,8	6,6	-
ПІ з кінц.груп	2,4	26,5	5,3 (0,09)	0,47	1,6	3,36	29,1	7,0	0,15
40	13,8	26,5	5,3 (0,09)	0,47	1,6	3,36	27,4	-	0,04
100	26,6	26,5	5,5 (0,10)	0,47	1,5	3,24	30,0	-	0,05

помітних змін ширококутових дифрактограм композитного матеріалу. При цьому зменшується півширина головного дифузного максимуму та більш чітко проявляється максимум на його схилі з вершиною за $26,5^\circ$. За подальшого збільшення вмісту SiO_2 в композитах до 13,8 і 26,6 % вираженість останнього максимуму послідовно зростає. Цей ефект можна віднести до впливу підвищення вмісту неорганічної нанофазы [10].

З використанням значень ширини на половині висоти окремо вираженого максимуму за $26,5^\circ$ ми провели оцінку розміру кристалічних утворень (кристалітів) із застосуванням формули Шеррера [10]:

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

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

У таблиці наведені значення півширин і розраховані за формулою розміри кристалітів для систем на основі ПІ та ТЕОС, які свідчать про додаткове структурування поліімідної матриці при введенні в систему неорганічної складової.

Для оцінки ступеня кристалічності ($X_{\text{кр}}$) досліджуваних зразків використовували формулу [9]:

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

де: $Q_{\text{кр}}$ – площа дифракційного максимуму, що характеризує кристалічну структуру аморфно-кристалічного полімеру; $(Q_{\text{кр}} + Q_{\text{ам}})$ – загальна площа дифракційних максимумів у діапазоні кутів розсіювання від 12 до 27° .

З таблиці видно, що при введенні неорганічної складової кристалічність знижується з ~ 32 до 27% . Це можна пояснити зміною кінетики кристалізації ПІ за наявності неорганічної складової, що приводить

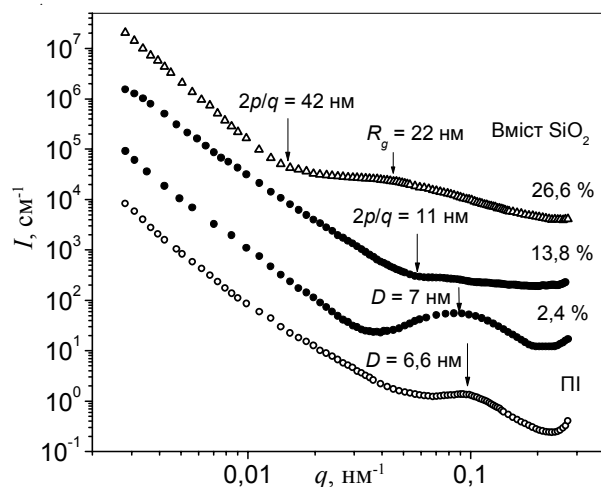


Рис. 2. Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів ПІ та нанокompatитів на його основі

до деякого підвищення вмісту неупорядкованих структур у міжкомпонентних областях. Спостережений невеликий діапазон змін кристалічності при введенні різної кількості ТЕОС свідчить про невисокий рівень взаємного впливу компонентів у цих системах [9].

З наведених на рис. 2 кривих малокутового розсіювання вихідним ПІ та композитами на його основі видно, що вихідний ПІ характеризується наявністю дискретного максимуму з вершиною за значення $q = 0,95 \text{ нм}^{-1}$, який відповідає періодичності $6,6 \text{ нм}$.

Оскільки досліджуваний ПІ, згідно з даними ширококутової рентгенографії, є частково кристалічним полімером (див. таблицю) з невеликою часткою кристалічної фази, такий малокутовий максимум, ймовірно, відображає наявність періодичного чергування кристалічних і аморфних областей [12, 13]. Дані малокутового розсіювання (рис. 2) свідчать про те, що при введенні мінімальної кількості SiO_2 значно підвищується контраст просторово-впорядкованої структури поліімідної матриці – підвищується загальний рівень розсіяної інтенсивності, при цьому спостережена періодичність збільшується від $6,6$ до $7,0 \text{ нм}$, а інтенсивність дискретного максимуму зростає. Збільшення вмісту неорганічного компонента до $13,8\%$ приводить до повного зникнення малокутової періодичності. Малокутова дифрактограма, що відповідає цьому матеріалу, демонструє в подвійних логарифмічних координатах наявність двох лінійних ділянок з точкою перегину за $q = 0,56 \text{ нм}^{-1}$, що відповідає просторовим розмірам близько 11 нм . Перша лінійна ділянка свідчить про наявність у цьому матеріалі анізодіаметричних включень, з розмірами від 2 до 11 нм . За подальшого зростання вмісту SiO_2 до $26,6\%$ середні розміри мікрообластей, збагачених цим компонентом, зростають приблизно до $2R_g \sim 44 \text{ нм}$, а ступінь їх анізодіаметричності, на яку вказує значення нахилу відповідної лінійної ділянки кривої, зменшується.

Найбільш загальною характеристикою рівня мікрофазового розділення наногетерогенних систем є значення рівня гетерогенності, що характеризується параметром α [9], який являє собою співвідношення експериментально визначеного з даних малокутового розсіювання рентгенівських променів значення середнього квадрата електронної густини та теоретичного значення, розрахованого в припущенні повного мікрофазового розділення компонентів гетерогенної системи. Для досліджених систем α зменшується від $0,15$ для ПІ з мінімальним вмістом неорганічної складової до $0,04$ та $0,05$ для зразків із вмістом SiO_2 $13,8$ і $26,6\%$ відповідно.

При порівнянні результатів структурних досліджень систем на основі ПІ та ТЕОС з подібними гібридними системами на основі метилтриетоксисилану [4], можна зазначити, що останні характеризувалися більш пухкою внутрішньою структурою неорганічної фази,

що логічно пов'язано з хімічною природою вихідних компонентів, на основі яких отримували неорганічну складову.

Отже, аналіз профілів розсіювання досліджених зразків композитів показує, що інтенсивність прояву інтерференційного максимуму найбільше змінюється при введенні кінцевих алкоксисиланових груп у структуру ПІ, що відповідає вмісту неорганічної складової 2,4 %. Ці результати свідчать про збільшення структурної неоднорідності через появу нових об'єктів, які сильно розсіюють (можливо, утворень полімер-наночастинка і мікропорожнин), що підтверджується даними, отриманими при вивченні діелектричних властивостей цих систем [7].

Дослідження діелектричних властивостей показало, що за збільшення вмісту неорганічної складової значення комплексної діелектричної проникності зменшуються у порівнянні з такою для вихідної поліімідної матриці (ϵ' змінюється від 2,93 до 2,97 за збільшення вмісту SiO_2 від 3,97 до 26,6 %). Це є наслідком поруватості структури композиту, оскільки значення ϵ' для ПІ і SiO_2 (3,18 і 3,80 відповідно) більші, ніж значення для досліджених композитів. Аналіз результатів [7] експериментальних даних ϵ' показав, що її зміна залежно від складу композитів неадитивна, що є наслідком непропорційної залежності об'ємної долі пор (ϕ) від вмісту неорганічної складової в композиті. Кількісний аналіз даних [7] показав, що розраховані значення ϕ близькі до значень ϕ , визначених експериментально з даних водопоглинання. В досліджених системах на основі ПІ та ТЕОС ϕ не перевищує 10 %, у той час як для раніше вивчених систем на основі метилтриетоксисилану ця величина

становить 30 %, що свідчить про більш пухке пакування таких систем. Максимальна поруватість (8,6 %) для зразків на основі ПІ та ТЕОС спостерігається для системи з вмістом неорганічної складової 26,6 %, мінімальна $\epsilon''=2,93$ для зразка з мінімальним вмістом SiO_2 3,97 % [7].

Застосування методу спінових зондів (пмз) до вивчення молекулярної і фазової структури [14] дало змогу встановити істотне зростання загальмованості обергальної дифузії парамагнітного зонду у композиті із вмістом SiO_2 26,6 %, що корелює з рентгенографічним дослідженням мікрогетерогенної структури нанокompозитів на основі ПІ та ТЕОС, які фіксують структурну гетерогенність ПІ та зростання структурної неоднорідності системи при введенні ТЕОС.

Отже, із застосуванням золь-гель технології отримані гібридні органо-неорганічні композити на основі поліімиду та тетраетоксисилану. Структура вихідного поліімиду характеризується наявністю макрогратки, зумовленої просторово-періодичним розподілом в аморфній матриці кристалітів з підвищеною електронною густиною. При введенні мінімальної кількості SiO_2 значно підвищується контраст просторово-впорядкованої структури поліімідної матриці. За подальшого збільшення вмісту неорганічного компонента спостерігається порушення малокутової періодичності і формування анізодіаметричних включень, з розмірами від 2 до 11 нм. За максимального вмісту SiO_2 (26,6 %) середні розміри мікрообластей, збагачених цим компонентом, зростають приблизно до $2R_g \sim 44$ нм, а ступінь їхньої анізодіаметричності зменшується.

Література

1. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. – Москва: «Химия», 1984. – 1056 с.
2. Zhang C., Zhang M., Cao H. // Composites Sci. and Technology. – 2007. – 67. – P. 380-389.
3. Qiu F., Zhou Y., Liu J. // Dyes and Pigments. – 2007. – 71. – P. 37-42.
4. Привалко В.П., Шанталій Т.А., Привалко Е.Г. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2004. – 2, № 1. – С. 303-314.
5. Kratarenko, V.Yu., Shantalii, T.A., Karpova et al. // Polym. Adv. Technol. – 2004. – 15. – P. 144-148.
6. Privalko V.P., Shantalii T.A., Privalko E.G. Chapter 4 in : Science and Technology of Polymer-Composites: from Nano- to Micro-scale / Ed. by K Friedrich, S. Fakirov and Z. Zhang. – Kluwer, 2005, С. 63-76.
7. Шанталій Т.А., Драган Е.С., Фоменко А.А., Клепко В.В. // Полімер. журн. – 2009. – 31, № 4. – С. 353-357.
8. Семенович Г.М., Храмова Т.С. ИК- и ЯМР-спектроскопия полимеров. – В кн. Справочник по физической химии полимеров, т. 3. – Наук. думка: Киев, 1985.
9. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. – К: Наук. думка, 1982. – 396 с.
10. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. – М.: Физматгиз, 1961. – 604 с.
11. C. Joly, M. Smaïhi, L. Porcar et al. // Chem.Mater. – 1999. – Vol.11. – P. 2331-2338.
12. Han M., Soon S. // Polymer. – 2001. – 42, Issue 17. – P. 7449-7454.
13. Coburn J.C., Pottiger M.T. Polyimide structure // Advances in polyimide science and technology, Technomic, Lancaster, PA. -1993. – P. 360-374.
14. Козак Н.В., Шанталій Т.А., Драган К.С. // Полімер. журн. – 2011. – 33, № 1. – С. 32-37.

Надійшла до редакції 6 грудня 2011 р.

Особенности формирования структуры гибридных систем на основе полиимида и тетраэтоксисилана

Т.А. Шанталій, Ю.П. Гомза, С.Д. Несин, Е.С. Драган, В.В. Клепко

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

Исследование структуры гибридных органо-неорганических композитов на основе полиимида и тетраэтоксисилана методом рентгеноструктурного анализа показало, что при введении минимального количества неорганической составляющей повышается контраст пространственно-упорядоченной структуры полиимидной матрицы. При дальнейшем увеличении содержания неорганического компонента наблюдается разрушение малоугловой периодичности и формирование анизодиаметрических включений, обогащенных SiO_2 .

Ключевые слова: полиимид, органо-неорганические композиты, структура, рентгеноструктурный анализ.

Peculiarity of the formation structure of hybrid systems based on polyimide and tetraethoxysilane

T.A. Shantalii, Y.P. Gomza, S.D. Nesin, K.S. Dragan, V.V. Klepko

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

Structure research of hybrid organic-neorganic composites based on polyimide and tetraethoxysilane by x-ray scattering has shown that at introduction of the minimum quantity of an inorganic component contrast of the spatially-ordered structure of polyimide matrix increases. At the further increase in the content of an inorganic component the violation of the small-angle periodicity and formation of anisodiametric inclusions enriched with SiO_2 is observed.

Key words: polyimide, organic-neorganic composites, structure, x-ray analysis.