

Т. А. ШАНТАЛІЙ, А. О. ФОМЕНКО, Ю. П. ГОМЗА, К. С. ДРАГАН, В. В. КЛЕПКО

ДИЕЛЕКТРИЧНІ ТА ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІІМІДУ, НАПОВНЕНОГО
КАРБОНАНОТРУБКАМИ

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ

Досліджено діелектричні та термічні властивості полііміду, наповненого карбонатотрубками. Встановлено, що діелектрична проникність полііміду, наповненого КНТ, збільшується стрибкоподібно при вмісті наповнювача $\sim 0,5\%$. Для цього вмісту спостерігається і найвища термостійкість.

Ароматичні полііміди (ПІ) — високотермостійкі полімери спеціального призначення, які можуть довго експлуатуватися при температурах до 260°C , негорючі в широкому температурному інтервалі, мають хороші фізико-механічні та діелектричні показники. Саме ці властивості забезпечили інтерес до використання та дослідження поліімідів в якості полімерної матриці для одержання композиційних матеріалів, в тому числі і нанокомпозитів [1,2], які знайшли широке використання в електротехніці, мікроелектроніці, авіаційній та космічній промисловості. В свою чергу, одним з перспективних наповнювачів є карбонатотрубки (КНТ), завдяки їх унікальним властивостям: високому співвідношенню довжина-діаметр, високим механічним характеристикам, електропровідності та спорідненості до карбонантродових полімерів [3]. Саме тому поєднання таких характеристик в поліімідах, наповнених КНТ, викликає неабиякий інтерес дослідників.

Оскільки полііміди, перш за все, відомі як термостійкі полімери, то термічна стійкість матеріалів на їх основі є дуже важливою характеристикою. Дослідження показали, що модифіковані карбонатотрубки розкладаються незначно, починаючи з температури 180°C через наявність карбоксильних і гідроксильних груп на поверхні КНТ [4]. С іншого боку, чистий поліімід має прекрасну термічну стабільність майже до 550°C . Термічна стабільність нанокомпозитів дещо знижується в порівнянні з чистим поліімідом і знаходиться в межах 500°C . Це визначає можливість застосування композиційних матеріалів на основі поліімідів у тих галузях, де необхідна висока температура. Коксовий залишок нанокомпозитів нижчий, ніж для чистого ПІ, що пояснюється каталітичним впливом модифікованих КНТ.

В той же час, виходячи з даних ТГА, деякі автори доповідають про збільшення термічної стабільності: температура початку розкладу та температура максимальної швидкості втрати маси в композитах КНТ-полімер вища у порівнянні з вихідним полімером [3]. Пропонується декілька механізмів впливу КНТ на термічні властивості ком-

позитів. Дисперговані КНТ повинні ускладнювати розтікання продуктів розкладу і таким чином уповільнювати його. Полімери біля КНТ можуть розкладатися більш повільно, що буде підвищувати температуру швидкості максимальної втрати маси. Другий можливий механізм пов'язаний з тим, що на збільшення термічної стабільності впливає підвищення термічної провідності в композитах, що сприяє розподіленню тепла в композиті [3].

Введення КНТ у полімерну матрицю сприяє зменшенню електростатичного напруження, дозволяє покращити електричні і механічні властивості, що досягається завдяки сильній міжповерхневій взаємодії між модифікованими КНТ і полімерною матрицею [3–5]. Авторами [4] описані композити на основі ПІ та КНТ, які були модифіковані сильною кислотою. Для них спостерігається збільшення діелектричної константи зі збільшенням вмісту КНТ. ϵ зростає в 17 разів при введенні 10 мас. % КНТ у порівнянні з вихідним ПІ. Однак різке зростання діелектричної проникності спостерігається вже при 7% вмісту КНТ. Таке збільшення діелектричної константи узгоджується з теорією перколяції. Визначений поріг перколяції нижчий, ніж для двофазних композитів ($\sim 0,16$) зі сферичними наповнювачами. Форма КНТ приводить до утворення значної провідної частини при їх низькому вмісті. З іншого боку, значення порогу перколяції є набагато вищим, ніж для подібних систем на основі ПІ/КНТ. Цей ефект досягається завдяки взаємодії між двома фазами. Чим сильніше взаємодія наповнювач-полімер, тим вищий поріг перколяції. Так як описані системи отримані на основі модифікованих КНТ, то це приводить до збільшення взаємодії між двома фазами, та, відповідно, до збільшення порога перколяції.

Згідно з деякими літературними даними [4,6], для композитів на основі різноманітних поліімідів та КНТ був встановлений поріг перколяції при вмісті наповнювача в межах від 0,15 [6] до 3% [4].

Відомо, що одним з важливих факторів, які впливають на властивості таких композитів є метод їх отримання. Існують різні підходи для ство-

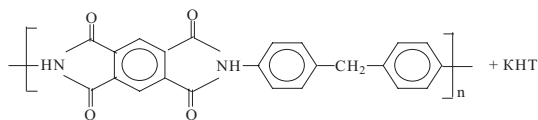
рення систем на основі КНТ [3–7]. Нами було запропоновано [8] одержання нанокомпозиту методом полімеризації «in situ» 4,4'-діамінодифенілметану і піромелітового діангідриду. При цьому відмінною рисою від раніше відомих, було введення КНТ в розчин одного з мономерів шляхом його диспергування.

У даній роботі ми досліджували вплив введення КНТ у полімерну матрицю на структурні, діелектричні та термічні властивості отриманого таким чином наповненого поліїміду.

Експериментальна частина

Для отримання поліїмідів, наповнених карбонатотрубками був використаний двостадійний метод синтезу, коли на першій стадії утворюється поліамідокислота, а потім протікає її циклодегідратація з перетворенням у поліїмід [1]. Вихідними компонентами були діангідрид піромелітової кислоти та діамінодифенілметан.

На відміну від описаних в літературі методів введення карбонатотрубок у розчин поліамідокислоти [4], ми попередньо готували суміш вихідного діамінодифенілметану з необхідною кількістю карбонатотрубок диспергуванням на диспергаторі УЗІ 22/44 в невеликій кількості розчинника — диметилацетаміду. Цю суміш вантажували в реактор, і далі процес відбувався за схемою: до розчину, при інтенсивному перемішуванні, порціями додавали діангідрид піромелітової кислоти з одержанням поліамідокислоти. Потім розчин виливали на скло, оброблене диметилдихлорсиланом і покрововим нагріванням та наступним витриманням тонких плівок протягом 2-х годин при кожній з температур: 80, 100, 150, 200, 250, 290°C одержували поліїмід, наповнений карбонатотрубками:



Були одержані зразки поліїміду, наповненого 0,01, 0,05, 0,1, 0,5 мас. % карбонатотрубок, які досліджували за допомогою методів рентгеноструктурного аналізу, імпедансної спектроскопії, термогравіметричного аналізу.

Криві малокутового розсіювання рентгєнівських променів отримували у вакуумній камері типу Краткі, з використанням випромінювання мідного аноду, монохроматизованого повним зовнішнім відбиттям від вхідного елемента коліматора із свинцевого скла і нікелевим фільтром [9]. Зйомка проводилась в режимі багатопрхідного покровового 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 рентгєнівського 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 виконувалась з використанням програми FFSAXS [9]. При цьому використовували процедури видалення фонового розсіювання камерою, приведення розсіювальної інтенсивності до абсолютних одиниць і введення колімаційної поправки.

Вимірювання діелектричних характеристик проводили з використанням методу діелектричної спектроскопії, реалізованої на базі моста змінного струму Р5083. Виміри проводилися в температурному інтервалі від +20°C до +120°C і частотному діапазоні 10^2 – 10^5 Гц. Для проведення досліджень зразок поміщали між електродами комірки. Постійний зазор між електродами становив 0,11 мм.

Термічну стійкість зразків нанокомпозитів досліджували методом термогравіметрії. Динамічний термогравіметричний аналіз виконували з використанням дериватографа DERIVATOGRAPH Q-1500 System F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey, оснащеного системою аналого-цифрового перетворення даних, в інтервалі температур від 20°C до 700°C, в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції. Швидкість підняття температури складала 10 град/хв. Маса зразка, попередньо подрібненого в умовах, які обмежують механодеструкцію, склав 50 мг.

Результати та їх обговорення

Для одержання нанокомпозитів на основі поліїміду та КНТ нами був використаний метод полімеризації in situ. Один з вихідних компонентів для синтезу поліїміду у присутності диметилацетаміду та КНТ диспергували протягом певного часу. Така попередня обробка КНТ з розчинником дозволяє йому проникати у сітку наповнювача, а присутність одного з вихідних компонентів сприяє більш рівномірному розподілу КНТ у полімерній матриці. Нами були одержані зразки поліїміду, наповненого 0,01, 0,05, 0,1, 0,5 мас. % КНТ.

З рис. 1, на якому наведені криві малокутового розсіювання вихідним ПІ та поліїмідом, наповненим КНТ, видно, що вихідний поліїмід характеризується, окрім значного дифузного розсіювання, наявністю дискретного максимуму з вершиною при значенні хвильового вектора розсіювання $q=0,68 \text{ nm}^{-1}$, що відповідає брегівській періодичності $d=9,2 \text{ nm}$. Так як ПІ, згідно з даними ширококутової рентгєнографії, є частково кристалічним полімером з невеликою часткою кристалічної фази, такий малокутовий максимум, ймовірно, відтворює наявність періодичного чергування кристалічних і аморфних областей [10,11], тобто структура вихідного поліїміду характеризується наявністю макрогратки, зумовленої просторово-періодичним розподіленням в аморфній полімерній матриці областей підвищеної в порівнянні з нею електрон-

ної густини. Такі нанорозмірні області є кристалічними, що впливає із загального аморфно-кристалічного характеру ближньої впорядкованості даного полімеру.

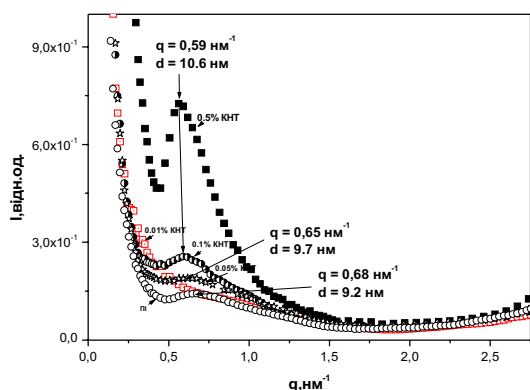


Рис. 1. Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджуваних матеріалів з різним вмістом карбонатрубок: в логарифмічному масштабі. Стрілками відзначені положення вершин дифракційних максимумів і вказано вміст карбонатрубок для кожної системи

Введення мінімальної кількості (0,01%) на-нонаповнювача змінює профіль малокутового розсіювання: дискретний максимум повністю зникає, а вся крива набуває дифузного характеру без будь-яких проявів наявності періодично-впорядкованої структури. При мінімальному вмісті КНТ розподіляються переважно в аморфних областях двофазної частково-кристалічної матриці. Оскільки електронна густина КНТ перевищує аналогічні значення як аморфної, так і кристалічної фази ПІ матриці, зникнення на кривій малокутового розсіювання дискретного максимуму можна вважати результатом підвищення електронної густини аморфної матриці до рівня, який є порівнювальним з рівнем електронної густини кристалічних нанотрубок. У такому випадку контраст електронної густини між аморфною матрицею і нанорозмірними кристалічними областями згладжується, а спостережене на рис. 1 дифузне розсіювання відображає розподіл КНТ в аморфній фазі ПІ матриці. Збільшення вмісту КНТ до 0,05% та 0,1% приводить до появи та збільшення дискретного максимуму та до подальшого зсуву його вершини в область менших значень хвильового вектора, тобто до збільшення періодичності просторово-впорядкованої структури (рис. 1). Це пов'язано з тим, що відбувається обернення контрасту – електронна густина аморфної матриці перевищує густину кристалічних мікрообластей, внаслідок чого ми знову спостерігаємо появу на відповідних дифрактограмах дискретного максимуму. Введення ще більшої кількості КНТ – 0,5%, продовжує виявляти тенденцію – інтенсивність дискретного малокутового максимуму значно зростає, а його положення відповідає збільшеній до 10,6 нм пері-

одичності [8].

За допомогою методу імпедансної спектроскопії проведено дослідження діелектричних властивостей полііміду, наповненого КНТ. Аналіз отриманих результатів проводили, використовуючи формалізм функції діелектричної проникності (ϵ), [12]. Спочатку із експериментальних результатів розраховувались значення ϵ' та ϵ'' – дійсної та уявної частини комплексної проникності, використовуючи відповідно формули: $\epsilon' = C/C_0$ та $\epsilon'' = \epsilon' \omega RC$, де: R та C – імпеданс (опір) та ємність вимірювального конденсатора зі зразком; C – ємність конденсатора, заповненого вакуумом; ω – циклічна частота.

Відомо, що введення провідних наповнювачів значним чином змінює діелектричні характеристики полімеру, що зумовлено не тільки розподілом наповнювача в полімерній матриці, а й характером їх взаємодії.

Частотні залежності діелектричної проникності ϵ' та діелектричних втрат ϵ'' для полііміду з різним вмістом КНТ при температурі 40°C подано на рис. 2. Аналогічні залежності спостерігаються і для температур 80 і 120°C.

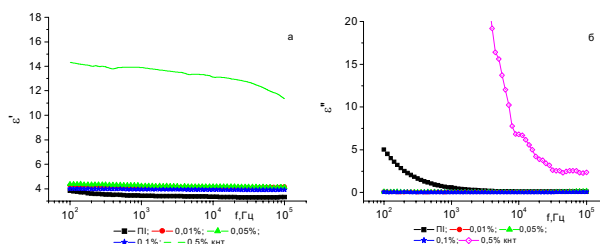


Рис. 2. Частотні залежності ϵ' (а) та ϵ'' (б) від вмісту наповнювача

Для всіх досліджуваних систем максимуми, які пов'язані з дипольною релаксацією, не спостерігаються, що можливо пояснити обмеженим частотним та температурним діапазоном здійснених досліджень.

Як видно з наведеного рисунку, значення ϵ' практично не залежать від складу композита при низькому вмісту КНТ (0,01, 0,05, 0,1%). Значення ϵ' при температурі 40°C та частоті 1 кГц для композитів різного складу подано в таблиці. Незначне зменшення ϵ' при вмісті КНТ 0,01% може бути пов'язано з поруватістю або дефектністю композита, яка утворюється внаслідок утруднення віддалення води та розчинника в ході термічної імідазації поліамідокислоти при утворенні полііміду і введенні невеликої кількості КНТ. Подальше зростання ϵ' при вмісті КНТ до 0,05, 0,10% може бути пов'язане з більш щільним пакуванням часток КНТ при більшій їх кількості та кращому диспергуванні, що приводить до зменшення дефектності та поруватості зразка. Маленькі часточки КНТ з хорошою дисперсією в полімер зменшують часткову агрегацію, що приводить до зменшення поруватості зразка. Для зразка з вмістом

0,5% спостерігається різке зростання величин ϵ' , практично в 3 рази (з 4,93 до 15), у порівнянні з вихідним поліімідом, що зумовлено утворенням тривимірної сітки наповнювача всередині полімерної матриці. При цьому вмісті КНТ спостерігається перколяційний перехід.

На рис. 3 надана температурна залежність ϵ' для композитів різного складу, з якої видно, що при вмісті КНТ від 0,01 до 0,1% значення ϵ' мало змінюються з температурою, в той час як для зразка з вмістом КНТ 0,5% спостерігається тенденція до зменшення з підвищенням температури.

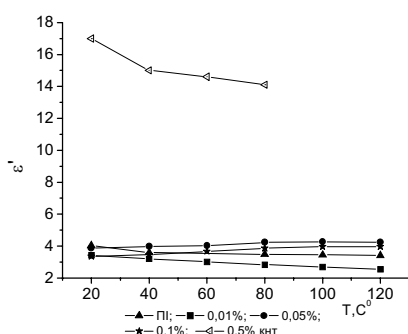


Рис. 3. Температурна залежність ϵ' для композитів різного складу

На рис. 4 надані дані термогравіметричного аналізу вихідного ПІ та ПІ з різним вмістом КНТР, з яких видно відносно слабке початкове відхилення в інтервалі температур нижче 120°C, яке пов'язане з видаленням низькомолекулярних домішок і слідів вологи та розчинника в процесі нагрівання зразка.

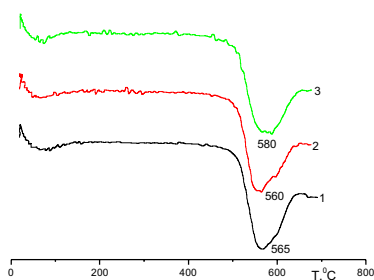


Рис. 4. Дані термогравіметричного аналізу для зразків з вмістом КНТ 0 (1), 0,05 (2), 0,5% (3)

Кінцева прискорена втрата маси для вихідного ПІ починається при температурі $\approx 565^\circ\text{C}$, для зразка з вмістом КНТР 0,05%, при температурі $\approx 560^\circ\text{C}$ та для зразка з вмістом КНТ в 10 разів більшим при $\approx 580^\circ\text{C}$. З огляду на отримані дані можна зробити висновок про підвищення термічної стабільності в нанокompозитах при збільшенні вмісту КНТ, що узгоджується з висновками, зробленими авторами в роботі [3].

Таким чином, з викладених результатів слідує, що діелектрична проникність поліімиду, наповненого КНТ, збільшується стрибкоподібно зі збільшенням вмісту наповнювача. Поріг перколяції для таких систем становить $\approx 0,5\%$. Для цього вмісту спостерігається і найвища термостійкість. Одержані нанокompозити зберігають високу термічну стабільність і можуть знайти застосування як високотермостійкі композити з робочими температурами $\approx 500^\circ\text{C}$.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. — М.: Химия, 1984 — 1056 с.
2. Коршак В.В. Термостойкие полимеры. — М.: Наука, 1969. — 381 с.
3. Monizzaman M., Winey K.I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes // *Macromol.* — 2006. — Vol.39. — P.5194-5205.
4. Preparation and properties of the polyimide/multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) nanocomposites / Bao-Ku Zhu, Shu-Hui Xie, Zhi-Kang Xu et. al. // *Comp. Sci. Tech.* — 2006. — Vol.66. — P.548-554.
5. Hyang Hwa So, Jae Whan Cho, Nanda Gopal Sahoo. Effect of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of polyimide/carbon nanotubes nanocomposites // *Eur. Polymer J.* — 2007. — Vol.43. — P.3750-3756.
6. Jiang X., Bin Y., Matsuo M. Electrical and mechanical properties of polyimide-carbon nanotubes composites fabricated by in situ polymerization // *Polymer.* — 2005. — Vol.46. — P.7418-7424.
7. Chou W., Wang C., Chen C. Characteristics of polyimide based nanocomposites containing plasma-modified multi-walled carbon nanotubes // *Composites Science and Technology.* — 2008. — Vol.68. — P.2208-2213.
8. Вплив карбонанотрубок на структурні особливості поліімиду / Гомза Ю.П., Шанталій Т.А., Несин С.Д., Драган К.С., Клепко В.В. // *Полімерний журнал.* — 2011. — Т.33. — № 3. — С.244-247.
9. Рентгенографические методы изучения полимерных систем / Ю.С. Липатов, В.В. Шилов, Ю.П. Гомза, Н.Е. Кругляк. — К: Наук. думка, 1982. — 396 с.
10. Han M., Soon S. Morphological study of conductive polyaniline/polyimide blends. I. Determination of compatibility by small-angle X-ray scattering method // *Polymer.* — 2001. — Vol.42. — Issue 17. — P.7449-7454.
11. Coburn J.C., Pottiger M.T. Polyimide structure // *Advances in polyimide science and technology*, Technomic, Lancaster, PA. — 1993. — P.360-374.
12. Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J. Dielectric relaxation spectroscopy in poly(hydroxyethyl acrylates)/water hydrogels // *J. of Polymer Sci: Part B: Polymer Physics.* — 1995. — Vol.33. — P.1737-1750.

Надійшла до редакції 28.05.2012