

Молекулярна рухливість у поліїмідвмісних органо-неорганічних композитах

Н.В. Козак, Т.А. Шанталій, К.С. Драган, Л.О. Воронцова, В.В. Клепко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ-160, 02160, Україна

Методами ЕПР та оптичної мікроскопії досліджено поліїмідвмісні органо-неорганічні композити на основі діангідриду піромелітової кислоти, діамінодифенілового ефіру, діамінобензойної кислоти та тетраетоксисилану (ТЕОС). Наявність діамінобензойної кислоти приводить до розгалуження поліїмідного ланцюга, що позначається на молекулярній рухливості поліїмідної складової композитів. Аналіз обертальної дифузії нітроксильного парамагнітного зонда ТЕМПО свідчить про динамічну неоднорідність розглянутих систем, зумовлену їхньою структурною гетерогенністю. Згідно з даними оптичної мікроскопії, введення ТЕОС у поліїмід супроводжується утворенням у системі мікронеоднорідностей, кількість і середній розмір яких залежить від вмісту неорганічної компоненти. Виявлено, що зразок із вмістом 5 % ТЕОС має найбільш рівномірний розподіл неорганічної складової та за даними парамагнітного зонда характеризується максимальним розпушенням системи.

Ключові слова: поліїмід, органо-неорганічний композит, нітроксильний парамагнітний зонд, ЕПР.

Вступ.

Органо-неорганічні гібридні системи – важливий клас нового покоління матеріалів, що поєднують властивості неорганічної фази і органічних полімерів. Особлива увага приділяється поліїмідним нанокompозитам [1–3], тому що поліїміди (ПІ) мають такі цінні властивості як термостійкість, міцність, низький коефіцієнт термічного розширення і діелектричної проникності.

Фізико-механічні властивості, термостійкість і експлуатаційні характеристики 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 нанокompозитів на базі ПІ [4–6] дало змогу встановити вплив полімерної матриці на кінцеву морфологію та властивості неорганічної нанофази. Змінюючи хімічну структуру полімерної матриці за рахунок зміни природи складових частин і введення інших компонентів можна впливати на структуру та властивості нанокompозитів, тим самим покращуючи їхні термомеханічні, діелектричні та бар'єрні властивості. З метою отримання нанокompозитів з новими або покращеними властивостями нами розглянуті системи на основі раніше дослідженої ПІ матриці, в яку було додатково введено 3,5-діамінобензойну кислоту (ДАБК).

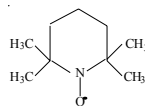
Структурна неоднорідність органо-неорганічних поліїмідних композитів різної хімічної будови істотно впливає на локальну сегментальну рухливість макроланцюгів, інформацію щодо якої дає змогу отримувати

аналіз динаміки парамагнітних нітроксильних зондів у шкалі розмірів, близьких до розмірів молекули такого зонда [7].

Експериментальна частина.

Для отримання нанокompозитів нами було використано двостадійний метод синтезу ПІ, коли на першій стадії утворюється поліамідокислота, а потім відбувається її циклодегідратація з утворенням ПІ [4–6]. Вихідними компонентами були діангідрид піромелітової кислоти і суміш діамінів: діамінодифеніловий ефір і 3,5-діамінобензойна кислота за співвідношення компонентів 7:3; 1:1. Шляхом додавання до розчину поліамідокислоти різної кількості тетраетоксисилану (ТЕОС) (5, 20, 50 % від маси вихідної ПАК) отримували поліїмідвмісні нанокompозити з різним вмістом неорганічної складової (4,70; 9,34; 17,16 % від маси композиту).

Для дослідження молекулярної рухливості нітроксильного парамагнітного зонда (пмз) у ПІ композитах 2,2,6,6'-тетраметилпіперидин-1-оксид (ТЕМПО)



у плівки масою 50 мг вводили дифузійно з його розчину у дихлорметані. Плівки за н.у. експонували у розчині пмз за концентрації 0,01М протягом доби за температури 293 К з подальшим вакуумуванням зразків для видалення залишків розчинника з об'єму полімеру за тієї ж температури. Зразки зберігали у закритих ампулах.

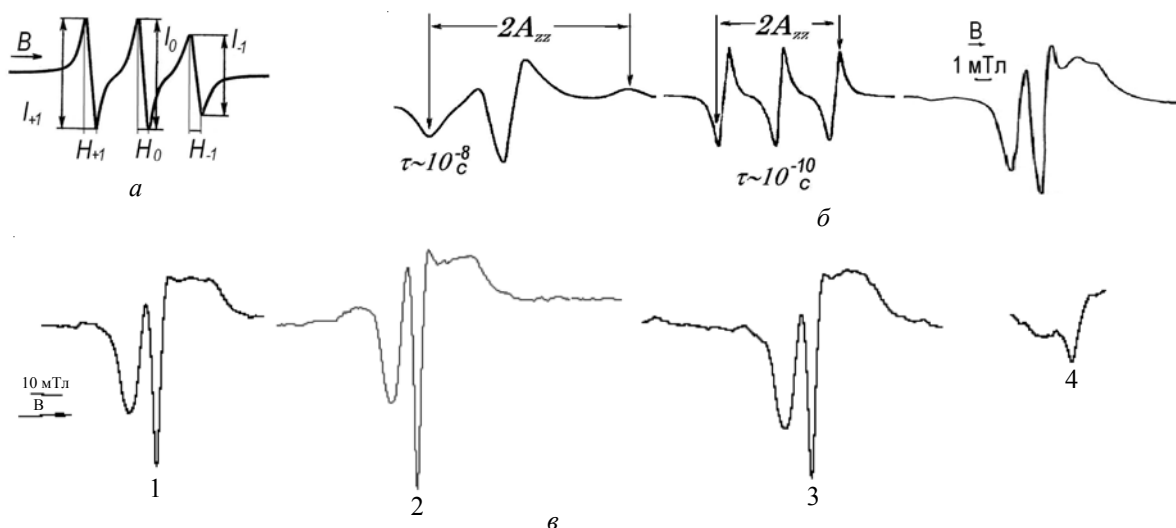


Рис. 1. Спектри ЕПР нітросильного зонда: *a* – параметри спектра нітросилу для розрахунку τ і $2A_{zz}$; *б* – зміна параметра $2A_{zz}$ та форми спектра нітросилу за різних значень τ [8, 10]; *в* – спектри ТЕМПО у досліджених композитах за температури 293 К – ПІ-0 (1); ПІ-5 (2); ПІ-20 (3); ПІ-50(4)

Реєстрацію спектрів ЕПР ТЕМПО в органічно-неорганічних композитах проводили за допомогою 3-см радіоспектрометра PE-1306, оснащеного аналогово-цифровим перетворювачем (Insoftus) за частоти вибирання потоку даних 5 точок за секунду. Спектри записували в термостатованому резонаторі радіоспектрометра за температур 293 та 77 К. Калібрувальними зразками були дифенілпікрілгідразил (ДФП) зі значенням g -фактора 2,0036 та іони $Mn(2+)$ у матриці MgO зі значенням g -фактора 2,0015 та атестованою величиною розщеплення компонент надтонкої структури.

Рухливість ТЕМПО в полімерній матриці з різним процентним вмістом ТЕОС оцінювали за параметром спектра $2A_{zz}$ (рис. 1) і величиною часу кореляції обертання парамагнітного зонда (τ), який визначали з параметрів спектра як [8]:

$$\tau = 6,65\Delta H_{(+1)} (\sqrt{I_{(+1)}/I_{(-1)}} - 1)10^{-10} \text{ c}, \quad (1)$$

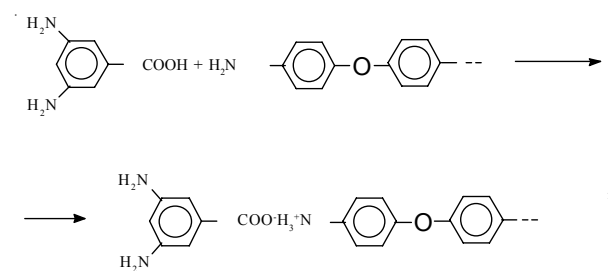
де: $H_{(+1)}$ – ширина спектра у слабкому полі, у гаусах; $I_{(+1)}$, $I_{(-1)}$ – інтенсивності компонент спектра в слабкому та сильному полі відповідно.

Кількісною характеристикою впливу неорганічної компоненти на здатність зонда до дифузії у полімерний композит слугувало значення інтегральної інтенсивності спектра ТЕМПО в композиті у порівнянні з органічною матрицею.

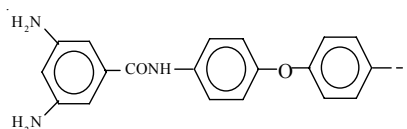
Результати дослідження та їх обговорення.

Дослідження, проведені нами за допомогою ІЧ-спектроскопії [9], дають змогу зробити висновок, що при формуванні композитів наявність діамінобензойної кислоти у реакційній суміші може приводити до перебігу побічних реакцій в системі, які спричиняють розгалуження поліімідного ланцюга. А саме, 4,4'-діамінодифеніловий ефір, що не вступив у реакцію з піромелітовим діангідридом, може реагувати з

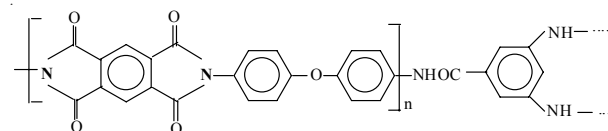
карбоксільними групами 3,5-діамінобензойної кислоти з утворенням солі:



а потім при нагріванні відбувається подальше перетворення:



Структурну формулу отриманого ПІ можна подати таким чином:



Змінюючи співвідношення діамінодифенілового ефіру та ДАБК можна регулювати ступінь розгалуження поліімідного ланцюга. Нами розглянуті зразки зі ступенем розгалуження (7:3) та різним вмістом ТЕОС. Склади досліджених зразків наведені в таблиці.

Рис. 1 ілюструє спектри ЕПР ТЕМПО у зразках нанокompозитів із різним вмістом неорганічної компоненти. Розраховані значення τ і параметри спектрів пмз наведені у таблиці.

Як видно з рис. 1в, спектри ТЕМПО у всіх ПІ системах

Таблиця. Характеристики органо-неорганічних композитів за співвідношення ДАДФЕ:ДАБК = 7:3

Система	Вміст ТЕОС, % мас.	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	$\tau \cdot 10^{-10}$, с	$2A_{zz}$, мТл	Інтегральна інтенсивність
ПІ-0	0	1,42	542	59	1,00
ПІ-5	5	1,42	382	61	1,87
ПІ-20	20	1,43	959	60	0,76
ПІ-50	50	1,44	301	60	0,18

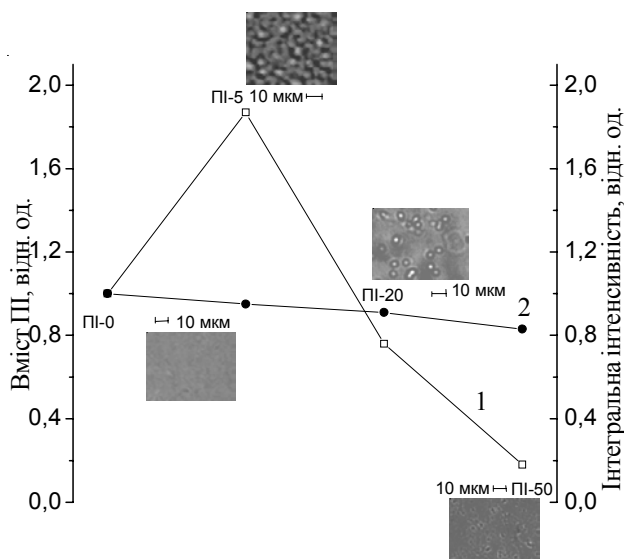


Рис. 2. Зміна відносної інтегральної інтенсивності спектрів ТЕМПО (1) і вмісту поліімідної складової у композиті (2) зі зміною вмісту ТЕОС у реакційній суміші

істотно відрізняються від ізотропних спектрів ТЕМПО в області швидких рухів. Вони мають складну асиметричну форму – істотно збільшена інтенсивність центральної компоненти спектра, розширена компонента у сильному полі, в деяких випадках спостерігається розщеплення компоненти у слабкому полі.

Такий вигляд спектрів відповідає суперпозиції сигналів „швидких” і „повільних” пмз із різним значенням часу кореляції (рис. 1б), що вказує на динамічну неоднорідність розглянутих ПІ систем, зумовлену їх структурною гетерогенністю. Це приводить до існування цілого спектра часів кореляції (τ) пмз, величини яких можуть істотно відрізнятися. Така структура спектрів пмз аналогічна отриманим раніше для систем на основі поліімідної матриці без розгалужень і на основі поліімідної матриці, що містить об’ємні карбові замісники [6].

На користь того, що складна форма спектрів ЕПР ТЕМПО в ПІ за н.у. зумовлена суперпозицією сигналів пмз із областей з різною рухливістю, свідчить звуження компонент і покращення ізотропності спектра ТЕМПО при нагріванні зразків [6]. Тоді рухливість пмз, що перебувають у різних областях полімеру, стає близькою, інтенсивність сигналу від “повільних зондів” зменшується і спектр набуває форми, характерної для області швидких рухів ТЕМПО.

Слід зауважити, що динамічна гетерогенність органо-неорганічної системи істотно ускладнює аналіз обертальної рухливості нітроксила. Внаслідок існування спектра τ у гетерогенних середовищах використаний спосіб його розрахунку дає змогу отримати тільки «ефективні» значення τ . З наведених у таблиці значень видно, що ширина сигналу характерна для області швидких рухів пмз, тоді як отримані величини τ не відповідають області швидкої обертальної дифузії зонда і вказують на внесок «повільних зондів» у розподіл за часами кореляції.

Інтегральна інтенсивність спектрів і, відповідно, кількість парамагнітних центрів у зразках ПІ композитів залежить від масової частки неорганічної компоненти (рис. 2).

Істотне зростання інтегральної інтенсивності спектра зонда у зразку ПІ-5 у порівнянні з вихідною матрицею свідчить про значно більшу кількість парамагнітних центрів у об’ємі зразка ПІ-5. За однакової маси зразків і однакових умов введення пмз це відповідає більш легкій дифузії молекул ТЕМПО у ПІ-5. Тобто можна говорити про «розпушення» матриці, сформованої за наявності 5 % ТЕОС. Розпушення матриці ПІ композитів різної будови і складу спостерігали також і в роботах [11, 12]. При зменшенні частки органічної компоненти ПІ композитів кількість парамагнітних центрів у зразках також спадає. Однак істотне зменшення дифузії пмз у полімер не пропорційне зменшенню масової частки ПІ в композиті, яка мало змінюється, і значною мірою може бути пов’язане зі структурними змінами в ряду ПІ-0, ПІ-5, ПІ-20 і ПІ-50 (рис. 2).

Особливості мікрогетерогенної будови досліджених ПІ композитів ілюструють оптичні мікрозображення плівок, наведені на рис. 2 та 3.

Згідно з даними оптичної мікроскопії, введення ТЕОС у ПІ супроводжується утворенням у системі неоднорідностей. Розміри неоднорідностей та їх розподіл у органічній матриці змінюються зі збільшенням частки ТЕОС. Як видно з рис. 3, для композитів ПІ-5, ПІ-20 і ПІ-50 розміри неоднорідностей близькі (≈ 20 мкм), причому найбільш рівномірний розподіл за розмірами та впорядкованість системи спостерігається для системи ПІ-5 (рис. 3б), для якої характерна максимальна розпушеність матриці у порівнянні з вихідним ПІ-0. За максимального вмісту ТЕОС у системі ПІ-50 оптичні мікрозображення фіксують зміну розмірів неоднорідностей у широких межах від 5 до 30 мкм (рис. 3є).

Зміни у спектрах пмз при заморожуванні зразків

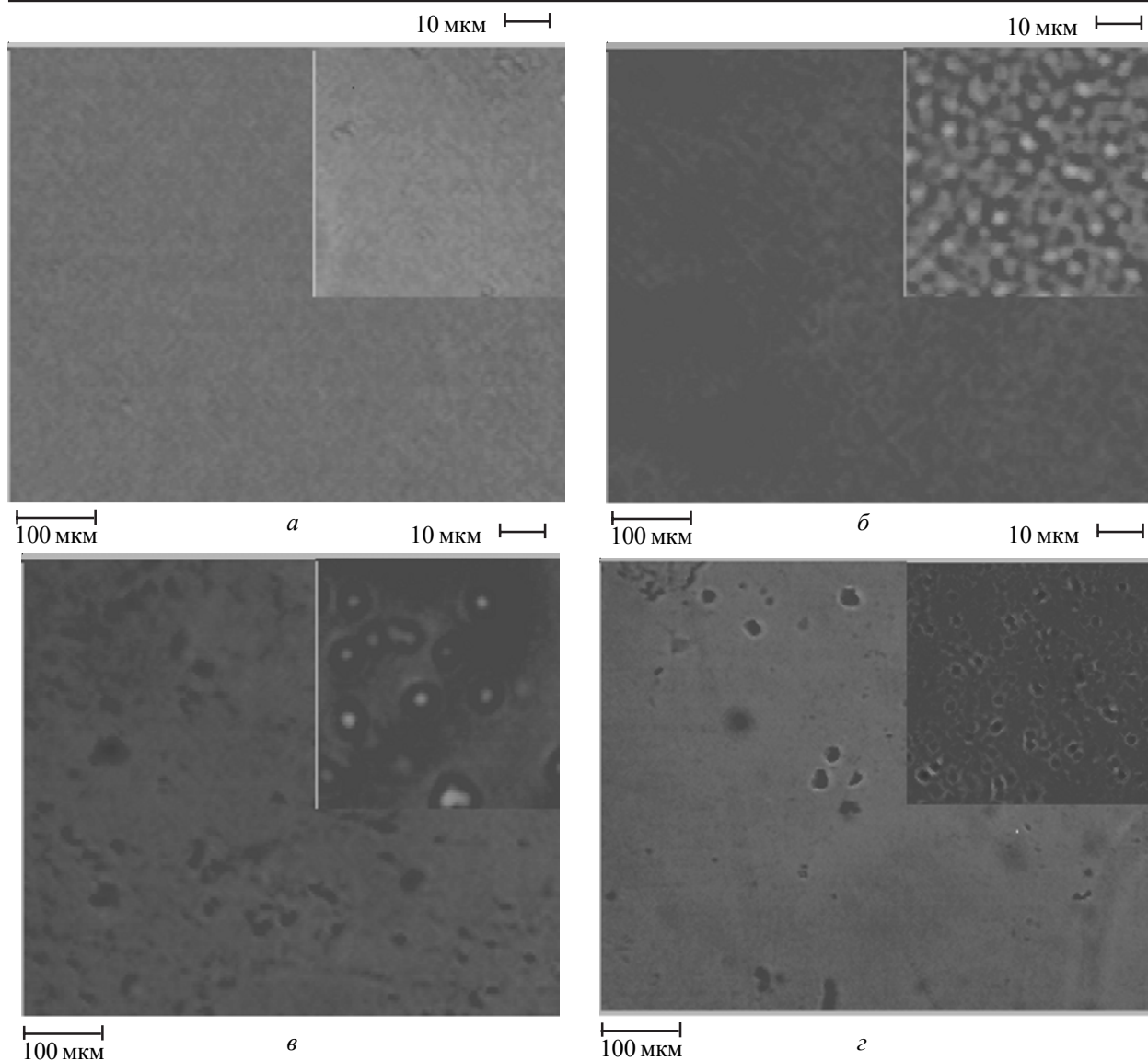


Рис. 3. Мікрображення зразків композитів із різним вмістом ТЕОС : ПІ-0 (а); ПІ-5(б); ПІ-20 (в); ПІ-50 (г)

органічно-неорганічних ПІ композитів до температури 77 К ілюструє рис. 4.

У ПІ матриці при заморожуванні спостерігається істотне уширення всіх компонент спектра пмз і зростання величини A_{zz} . Однак спектр зберігає форму, характерну для суперпозиції сигналів нітроксилів, що перебувають у середовищі з різною рухливістю. Це вказує на те, що за $T=77$ К рухливість частини пмз не досягла т.з. « жорсткої межі» (rigid limit), тобто не відбулось їх заморожування разом з органічною матрицею. Можна зробити припущення, що це молекули ТЕМПО, які не взаємодіють з нею і перебувають у вільному об'ємі ПІ.

Вигляд спектра пмз у зразку ПІ-5 за температури рідкого азоту майже співпадає зі спектром пмз у цьому зразку за н.у. Отже, згідно зі зробленим припущенням, така система характеризується значною часткою вільного об'єму. Це узгоджується з зафіксованою вище найбільшою інтегральною інтенсивністю спектра

нітроксилу у ПІ-5 і висновком про розпушення такої системи за наявності неорганічної компоненти.

Найбільші зміни відбуваються у спектрі пмз при заморожуванні композиту ПІ-20. Спостерігається перерозподіл інтенсивностей компонент спектра, частина з

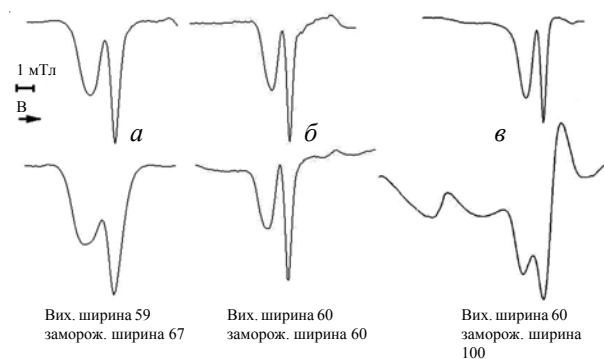


Рис. 4. Вплив заморожування на спектрі ТЕМПО у композитах: ПІ-0 (а); ПІ-5 (б); ПІ-20 (в)

яких зміщується у низькопольову область, відбувається значне розщеплення сигналів, що відповідають «швидким» і «повільним» зондам. Величина A_{zz} зростає майже вдвічі.

Враховуючи особливості дифузії сферично симетричних нітроксильних пмз у полімерах [6, 11], яка характеризується переважним проникненням у аморфні області, температурні зміни у спектрах ТЕМПО відповідають змінам рухливості ПІ компоненти композиту при заморожуванні.

Розщеплення спектра ЕПР ТЕМПО при заморожуванні зразка вказує на існування в ПІ компоненті композиту ПІ-20 областей з різною чутливістю до зміни температури. Враховуючи результати [3], спектри пмз виявились чутливими до утворення в ПІ-20 більш розпушеної частини ПІ, яка межує з областю неорганічної компоненти.

Висновки.

Синтезовано термостійкі нанокompозити на основі імідовмісних кополімерів. Наявність діамінобензойної кислоти приводить до розгалуження поліімідного ланцюга, що позначається на молекулярній рухливості поліімідної складової композитів. Дані досліджень за допомогою нітроксильного парамагнітного зонда ТЕМПО свідчать про динамічну неоднорідність розглянутих ПІ систем, зумовлену їхньою структурною гетерогенністю. Згідно з даними оптичної мікроскопії, введення ТЕОС у поліімід супроводжується утворенням у системі мікронеоднорідностей, кількість і середній розмір яких залежать від вмісту неорганічної компоненти. Виявлено, що оптимальний склад за розподілом неорганічної складової має зразок із вмістом 5 % ТЕОС, якому відповідає і максимальне розпушення системи.

Література

1. Ahmad. Z., Mark J.E. // Chem. Mater. – 2001. – **13**. – P. 3320–3330.
2. Privalko V.P., T.A. Shantalii, and E.G. Privalko Chapter 4 in : Science and Technology of Polymer-Composites: from Nano- to Microscale. / Ed. by K Friedrich, S. Fakirov and Z. Zhang. – Kluwer, 2005. – С. 63–76.
3. Привалко В.П., Шанталій Т.А., Привалко Е.Г. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2004. – **2**, № 1. – С. 303–314.
4. Шанталій Т.А., Драган Е.С., Фоменко А.А., Клепко В.В. // Полімер. журн. – 2009. – **31**, № 4. – С. 353–357.
5. Козак Н.В., Шанталій Т.А., Драган К.С. // Полімер. журн. – 2011. – **33**, № 1. – С. 32–37.
6. Козак Н.В., Шанталій Т.А., Лобко Є.В., Драган К.С., Клепко В.В. // Полімер. журн. – 2011. – **33**, № 4. – С. 356–360.
7. Vekslі Z., Andreis M., Rakvin B. ESR spectroscopy for the study of polymer heterogeneity // Progress in Polym. Sci.–2000.– **28**, No 5. – P. 507–557.
8. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физико-химии полимеров. – М: Наука, 1986. – 245 с.
9. Фоменко А.О., Шанталій Т.А., Клепко В.В. Діелектричні властивості імідвмісних нанокompозитів. // XIII Укр. конф. з високомолекуляр. сполук. – Київ, 7–10 жовтня 2013. – С. 563–565.
10. Vorobiev A.Kh., Chumakova N.A. Chapter 3 in : Nitroxides – Theory, Experiment and Applications (Ed. by A. I. Kokorin). – InTech, 2012. – P. 57–111.
11. Advanced ESR methods in polymer research / Ed by S.Schlick. – NJ:Wiley, 2006. – 359 p.

Надійшла до редакції 29 грудня 2014 р.

Молекулярная подвижность в полиимидсодержащих органо-неорганических композитах

Н.В. Козак, Т.А. Шанталій, К.С. Драган, Л.О. Воронцова, В.В. Клепко

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

Методами ЭПР и оптической микроскопии исследованы полиимидсодержащие органо-неорганические композиты на основе диангибрида пиромеллитовой кислоты, диаминодифенилового эфира, диаминобензойной кислоты и тетраэтоксисилана (ТЭОС). Присутствие диаминобензойной кислоты приводит к разветвлению полиимидной цепи, что отражается на молекулярной подвижности полиимидной составляющей композитов. Анализ вращательной диффузии нитроксильного парамагнитного зонда ТЕМПО свидетельствует о динамической неоднородности рассмотренных систем, обусловленной их структурной гетерогенностью. Согласно данным оптической микроскопии, введение ТЭОС в полиимид сопровождается образованием в системе микро неоднородностей, количество и средний размер которых зависят от содержания неорганической компоненты. Установлено, что образец с содержанием 5 % ТЭОС имеет наиболее равномерное распределение неорганической составляющей и, согласно данным парамагнитного зонда, характеризуется максимальным разрыхлением системы.

Ключевые слова: полиимид, органо-неорганический композит, нитроксильный парамагнитный зонд, ЭПР.

Molecular mobility in the polyimide based organic-inorganic composites

N.V. Kozak, T.A. Shantalii, K.S. Drahan, L.O. Vorontsova, V.V. Klepko

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

Polyimide contained organic-inorganic composites based on pyromellitic dianhydride, diaminodiphenyl ether, diaminobenzoic acid and tetraethoxysilane (TEOS) were analyzed using EPR spectroscopy and optical microscopy. Presence of causes the polyimide chain branching. This affects the mobility of the polyimide matrix. Analysis of nitroxyl paramagnetic probe TEMPO rotational diffusion reveals the dynamic heterogeneity of the systems because of their structural inhomogeneity. Optical micro images show that introduction of TEOS into polyimide is accompanied with formation in the system of micro heterogeneities. Their mean size and quantity depend on inorganic part content. It was found that the sample with 5 % TEOS content has most uniform distribution of inorganic component and according to paramagnetic probe data it is characterized by maximum loosening of the system.

Keywords: polyimide, organic-inorganic composite, nitroxyl paramagnetic probe, EPR.