



<https://doi.org/10.15407/polymerj.43.04.295>
УДК 541.64:542.954

Н.В. КОЗАК,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
e-mail: kozaksmalt@ukr.net
ORCID: 0000-0001-6200-4048

Т.А. ШАНТАЛІЙ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
e-mail: shantaliitiana@gmail.com
ORCID: 0000-0001-8540-217X

ФІЗИЧНЕ СТАРІННЯ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІІМІДУ З КАРДОВИМИ ЗАМІСНИКАМИ

Досліджено вплив теплової релаксації за температури, значно нижчої температури склування (фізичного старіння) для ПІ наноккомпозитів, отриманих золь-гель методом на основі полііміду (ПІ) з кардовими замісниками та вмістом 5, 20 або 50 % ТЕОС. Виявлено зміни динамічних характеристик макроланцюгів полімеру та його проникності для низькомолекулярного зонда, а також зміни розподілу неорганічних агрегатів і морфології поверхні плівок композитів. Істотно знижується сегментальна рухливість органічної складової та зростає динамічна гетерогенність полімеру. Зниження відносної проникності зістарених наноккомпозитів при збільшенні частки неорганічної складової у порівнянні з чистим зістареним ПІ не корелює з вмістом ТЕОС на відміну від вихідних наноккомпозитів того ж складу. Відбувається зміна розподілу за розмірами агрегатів неорганічних часток у композиті та зменшення їх кількості. Спостерігається згладжування поверхні плівок наноккомпозитів і зникнення неоднорідностей, зумовлених поверхнею підкладки. Отримані результати вказують, що завдяки хімічному зв'язуванню неорганічних часток і полімерної матриці особливості процесу фізичного старіння таких композитів зумовлені взаємним впливом неорганічної та полімерної складової.

Ключові слова: золь-гель метод, поліімід, наноккомпозит, фізичне старіння, нітроксильний парамагнітний зонд, оптична мікроскопія.

Вступ

Тверді полімерні системи часто істотно нерівноважні через значне перевищення швидкості формування полімеру над швидкостями релаксаційних процесів у ньому, а також у результаті зовнішніх впливів під час формування полімеру, таких як вплив підкладки або силових полів різної природи. В аморфному полімері за температур, нижчих температури склування, відбувається повільна релаксація

матеріалу від початкового нерівноважного стану до рівноважного, тобто, в “заморожених” у процесі формування характеристиках (ентальпія, об’єм, конформації полімерних ланцюгів, теплові та поверхневі властивості і т.п.) можуть відбуватись істотні зміни [1–11].

Тривалість таких процесів залежить від характеристик полімеру та передісторії його формування і може становити від кількох годин до кількох років. Необхідність встановити

Цитування: Козак Н.В., Шанталій Т.А. Фізичне старіння органо-неорганічних наноккомпозитів на основі полііміду з кардовими замісниками. *Полімерний журнал*. 2021. № 4. С. 295—303. <https://doi.org/10.15407/polymerj.43.04.295>

як зберігаються з часом властивості полімерних матеріалів, в яких не відбувається хімічних перетворень, зумовила постійний інтерес до вивчення процесів їхнього фізичного старіння з використанням різних методів (ДСК, ДМА, ЕПР, некогерентне розсіювання нейтронів, газопроникність та ін.) [2–5, 9, 10]. Особливості процесу фізичного старіння полімерів у тонких плівках і наповнених полімерних нанокompозитах розглянуті у роботах [2, 6–9]. Особливості такої релаксації в отриманих золь-гель методом композитах, у яких існує хімічний зв'язок між полімерною матрицею та неорганічною складовою, у літературі висвітлені недостатньо.

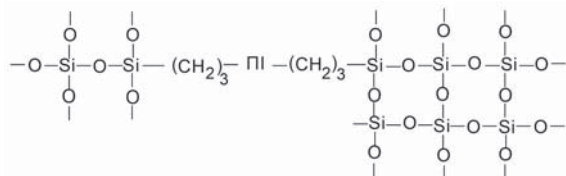
Метод золь-гель технології – один із методів отримання полімерних нанокompозитів, що забезпечує рівномірний розподіл неорганічних наночастинок у неперервній полімерній фазі [12–16]. Останнім часом як полімерні компоненти гібридних органо-неорганічних систем, отриманих золь-гель методом, широко використовують полііміди (ПІ), які мають такі цінні властивості як термостійкість, міцність, низький коефіцієнт термічного розширення і діелектричної проникності, стійкість до розчинників [17]. Зміни з часом характеристик тонких ПІ-вмісних плівок досліджували в роботах [10,11].

Ця робота присвячена фізичному старінню органо-неорганічних нанокompозитів на основі ПІ з кардовими замісниками та тетраетоксисилану (ТЕОС). Дослідження можливих змін динамічних характеристик цих композитів, їхніх проникності для низькомолекулярного зонда та характеру розподілу неорганічних часток у композиті протягом тривалого зберігання за температури, значно нижчої температури склування полімеру, проводили методом ЕПР з використанням нітрокисильного парамагнітного зонда (пмз), а також за допомогою оптичної мікроскопії.

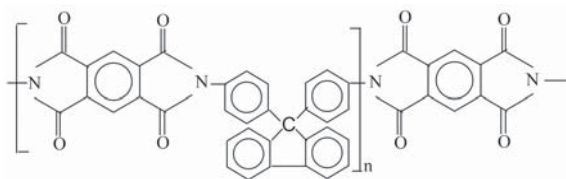
Наявність об'ємних кардових замісників у ПІ надає цим полімерам специфічні властивості, такі як підвищена термостійкість і розчинність. Раніше методами ІЧ-спектроскопії, термогравіметричного аналізу, оптичної мікроскопії та методом ЕПР було досліджено вплив кардових угруповань на динаміку органічної матриці в таких нанокompозитах [18].

Експериментальна частина

Детально методика отримання нанокompозитів описана нами раніше [19]. Вихідними компонентами для полімерної матриці слугували піромелітовий діангідрид та 9,9-біс-(4-амінофеніл)флуорен (анілінфлуорен), для неорганічної – тетраетоксисилан (ТЕОС). Схематично хімічну будову отриманих нанокompозитів можна зобразити таким чином:

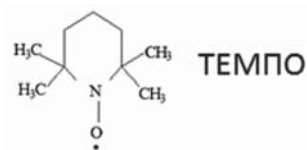


де хімічний зв'язок між неорганічним частками утворює ПІ блок такої будови:



Отримані нанокompозити мають вигляд тонких, жорстких плівок товщиною від 200 до 300 мкм, забарвлених у різні відтінки коричневого кольору. Інтенсивний термічний розклад зразків спостерігається за температур, вищих 773 К, температура склування знаходиться близько 673 К.

Синтезовані зразки нанокompозитів у 2011 р. було досліджено методом ЕПР із використанням пмз 2,2,6,6'-тетраметилпіперидин-1-оксид (ТЕМПО):



Пмз вводили у зразки з розчину ТЕМПО у дихлорометані за стандартною методикою [18, 20]. Для дослідження фізичного старіння методом ЕПР ми використовували зразки, які старилися після введення в них ТЕМПО з розчинника, записавши спектри пмз в них. Ці зразки зберігалися в ампулах за кімнатної температури (298 К). Також досліджували зразки, які старилися на повітрі без введення ТЕМПО. Введення пмз у зразки після тривалого витримування за температури, значно нижчої

температури склування ПІ, проводили дифузійною ЕПР ТЕМПО з розчину у дихлорометані.

Реєстрацію спектрів ЕПР органо-неорганічних композитів проводили за допомогою 3-см радіоспектрометра PE-1306 за температури 293 К. Спектри ЕПР записували в термостатованому резонаторі. Калібрувальними зразками були дифенілпкірилгідразил (ДФПГ) зі значенням g -фактора $g=2,0036$ та іони $Mn(2+)$ у матриці MgO з $g=2,0015$ з атестованою величиною розщеплення компонент надтонкої структури. Спектри реєстрували з використанням АЦП (виробництво „Insoft”) за частоти вибирання потоку даних 5 точок за секунду.

Величину часу кореляції обертання пмз (t) у полімерній матриці з різним процентним вмістом ТЕОС визначали за формулою:

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

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

Параметр ширини спектрів пмз ($2A'_{zz}$) визначали як відстань між крайніми компонентами спектра. Відносну інтегральну інтенсивність спектрів пмз розраховували як співвідношення значень подвійного інтеграла контуру спектра досліджуваного зразка і відповідного інтеграла для системи, обраної як матриця порівняння.

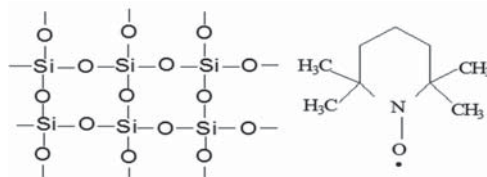
Густину зразків визначали методом гідростатичного зважування в ізооктані згідно з [21].

Мікробображення плівок «на просвічування» були отримані з використанням оптичного мікроскопа ХУ-В2, обладнаного цифровим відеоокулярном ІСМ 532 і системою обробки зображення АМСАР/VIDСАР (Microsoft). Характер розподілу неорганічних часток у композиті аналізували з використанням модульної програми «ImageJ».

Результати дослідження та їх обговорення

Використання нітроксильного пмз для дослідження змін, які відбуваються з часом у полімерній матриці ПІ-нанокомпозиту базується на залежності форми і параметрів спектра пмз від сегментальної рухливості макроланцюгів

полімерного оточення зонда, а також на тому, що стеричні характеристики неорганічної нафазы дають змогу пмз проникати лише в органічну матрицю.



Час реорієнтації нітроксильного пмз у магнітному полі (час кореляції τ) характеризує загальмованість обертальної рухливості нітроксильного пмз у досліджуваному полімері. Залежно від молекулярної рухливості середовища, а також від області рухливості самого нітроксильного пмз змінюються також форма спектра ЕПР і його ширина ($2A'_{zz}$). Інтегральна інтенсивність спектра нітроксильного пмз пропорційна кількості парамагнітних центрів у зразку, тому вона може характеризувати зміни проникності полімерної матриці для низькомолекулярної сполуки.

Рис. 1 ілюструє спектри ЕПР ТЕМПО у зразках нанокомпозитів до і після теплової релаксації за температури, нижчої температури склування ПІ (фізичне старіння). В таблиці наведені розраховані за формулою (1) значення часу кореляції нітроксильного пмз у ПІ-нанокомпозитах із різним вмістом неорганічної компоненти. Вигляд отриманих спектрів характерний для досліджених раніше зольгель нанокомпозитів на основі ПІ іншої будови [22–24].

Отримані спектри мають складну асиметричну форму, підвищену інтенсивність центральної компоненти, уширені компоненти у сильному і у слабкому полях. Такий вигляд спектра нітроксильного пмз характерний для гетерогенного середовища і відповідає суперпозиції сигналів нітроксильного пмз, в областях полімеру з різною рухливістю. Це припущення було підтверджене покращенням ізотропності спектра та звуженням його компонент при нагріванні зразків, якому відповідає «розморожування» рухливості повільних зондів у ПІ [22].

Неорганічна фаза, що формується в процесі зольгель синтезу ПІ-вмісних нанокомпозитів викликає зміни структури і динамічних характеристик органічної фази [25]. Як видно з рис. 1

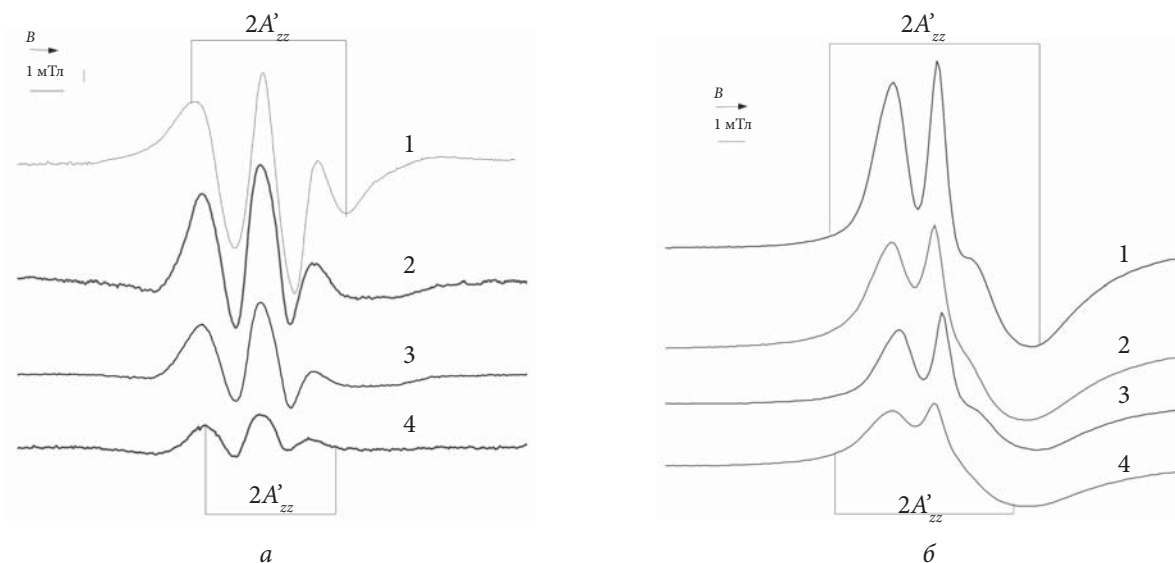


Рис. 1. Спектри ЕПР ТЕМПО в ПІ нанокompозитах із вмістом: 0 (1); 5 (2); 20 (3) і 50 % (4), записані для вихідних (а) та зістарених зразків (б)

і таблиці, введення неорганічної складової у ПІ в усіх випадках супроводжується зменшенням ширини спектра. Оскільки виходячи зі стеричних факторів нітроксильний пмз здатен проникати лише в органічну матрицю, то зміни спектра нітроксильного пмз при введенні ТЕОС відповідають зменшенню неоднорідності поліімідної компоненти у композиті.

Отримані спектри зістарених зразків демонструють значне зростання асиметрії та ширини спектрів, які відповідають зростанню динамічної гетерогенності ПІ-композитів із часом. Для таких спектрів розрахунок ефективного часу кореляції пмз у більшості випадків ускладнене.

Як видно з таблиці, введення ТЕОС у композит супроводжується зменшенням рухливості зонда для всіх зразків. Збільшенню частки

неорганічної компоненти відповідає більше зростання загальмованості обертальної дифузії зонда. Проникність зонда у композит зменшується зі зростанням вмісту ТЕОС як для вихідних, так і для зістарених зразків. Проникність пмз у вихідні композити з вмістом 5, 20 і 50 % ТЕОС практично лінійно знижується зі збільшення вмісту ТЕОС у реакційній суміші.

На відміну від початкових зразків зменшення дифузії пмз у композит у порівнянні з чистим ПІ для зістарених зразків не пропорційне зменшенню масової частки ПІ в композиті. Зниження відносної проникності зістарених нанокompозитів у порівнянні з чистим зістареним ПІ значно менше, ніж для вихідних нанокompозитів того ж складу (від 2 до 4 разів), що може вказувати на відносне зростання частки

Таблиця 1. Характеристики нанокompозитів

Вміст ТЕОС, %	Вихідні зразки				Зістарені на повітрі		
	$\rho \times 10^{-3}$, кг/м ³	$\tau \times 10^{10}$, с	I^*	$2A'_{zz}$, мТл	$\rho \times 10^{-3}$, кг/м ³	I^{**}	$2A'_{zz}$, мТл
0	1,28	77	1	8,1	1,27	1	9,3
5	1,29	266	0,392	6,7	1,29	0,787	9,1
20	1,29	351	0,287	6,5	1,30	0,488	9,0
50	1,30	426	0,095	6,2	1,31	0,439	8,9

* - Вихідний ПІ, обраний як матриця порівняння;

** - Зістарений ПІ, обраний як матриця порівняння

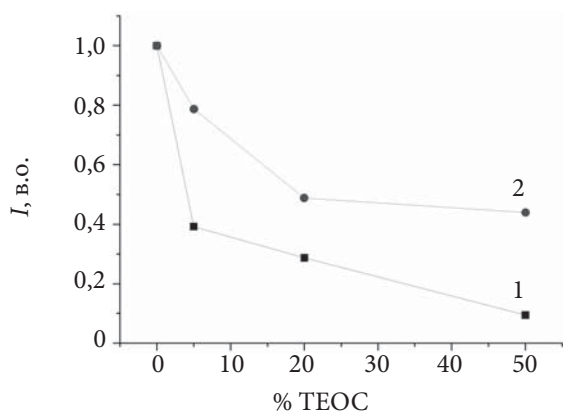


Рис. 2. Залежність відносної інтегральної інтенсивності спектрів нітроксильного пмз у ПІ-вмісних системах від вмісту ТЕОС: 1 – вихідні зразки; 2 – зістарені зразки (чисті ПІ обрані як матриця порівняння)

вільного об'єму в процесі теплової релаксації нанокompatитів (рис. 2). Це значною мірою може бути пов'язане з тим, що у процесі теплової релаксації (фізичного старіння) макромолекули ПІ, хімічно зв'язані з неорганічною нанофазою, мають нижчу можливість реалізації оптимальної конформації при пакуванні макроланцюгів, ніж у чистому ПІ.

У серії композитів із вмістом 0; 5; 20 і 50 % ТЕОС, які старілись після введення в них ТЕМПО з розчину у дихлорометані, спектри ЕПР нітроксильного пмз також набувають більш асиметричної форми, яка, однак, дає можливість розрахувати ефективний час кореляції нітроксильного пмз (рис. 3). Отримані величини відповідають зменшенню сегментальної рухливості макроланцюгів усіх зразків у процесі старіння. Такий результат корелює з

відомими літературними даними для систем на основі полікарбонату, поліарилату, поліефіркетону, полісульфону та полістиролу [2, 4, 26].

Для вихідних і для зістарених систем вплив вмісту неорганічної складової проявляється у зниженні проникності зразка для нітроксильного пмз. Як і для систем, що старіли без впливу розчинника, зниження відносної проникності зістарених нанокompatитів у порівнянні з чистим зістареним ПІ менше, ніж для вихідних нанокompatитів того ж складу.

Для зразків, які старілись після впливу розчинника, зберігається вплив вмісту неорганічної складової на спектр зонда. Він також проявляється у звуженні параметра $2A'_{zz}$ при збільшенні вмісту ТЕОС. Значення параметра $2A'_{zz}$ становить 9,3; 9,1; 9,0 і 8,9 мТл для зразків із вмістом 0; 5; 20 і 50 % ТЕОС відповідно.

Характеристики ПІ визначаються будовою макромолекул, а також внутрішньою і міжмолекулярною взаємодією сегментів ланцюга. Як неодноразово зазначалось, у золь-гель нанокompatитах неорганічна фаза впливає на структуру і динамічні характеристики органічної фази. З іншого боку, вивчення нами рядів ПІ-вмісних нанокompatитів [25, 27] дало можливість встановити вплив полімерної матриці на кінцеву морфологію та властивості неорганічної нанофази. Оптична мікроскопія показує утворення агрегатів неорганічних наночастинок при введенні ТЕОС у ПІ [22].

При дослідженні фізичного старіння нанокompatитів на основі ПІ з кардовими замісниками з використанням оптичної мікроскопії,

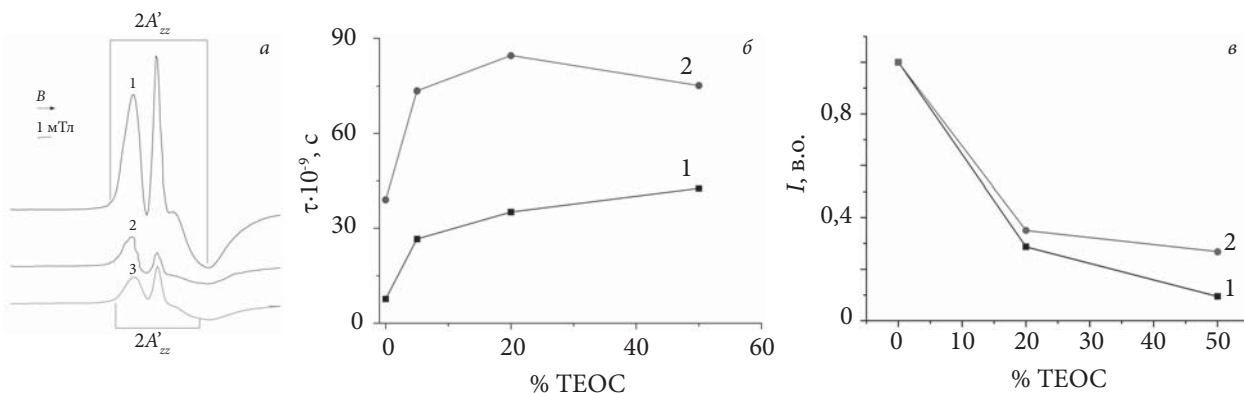


Рис. 3. Спектри ТЕМПО у зразках нанокompatитів, які старіли після введення пмз із розчину (а) з вмістом 0 (1); 20 (2); 50 % ТЕОС (3). Залежність часу кореляції пмз (б) і відносної проникності для пмз (в) від вмісту ТЕОС: 1 – вихідні, 2 – зістарені зразки (чисті ПІ обрані як матриця порівняння)

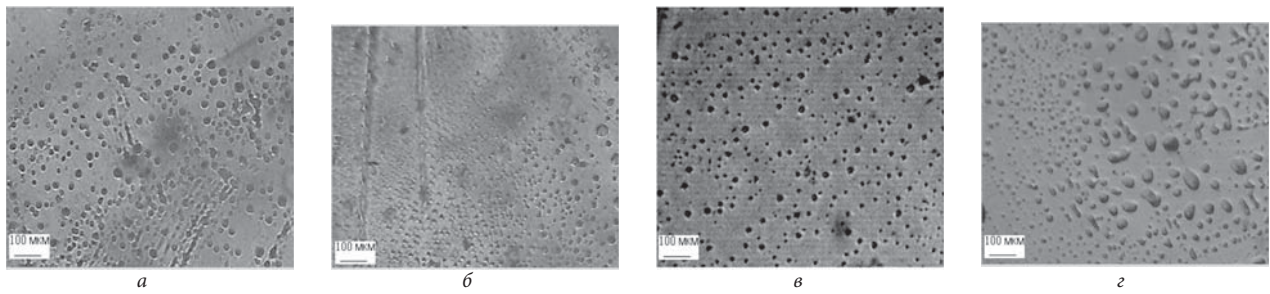


Рис. 4. Мікрображення вихідних (а, б) і зістарених (в, з) композитів: із вмістом 5 (а, в) та 50 % ТЕОС (б, з)

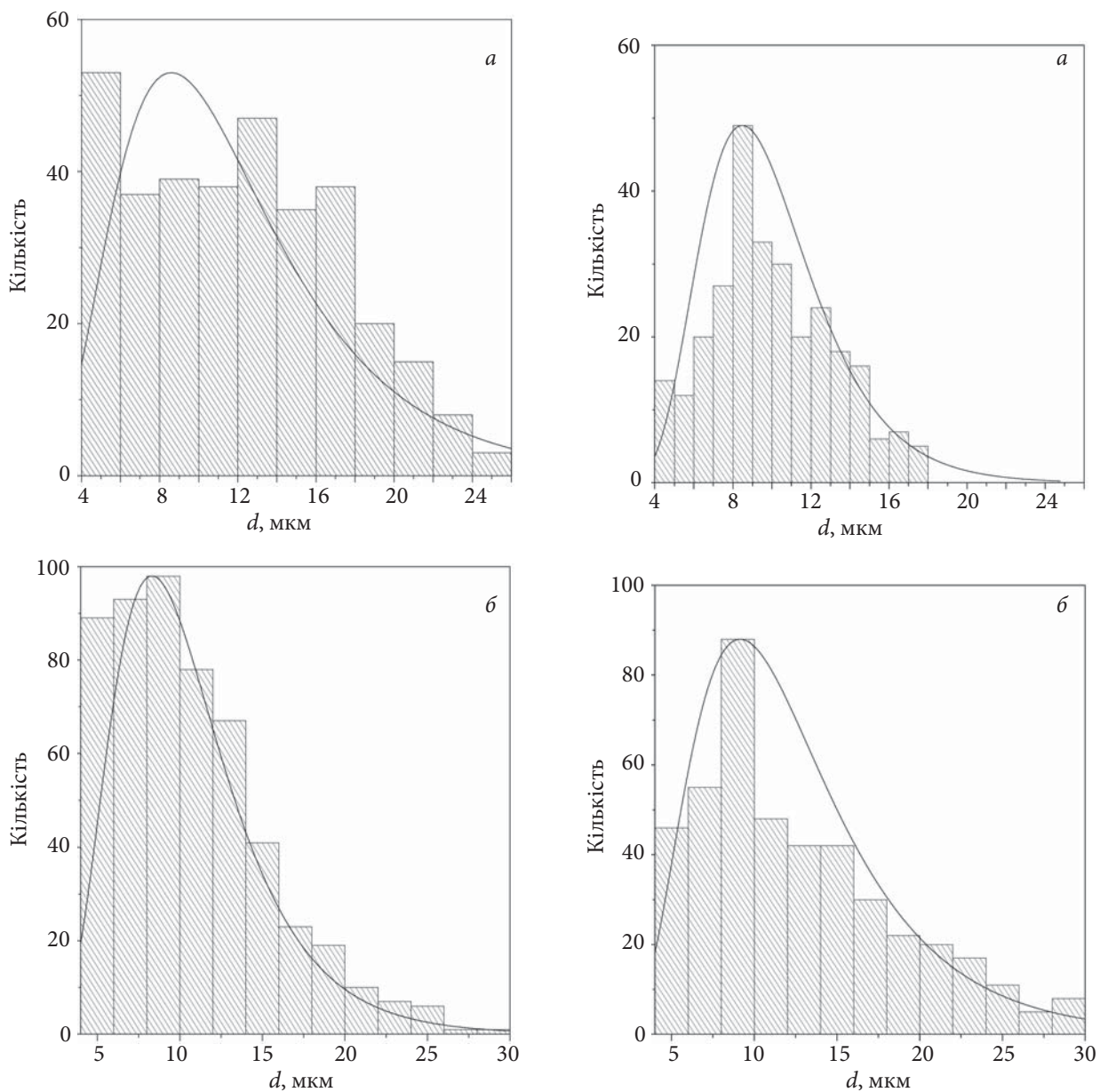


Рис. 5. Діаграми розподілу за розмірами неорганічних агрегатів для вихідних (а, б) і зістарених (в, з) композитів: із вмістом 5 (а, в) та 50 % ТЕОС (б, з)

виявлено зміни розподілу неорганічних агрегатів, а також морфології поверхні плівок композитів. Типовий вигляд мікрозображень вихідних і зістарених композитів наведено на рис. 4.

Мікрозображення, наведені на рис. 4, демонструють візуальні зміни поверхні нанокомпозитів внаслідок старіння, які проявляються у згладжуванні і зникненні слідів неоднорідності поверхні форм, в які відливали зразки перед отвердненням. Такі результати корелюють з даними прямих мікроскопічних досліджень процесів заліковування крейзів у деформованих склоподібних полімерах нижче температури склування, а також дослідження їх схильності до заліковування міжфазної поверхні. Цей процес автори багатьох досліджень пов'язують з фактом значного зниження температури склування у тонких плівках, і зокрема, у поверхневих шарах блочних полімерів [4].

Як видно з мікрозображень, тривала релаксація ПІ нанокомпозитів за температури на 400 К нижче температури склування полімерної складової супроводжується зміною кількості та розмірів неорганічних агрегатів. Наприклад, для зразка з вмістом 50 % ТЕОС, оцінювання зміни характеру розподілу таких агрегатів за розмірами при фізичному старінні вказує на зростання середнього діаметра частинок від 10,7 до 12,6 мкм, як видно з діаграм, наведених на рис. 5.

Отже, дослідження впливу теплової релаксації за температури, значно нижчої температури склування (фізичного старіння), для ПІ-вмісних золь-гель нанокомпозитів різного складу на основі ПІ з кардовими замісниками виявило не тільки зміни динамічних характеристик макроланцюгів полімеру та його проникності для низькомолекулярного зонда, а й зміни характеру розподілу неорганічних агрегатів, а також морфології поверхні плівок композитів. Отримані результати показали, що завдяки хімічному зв'язуванню неорганічних часток і полімерної матриці, особливості процесу фізичного старіння таких композитів зумовлені взаємним впливом неорганічної та полімерної складових.

Висновки

Дослідження фізичного старіння поліімідних нанокомпозитів різного складу, отриманих золь-гель методом, показало, що за температур, значно нижчих температури склування полімеру, відбуваються зміни динамічних характеристик макроланцюгів полімеру та його проникності для низькомолекулярного зонда, зміни у характері розподілу неорганічних агрегатів, а також у морфології поверхні плівок композитів.

Згідно з даними методів ЕПР, оптичної мікроскопії та ін., зміни золь-гель характеристик нанокомпозитів на основі кардових поліімідів протягом тривалого зберігання за температури, значно нижчої температури склування полімеру, можна описати таким чином.

Істотно знижується сегментальна рухливість органічної складової та зростає динамічна гетерогенність полімеру. Зниження відносної проникності зістарених нанокомпозитів при збільшенні частки неорганічної складової у порівнянні з чистим зістареним ПІ не корелює з вмістом ТЕОС на відміну від вихідних нанокомпозитів того ж складу. Внаслідок обмеженої можливості реалізації оптимальної конформації у процесі теплової релаксації макроланцюгів ПІ, зв'язаних з неорганічною фазою, збільшення вмісту неорганічної складової менше впливає на зниження проникності зістарених композитів у порівнянні з чистим зістареним ПІ. Це узгоджується зі змінами розподілу агрегатів неорганічних часток нанокомпозитів. Відбувається зміна розподілу за розмірами агрегатів неорганічних часток у композиті та зменшення їх кількості. Спостерігається згладжування поверхні плівок нанокомпозитів, та зникнення неоднорідностей, зумовлених поверхнею підкладки. Завдяки хімічному зв'язуванню неорганічних часток і поліімідної матриці особливості процесу фізичного старіння таких композитів зумовлені взаємним впливом неорганічної та полімерної складових.

REFERENCES

1. *Struik L.C.E.* Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials. Amsterdam: Elsevier, 1978: 230.
2. *Cangialosi D., Alegrfa A., Colmenero J.* Effect of nanostructure on the thermal glass transition and physical aging in polymer materials. *Progress in Polymer Science*, 54–55: 128–147. <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.progpolymsci.2015.10.005>.

3. Lipatov Y.S., Kozak N.V., Nizel'skii Y.N., Rosovitskii V.F., Babkina N.V., Kosyanchuck L.F., Fainerman A.E. Effect of metal compounds on the physical aging of poly (urethanes). *Polymer science. Series A*, 41 (8): 847–853.
4. Volynskii A. L., Efimov A. V., Bakeev N. F. Structural aspects of physical aging of polymer glasses. *Polymer Science Series C*, 2007, 49: 301–320. <https://doi.org/10.1134/S1811238207040017>
5. Heckscher T., Olsen N.B., Miss K., Dyre J.C. Physical aging of molecular glasses studied by a device allowing for rapid thermal equilibration. *J. Chem. Phys.*, 2010, 133: 174514/1-14. <https://doi.org/10.1063/1.3487646>.
6. Baeumchen O., McGraw J.D., Forrest J.A., Dalnoki-Veress K. Reduced glass transition temperatures in thin polymer films: Surface effect or artifact?. *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 109: 055701/1-5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.055701>.
7. Boucher V.M., Cangialosi D., Alegria A., Colmenero J. Enthalpy recovery in nanometer to micrometer thick ps films. *Macromolecules*, 2012, 45: 5296–5306. <https://doi.org/10.1021/ma300622k>.
8. Bansal A., Yang H., Li C., Cho K., Benicewicz B., Kumar S., Schadler L. Quantitative equivalence between polymer nanocomposites and thin polymer films. *Nat. Mater.*, 2005, 4: 693–698. <https://doi.org/10.1038/nmat1447>.
9. Sanz A., Ruppel M., Douglas J.F., Cabral J.T. Plasticization effect of C 60 on the fast dynamics of polystyrene and related polymers: an incoherent neutron scattering study. *J. Phys. Condens. Matter.*, 2008, 20: 104209/1-7. https://tsapps.nist.gov/publication/get_pdf.cfm?pub_id=852753.
10. Pfromm P. H. and Korost W. J. Accelerated physical ageing of thin glassy polymer films: evidence from gas transport measurements. *Polymer*, 36, no. 12: 2379–2387. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)97336-E](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)97336-E).
11. Jonathan E. Bachman, Zachary P. Smith, Tao Li, Ting Xu and Jeffrey R. Long. Enhanced ethylene separation and plasticization resistance in polymer membranes incorporating metal–organic framework nanocrystals. *Nature Mater*, 2016, 15: 845–849. <https://doi.org/10.1038/nmat4621>.
12. Zhang C., Zhang M., Cao H. Zhang Z., Wang Z., Gao L., Ding M. Synthesis and properties of a novel isomeric polyimide/SiO₂ hybrid material. *Composites Sci. and Technology*, 2007, 67: 380–389. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.09.014>.
13. Qiu F., Zhou Y., Liu J., Zhang X. Preparation, morphological and thermal stability of polyimide/ silica hybrid material containing dye NBDPA. *Dyes and Pigments*, 2006, 71: 37 – 42. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.05.009>.
14. Ahmad. Z., Mark J.E. Polyimide-ceramic hybrid composites by the sol-gel route. *Chem. Mater*, 2001, 13, No 10: 3320–3330. <https://doi.org/10.1021/cm010175n>.
15. Musto P., Ragosta G., Scarinizi G. Mascia L. Polyimide-silica nanocomposites: spectroscopic, morphological and mechanical investigation. *Polymer*, 2004, 45: 1697–1706. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.12.044>.
16. Tsai M.-H. and Whang W.-T. Low dielectric polyimide/poly(silsesquioxane)- like nanocomposite material. *Polymer*, 2001, 42: 4197–4207. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00805-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00805-3).
17. Byuller K.-U. Тепло- i термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984: 1056.
18. Kozak N.V., Shantalii T.A., V.Lobko Eu., Dragan K.S., Klepko V.V. Molecular mobility in organic-inorganic composites based on polyimide with card substituents. *Polym.J.(Ukr.)*, 2011, 33, no. 4: 356–360.
19. Shantalii T.A., Drahan E.S., Fomenko A.A., Klepko V.V. Synthesis and properties nanocomposites based on polyimide and tetraethoxysilane. *Polymer.J. (Ukr.)*, 2009, 31, no. 4: 353–357. <https://doi.org/10.1007/s10357-009-1671-9>.
20. Kozak N.V. The method of nitroxyl probes for the study of molecular dynamics and heterogeneous structure of metal-containing polymers. *Polym. J.(Ukr)* 2009, 31: 207–213.
21. Toroptseva A.M., Belogorodskaya K.V., Bondarenko V.M. *Laboratornyy praktikum po himii i tehnologii vyisokomolekulyarnykh soedineniyu*. М.: Химия, 1972: 415.
22. Kozak N.V., Shantalii T.A., Drahan K.S., Vorontsova L.O., Klepko V.V. Molecular mobility in the polyimide based organic-inorganic composites. *Polymer. J. (Ukr.)*, 2015, 37, no. 3: 229–234. <https://doi.org/10.15407/polymerj.37.03.229>.
23. Kozak N.V., Shantalii T.A., Dragan K.C. The dynamics of the nitroxyl probe and the structural features of polyimide-containing nanocomposites. *Polymer J (Ukr.)*, 2011, 33, no. 1 : 32–37.
24. Kozak N.V., Shantalii T.A. Influence of the structure of an inorganic component on the permeability of low molecular probe into organo-inorganic polyimide nanocomposites based on tetraethoxysilane and methyltriethoxysilane. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2020, no. 2: 67–72. DOI: 10.32434/0321-4095-2020-129-2-67-72.
25. 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: 63–76.
26. Yunil Hwang, T. Inoue, Paul A. Wagner, M. D. Ediger. Molecular motion during physical aging in polystyrene: Investigation using probe reorientation. *J. Polym. Sci., Polym.Phys.* 2000, 38, no. 1: 68–79. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(20000101\)38:1<68::AID-POLB8>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(20000101)38:1<68::AID-POLB8>3.0.CO;2-2).
27. Shantalii T.A., Karpova I.L., Dragan K.S., Privalko E.G., Karaman V.M., Privalko V.P. Properties of an organosilicon nanophase generated in a poly(amide imide) matrix by the sol-gel technique. *Polym. Adv. Technol.*, 2005, 16: 1–5. DOI:10.1002/pat.596.

Received 21.07.2021

N.V. Kozak,

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

e-mail: kozaksmalt@ukr.net

T.A. Shantalii,

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

e-mail: shantaliitiana@gmail.com

PHYSICAL AGING OF ORGANO-INORGANIC NANOCOMPOSITES BASED ON POLYIMIDE WITH CARD SUBSTITUENTS

The physical aging was investigated of obtained by sol-gel technology nanocomposites based on polyimide (PI) with card substituents and tetraethoxysilane (TEOS). The results for organic-inorganic composites, that contain of 5%. 20% or 50 % of TEOS, demonstrate that at temperatures well below (400K) the glass transition temperature of the polymer can take place changes in the dynamic characteristics of polymer macrochains and its permeability to low molecular probe as well as changes in aggregation of inorganic component. According to the methods of EPR, optical microscopy, etc. changes that occur in the characteristics of sol-gel polyimide based nanocomposites during long-term storage at temperatures much lower than the glass transition temperature of the polymer can be described as follows. The segmental mobility of the organic component is significantly reduced and the dynamic heterogeneity of the polymer increases. The decrease in the relative permeability of aged nanocomposites with increased content of inorganic component as compared with aged pure PI does not correlate with the content of TEOS in contrast to the initial samples of the same composition. PI macrochains chemically bonded to the inorganic phase have limited ability to realize an optimal conformation in the process of thermal relaxation (physical aging) so the increasing the content of the inorganic component has less effect on reducing the permeability of aged composites compared to aged pure PI. This is consistent with changes in the distribution of inorganic aggregates of composites. There are changes in the mean size of aggregates of inorganic particles in the composite and a decrease in their number. Smoothing is observed of the surface of nanocomposite films as well as disappearance of inhomogeneities caused by the surface of support. Due to the chemical bonding of inorganic particles and polyimide matrix, the peculiarities of the physical aging process of such composites are due to the mutual influence of the inorganic and polymer components.

Keywords: sol-gel method, polyimide, nanocomposite, physical ageing, nitroxyl spin probe, optical microscopy.