

Б. А. ЖУБАНОВ¹, **В. Д. КРАВЦОВА¹**, **А. А. МАТНИШЯН²**,
М. Б. УМЕРЗАКОВА¹, **Р. М. ИСКАКОВ³**, **Р. Б. САРИЕВА¹**

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА С ЭЛЕКТРОАКТИВНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

¹АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан,

²Ереванский институт оптико-физических измерений, Республика Армения,

³Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан.

E-mail: vadamkr@mail.ru

Аннотация. На основе модифицированного органосилоксаном алициклического полиимида с полианилином и его нанокомпозитами с окислами титана и олова получены новые полимерные композиции с электропроводящими свойствами. Сформированы полимерные системы, включающие до 18 мас. % электропроводящего полимера.

Ключевые слова: алициклический полиимид, полианилин, титан- и оловосодержащие нанокомпозиты, полиорганосилоксан.

Одним из перспективных направлений химии полимеров является создание композиционных материалов на основе электроактивных компонентов с термостойкими высокомолекулярными и неорганическими соединениями. Благодаря сочетанию термической устойчивости и высоких значений физико-механических характеристик с химической устойчивостью к агрессивным средам, образованием прочных эластичных пленок с пропускающей способностью в широком спектральном диапазоне такие материалы востребованы в микро- и оптоэлектронике, в процессах изготовления суперконденсаторов, антикоррозионных, защитных покрытий, энергопреобразующих и энергосберегающих и других устройств [1, 2]. Из высокомолекулярных соединений для создания систем с электропроводящими свойствами предлагаются полиимиды, в том числе алициклического строения, неорганических – оксиды металлов [3, 4].

Целью настоящей работы является получение полимерных пленочных композиций на основе модифицированного полисилоксаном полиимида с трициклодеценовыми структурами в основной цепи с полианилином и его нанокомпозитами с окислами титана и олова, исследование особенностей их образования, электрических, физико-механических свойств и термической устойчивости.

Экспериментальная часть

Полиимид (ПИ) синтезировали реакцией диангида трициклодецететракарбоновой кислоты с 4,4'-оксиданилином (ОДА) в N,N'-диметилацетамиде (ДМАА) по методике [5]. Модификацию ПИ проводили полидимер-

тилсилоксаном марки ПМС-400. Это соединение в количестве 1 % от массы полиимида добавляли в 20 % реакционный раствор, из которого на стеклянных подложках формировали пленки толщиной 45 ± 5 мкм, которые высушивали при температуре 220 °С в вакуум-сушильном шкафу. Пленочные композиции с полианилином (ПАН) получали полимеризацией анилина *in situ* по методике [1] при температурах 25, 35, 45 °С в течение 20, 40 и 60 мин. Полианилин образовывался в виде эмералдиновой соли со средними размерами фибрилл 150–220 нм и проводимостью 0,45 См/см. Наноконпозиты ПАН/SnO₂ и ПАН/TiO₂, полученные по методике [6], предоставлены проф. Матнишяном А. А. Композиции ПИ с титан- и оловосодержащими наноконпозитами синтезировали каталитической поликонденсацией мономеров в ДМАА в присутствии 2,5–3,0 % этих соединений от массы мономеров при 120 °С. Изучены электропроводящие, физико-механические свойства новых полимерных композиций и их термическая устойчивость на воздухе. Термогравиметрический анализ пленок проведен на термоанализаторе TGA/SDTA 851e «Mettler Toledo» (Швейцария) со скоростью подъема температуры 8 град/мин. Механические характеристики определяли на разрывной машине SGT94V Tester Model 952 KVT1000 (США) на образцах стандартных размеров. Проводимость образцов измеряли стандартным четырехзондовым методом [1]. Морфологию поверхности композиционных систем исследовали с помощью атомно-силового микроскопа Ntegra Therma (Россия, г. Зеленоград), оптические снимки модифицированных органосилоксаном пленок получены с помощью микроскопа Leica TCS STED с пределом разрешения 100 нм.

Результаты и их обсуждение

Известно, что при изменении условий реакции полимеризации анилина можно получить покрытие электропроводящего полимера разной толщины, ускорить или замедлить процесс его образования, что позволяет регулировать общее количество ЭПП в композиции [7]. Ранее [8] нами была показана возможность получения композиционных пленок алициклического полиимида с 12 % полианилина методом полимеризации «*in situ*» с использованием пленок с размерами пор от 40-50 до 100-130 нм (рисунок 1,а). В настоящей работе получены композиционные пленки с более высоким содержанием ЭПП и на другом по микроструктуре материале. С этой целью в настоящей работе были сформированы полиимидные пленки с большими размерами пор, которые получали из полиимида, модифицированного полидиметилсилоксаном. Применение органосилоксанов для модификации полимеров известно, однако они обычно используются в качестве пластифицирующих агентов [9]. С целью формирования пор в полиимидах известно применение силоксаносодержащих мономеров [10]. При поступлении Si-содержащего соединения в полимер поверхность материала становится гидрофобной, уменьшаются силы межмолекулярного взаимодействия, происходит фазовое расслоение смеси уже при очень низких концентрациях модификатора [11]. Это может привести к возникновению пор. В настоящей работе

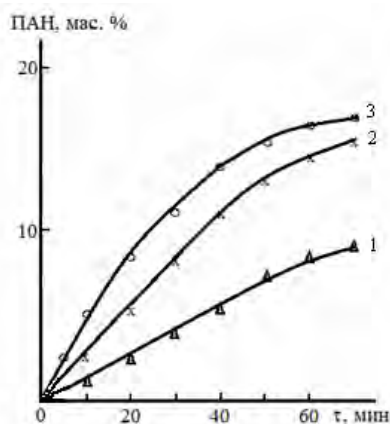


Рисунок 1 – Зависимость содержания ПАНа в модифицированной полиимидной пленке от продолжительности полимеризации анилина при температурах 25 (1), 35 (2), 45 (3) °C

применение олигосилоксана привело к увеличению размеров пор исходного полимера в 7-8 раз до 800-100 нм. Сформированные пленки использовали для получения композиционного материала с полианилином. На рисунке 1 показана скорость накопления ПАНа при разных температурах.

Видно, что с большей скоростью ПАНа образуется при 45 °C и его количество через 60 мин достигает 18 мас. %. В ходе реакции происходит постепенное заполнение пор с образованием слоев ЭПП на поверхности пленок. В процессе образования ПАНа микроструктура полимерной матрицы существенно меняется, что подтверждается данными рисунка 2. Известно, что пористый характер полимерных пленок и проведение полимеризации *in situ* способствует образованию полимерных композиций с более высокими значениями электропроводности по сравнению с образцами, получаемыми методом смешивания исходных компонентов [1, 7].

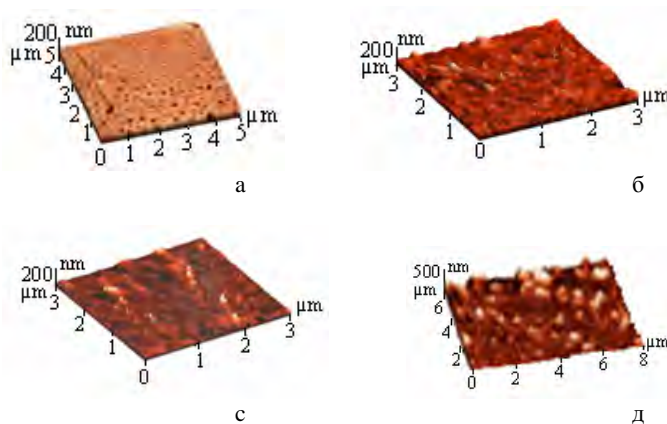


Рисунок 2 – АСМ участков поверхности композиционной пленки исходного ПИ (а), через 20 (а), 40 (б) и 60 (в) мин полимеризации анилина

Электропроводность композиционных пленок приведена в таблице 1. Наибольшее значение, равное 0,47 См/см, характерно для тонких слоев полианилина [6].

Таблица 1 – Электропроводность композиционных пленок на основе ПИ и ПАН

Метод получения композиции	Относительное содержание ПАН, мас. %	Электропроводность, См/см
Полимеризация <i>in situ</i>	12,2 [8]	$4,3 \cdot 10^{-2}$
	14,7	$9,2 \cdot 10^{-2}$
	16,1	$2,8 \cdot 10^{-1}$
	18,0	$4,7 \cdot 10^{-1}$

Необходимо также отметить улучшение прочностных свойств новой композиции по сравнению с исходным ПИ и описанными ранее [8] пленочными композициями с 12 % ПАН. Это подтверждается результатами измерений, представленных в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-механические свойства композиционных пленок

Композиции	Физико-механические свойства			
	ПАН, мас. %	прочность на разрыв, МПа	удлинение, %	модуль упругости, МПа
Поли-меризация <i>in situ</i>	0	150	30	4390
	12,2 [8]	147	23	4470
	16	175	32	4400
	18	170	30	4450

Следующим этапом исследований было изучение особенностей получения олово- и титансодержащих полиимидных композиций. Авторами [3, 4] и др. отмечается, что такие гибридные материалы, как нанокompозиты ЭПП с окислами титана и олова, обладают не только электропроводящими свойствами, но и каталитической активностью в некоторых процессах. С учетом этого представляло интерес изучить влияние титан- и оловосодержащих нанокompозитов на образование алициклического полиимида. На рисунке 2 приведена зависимость $\eta_{пр}$ от продолжительности и концентрации ПАН/SnO₂ и ПАН/TiO₂ в процессе получения ПИ в ДМАА. Установлено, что в присутствии ПАН/TiO₂ продолжительность образования ПИ сокращается на 40 мин, ПАН/SnO₂ на один час по сравнению с образованием полиимида в их отсутствии. Считается, что такое влияние композитов обусловлено электрокаталитическими свойствами ЭПП, усиливающимися активностью окислов титана и олова [3]. В условиях синтеза более активным является ПАН/SnO₂. Разная каталитическая активность нанокompозитов может быть обусловлена неодинаковой доступностью их реакционных центров из-за различных механизмов образования [6].

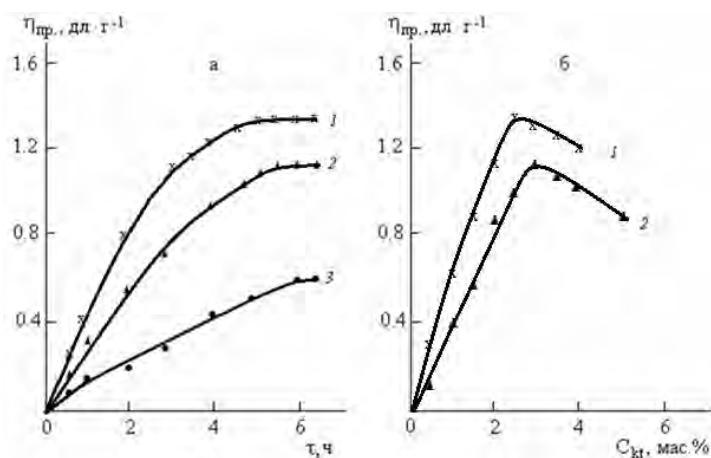


Рисунок 2 – Зависимость $\eta_{пр}$ 0,5 % раствора от продолжительности синтеза ПИ (а) и концентрации нанокompозитов (б):
1 – ПАН/SnO₂, 2 – ПАН/TiO₂, 3 – в отсутствие модификатора

В условиях синтеза оптимальная концентрация оловосодержащего композита составляет 2,5, титаносодержащего – 3,0 мас. % (рисунок 5,б). Прочность пленок на разрыв 130–140 МПа, удлинение 23–25 %. Средние значения электропроводности равны $5,5 \cdot 10^{-6}$ – $9,2 \cdot 10^{-6}$ см/см. Исследование термической устойчивости композиционных пленок с 2,5 и 3,0 % нанокompозитов показало, что процесс их разложения на воздухе отличается от режима деструкции полиимида: при температурах выше 500 °С композиции теряют в весе больше полиимида, что может быть обусловлено каталитическим действием оксидной составляющей.

Выводы. На основе модифицированного олигодиметилсилоксаном алициклического полиимида с полианилином и его нанокompозитами с оксидами титана и олова получены новые полимерные композиции с электропроводностью $5,5 \cdot 10^{-6}$ – $4,7 \cdot 10^{-1}$ см/см, изучены их физико-механические свойства, определена термическая устойчивость в воздушной среде. Получены новые данные о процессе полимеризации анилина на модифицированной органосилоксаном полиимидной подложке и каталитическом влиянии олово- и титаносодержащих композитов полианилина на образование полиимида в условиях одностадийной поликонденсации. Новые электропроводящие композиции являются перспективными материалами для опто- и микроэлектроники, создания различного рода сенсоров, каталитических систем, для изготовления коммуникационных структур сборки высокоинтегрированных изделий микроэлектроники.

Литература

- [1] Nasybulin E., Menshikova I., Sergeyev V., Levon K. Preparation of conductive polyaniline nylon-6 composite films by polymerization of aniline in nylon-6 matrix // J. Appl. Polymer Science. – 2009. – Vol. 114. – P. 1643-1647.

- [2] Sushchenko I.G., Meleshko T.K. Gofman I.V. et al. Film composites of polyimide with polyaniline and poly(aniline-co-anthranilic) acid // *Polymer Science, series A.* – 2011. – Vol. 53, N 9. – P. 800-810.
- [3] Pang H., Huang Ch., Chen J., Liu Bo, Kuang Y., Zhang X. Preparation of polyaniline-tin dioxide composites and their application in methanol electro-oxidation // *J. Solid State Electrochem.* – 2010. – Vol. 14. – P. 169-175.
- [4] Zang X., Yan G., Ding H., Shan Y. Fabrication and photovoltaic properties of self-assembled sulfonated polyaniline/TiO₂ nanocomposite ultrathin films // *J. Mater. Chem. Phys.* – 2007. – Vol. 102. – P. 249-254.
- [5] Zhubanov B.A., Kravtsova V.D., Iskakov R., Matnishyan A., Nurumbetov G.E. Polymeric composites based on alicyclic polyimide and polyaniline // *Russian Journal of Applied Chemistry.* – 2008. – Vol. 81, N 12. – P. 2151-2154.
- [6] Matnishyan A.A., Akhnazaryan T.A., Abagyan G.V., Badalyan G.R., Petrosyan S.I., Kravtsova V.D. Synthesis and study of polyaniline nanocomposite with metal oxides // *Physics of the Solid State.* – 2011. – Vol. 53, N 8. – P. 1727-1731.
- [7] Rozova E. Yu., Kuryndin I. S., Bobrova N. V., Elyashevich G. K. New multilayered electroactive polymer composite // *Polymer Science, series B.* – 2004. – Vol. 46, N 5-6. – P. 135-138.
- [8] Zhubanov B. A., Matnishyan A. A., Kravtsova V.D. et al. Optical and electric properties of composite films based on alicyclic polyimide and polyaniline // *Optics and Spectroscopy.* – 2015. – Vol. 118, N 4. – P. 537-541.
- [9] Барштейн Р.С., Кирилович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. – М.: Химия, 1982. – 200 с.
- [10] Joong-Gon Kim, Se-Young Oh, and Chan-Moon Chung. Nanoporous thin films of fully alicyclic polyimides // *Macromolecular Research.* – 2011. – Vol. 19, N 12. – P. 1272-1277.
- [11] Васильев В.Г. Специфические взаимодействия и особенности реологических свойств силиконов: Автореф. дис. ... док. хим. наук. – М., 2008. – 32 с.

Резюме

*Б. А. Жұбанов, В. Д. Кравцова, А. А. Матнишян, М. Б. Өмірзақова,
Р. М. Ысқаков, Р. Б. Сариева*

ЭЛЕКТРӨТКІЗГІШТІГІ БЕЛСЕНДІ ҚОСЫЛЫСТАРМЕН МОДИФИЦИРЛЕНГЕН АЛИЦИКЛДІ ПОЛИИМИДТЫҢ НЕГІЗІНДЕГІ ПОЛИМЕРЛІ КОМПОЗИЦИЯЛАР

Органосилоксанмен модифицирленген алициклді полиимид пен полианилин және оның қалайы мен титан оксидті нанокөмбірізілер негізінде электрөткізгіштік қасиеті бар жаңа полимерлі композициялар алынды. 18 мас. % дейін электрөткізгіштік полимер қосылған полимерлік жүйелер құрылды.

Тірек сөздер: алициклді полиимид, полианилин, титан және қалайы құрамды нанокөмбірізілер, полиорганосиликсан.

Summary

*B. A. Zhubanov, V. D. Kravtsova, A. A. Matnishyan, M. B. Umerzakova,
R. M. Iskakov, R. B. Sarieva*

POLYMERIC COMPOSITIONS BASED ON MODIFIED ALICYCLIC POLYIMIDE WITH ELECTROACTIVE AGENTS

New composites with electrical properties were elaborated on the basis of organosiloxane-modified polyimides with polyaniline and its nanocomposites with oxides of titanium and tin. Polymeric materials with up to 18 wt% electroactive composites were prepared.

Key words: alicyclic polyimide, polyaniline, titanium and tin-containing nanocomposites, polyorganosiloxane.