

УДК 533.924+621.039.634;539.534.9:539.211:620.186

ВОЗДЕЙСТВИЕ ПОТОКА КИСЛОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ НА ПОЛИИМИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

© 2020 г. О. А. Серенко^а, У. С. Андропова^а, Д. А. Сапожников^а, М. И. Бузин^а,
Н. А. Тебенева^б, В. Н. Черник^{с, *}, Л. С. Новиков^с, Е. Н. Воронина^с, А. В. Кононенко^с

^аИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, 119334 Россия

^бИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, 117393 Россия

^сНИИ ядерной физики имени Д.В. Скобельцына Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова, Москва, 119992 Россия

*e-mail: vlachernik@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.06.2019 г.

После доработки 17.07.2019 г.

Принята к публикации 21.07.2019 г.

Исследованы свойства нанокompозитов на основе термостойкого органорастворимого сополиимида. Нанокompозиты получали по золь–гель технологии, формирование наночастиц происходило *in situ* в объеме полимерной матрицы. Металлоалкоксисилоксаны, а именно тетраakis-(метилдиэтоксисилокси)гафний и пентаakis-(метилдиэтоксисилокси)ниобий, использовали в качестве предшественников фазы наполнителя. Показано, что наполнение *in situ* сополиимида способствует повышению на порядок стойкости материала к воздействию потока атомарного кислорода, уменьшению деградации поверхности при облучении в сравнении с ненаполненной матрицей.

Ключевые слова: сополиимиды, металлоалкоксисилоксаны, нанокompозиты, атомарный кислород, облучение полимеров, эрозия нанокompозитов, морфология поверхности.

DOI: 10.31857/S1028096020030164

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы широко используются в конструкциях современных космических аппаратов в виде пленок терморегулирующих покрытий и слоев экранно-вакуумной теплоизоляции, в виде волокон в нитях и тканях чехлов и экранов, входят в состав композиционных материалов, красок и клеев.

Эксплуатация полимеров на околоземных орбитах показала низкую стойкость к ионосферным условиям, в особенности к атомарному кислороду и ультрафиолетовому излучению [1]. При воздействии атомарного кислорода происходит эрозия поверхности и унос массы материалов, что приводит к деградации их свойств. В условиях полета коэффициент эрозии в набегающем потоке атомарного кислорода большинства полимеров имеет величину порядка 10^{-24} г/атом О [1, 2]. Из-за низкой стойкости эти материалы оказались мало пригодными для применения в качестве покрытий наружных поверхностей космических аппаратов без специальной защиты при длительных полетах, когда флуенсы атомарного кислорода будут достигать 10^{22} – 10^{24} атом О/см².

Полиимиды как высокотермостойкие полимеры являются перспективными материалами для использования их в качестве защитных покрытий конструкций космических аппаратов. Исследо-

вания по защите полиимидов от атомарного кислорода проводится по нескольким направлениям: нанесение стойких тонкопленочных неорганических покрытий [1]; модификация верхнего слоя полимера путем ионной имплантации ионов кремния, алюминия, которые под воздействием атомов О переходят в оксиды, что способствует защите более глубоких слоев полимера [3]; синтез органо-неорганических полимеров [4] или введение наполнителей [5], которые под воздействием атомарного кислорода формируют защитный слой.

Наполнение полиимида неорганическими частицами не требует разработки новых синтетических схем и выглядит коммерчески более привлекательным для получения эрозионностойких полимеров и их внедрения в промышленное производство. Например, были получены композиты на основе полиимида и неорганических частиц, которые характеризуются большей стойкостью к воздействию атомов О, чем ненаполненный полимер: ПИ – 10 мас. % ZrO₂ (массовый коэффициент эрозии R_m равен 0.52×10^{-24} г/атом О при флуенсе 6.4×10^{20} атом О/см²) [5], ПИ – 20 мас. % SiO₂ ($R_m = 0.57 \times 10^{-25}$ г/атом О при флуенсе 4.3×10^{20} атом О/см²) [6], ПИ – 0 мас. % сверхразветвленный полиэтоксисилоксан ($R_m = 1.94 \times$

Таблица 1. Составы наполненных пленок на основе со-ПИ и их массовые коэффициенты эрозии (R_m) при флуенсе атомарного кислорода 5.7×10^{20} атом О/см²

Тип прекурсора	Содержание прекурсора, мас. %	Расчетное содержание дисперсной фазы, мас. %	Толщина пленки, мкм	$R_m \times 10^{-24}$, г/атом О
Исходный полимер	—	—	110	5.09
Hf-силоксан	3	1.7	110	0.90
	14	7.8	110	0.59
Nb-силоксан	3	1.8	110	0.77
	14	7.9	120	0.35

$\times 10^{-24}$ г/атом О при флуенсе 2.68×10^{20} атом О/см²) [7].

Одним из распространенных инструментов создания, наполненных полиимидных материалов и покрытий, является золь–гель метод, в частности, *in situ* наполнение полимера [8, 9]. Из-за плохой растворимости ароматических ПИ, которые используются для получения покрытий космических аппаратов, их наполнение неорганическими частицами осуществляют в две стадии [8]. Сначала получают смесь полиамидокислота/наполнитель, а затем проводят имидизацию полиамидокислоты при повышенных температурах. Применение органорастворимого полиимида значительно упрощает процедуру получения композитов на их основе [10]. В качестве прекурсоров неорганической составляющей полимера используются различные кремнийорганические соединения [11, 12]. Их гидролиз и конденсация требуют наличия влажной среды и катализаторов для повышения скорости данных реакций. Дальнейшая поликонденсация интермедиатов приводит к формированию неорганических блоков материала.

Металлоалкоксисилоксаны общей структурной формулы $M[O-Si(R')(OR'')_2]_n$, где R' и R'' – углеводородные заместители, являются новым классом прекурсоров фазы наполнителя полимерных композитов [13]. Ранее было показано, что применение металлоалкоксисилоксанов позволяет исключить введение воды и катализатора в реакционную среду для прохождения гидролиза и поликонденсации прекурсоров при *in situ* наполнении полимера [14].

Цель работы – определить возможность и эффективность использования металлоалкоксисилоксанов для получения наполненного полиимида, стойкого к воздействию атомарного кислорода.

ИССЛЕДУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Использовали сополиимид (со-ПИ) на основе анилинфлуорена и 3,3',4,4'-дифенилоксид тетракарбоновой кислоты, синтез которого проводили по известной методике [15]. Структурная формула полимера приведена на рис. 1а. В качестве прекурсоров дисперсной фазы композитов применяли металлоалкоксисилоксаны, которые различались

природой центрального атома, а именно, тетракис-(метилдиэтоксисилокси)гафний (Hf-силоксан) и пентакис-(метилдиэтоксисилокси)ниобий (Nb-силоксан). Синтез проводили по методике работы [13]. Структурные формулы соединений приведены на рис. 1б, 1в.

Получение наполненных пленок

К раствору 0.10 г со-ПИ в 4 мл хлороформа добавляли раствор прекурсора в хлороформе при перемешивании в токе аргона. Концентрация прекурсора составляла 3 и 14 мас. %. Полученный раствор выливали в тефлоновую форму и сушили при комнатной температуре в течение трех суток. Далее полимерную пленку термообработывали в сушильном шкафу при постепенном повышении температуры от 50 до 200°C в течение шести часов. Составы исследованных композиций приведены в табл. 1. Расчет содержания дисперсной фазы проведен в предположении 100%-конверсии этокси-групп. При анализе свойств наполненных пленок образцом сравнения служила пленка полимера, полученная в идентичных условиях.

Термогравиметрический анализ проводили с помощью дериватографа Derivatograph-C instrument (MOM, Венгрия) при скорости нагрева 10 град/мин на воздухе.

Морфологию поверхности исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). При этом использовался сканирующий электронный микроскоп JSM-7001F (JEOL, Japan) без предварительного напыления на поверхность электропроводящего покрытия.

Методика облучения атомарным кислородом

Использовали образцы пленок размером 20×20 мм. Предварительно проводили дегазацию образцов, выдерживая их в течение 24 часов при температуре 20°C в вакууме 10^{-4} Па.

Образцы облучались пучком кислородной плазмы, формируемым в плазменном ускорителе установки, имитирующей условия на низкой околоземной орбите. Для получения одинаковой экспозиции образцы крепились по окружности на вращающемся диске, размещенном нормально к потоку плазмы.

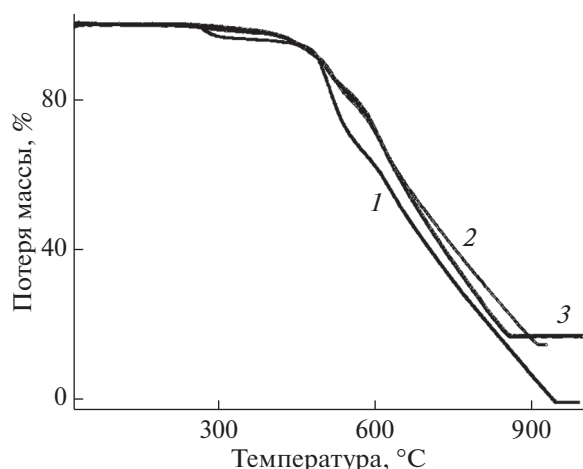


Рис. 2. Термогравиметры исходного со-ПИ (1) и композитов на его основе, полученных с использованием Hf-силосана (2) и Nb-силосана (3). Концентрация прекурсоров 14 мас. %.

полимера (T_d) существенно не изменяется в присутствии наполнителей. Как видно из рис. 2, разница между T_d исходного и наполненного со-ПИ не превышает 50 град, следовательно, *in situ* наполнение со-ПИ не ухудшает стойкость этого полимера к термоокислительной деструкции.

На рис. 3 приведены зависимости изменения удельной потери массы образцов ($\Delta m/S$) от флуенса атомарного кислорода (F) для исходного со-ПИ и композитов на его основе. Для со-ПИ полученные результаты описываются линейной зависимостью. Следовательно, скорость потери массы образца полимера не изменяется по мере повышения флуенса атомарного кислорода. *In situ* наполнение со-ПИ приводит к резкому уменьшению потери массы образцов. Для наблюдаемого эффекта достаточно 3 мас. % прекурсора (или 1.7 мас. % наполнителя). Увеличение содержания наполнителя приводит к дальнейшему понижению потерь массы наполненных пленок при воз-

действии атомарного кислорода (рис. 3). В отличие от ненаполненного полимера, значения потерь массы композитов в зависимости от флуенса атомарного кислорода изменяются монотонно, причем скорость их изменения уменьшается с ростом концентрации наполнителя. В табл. 1 приведены значения массового коэффициента R_m эрозии анализируемых образцов при флуенсе атомарного кислорода, равном 5.7×10^{20} атом O/см².

Анализ полученных результатов показывает, что введение кремнийсодержащих наночастиц в полимер приводит к снижению коэффициента эрозии более чем на порядок по сравнению с чистым со-ПИ. Значения R_m тем меньше, чем больше концентрация наполнителя. Следовательно, устойчивость полимерного композита к воздействию атомов кислорода зависит от количества формирующихся в его объеме частиц.

На рис. 4 приведены РЭМ-изображения образцов до и после облучения атомарным кислородом. Видно, что *in situ* наполнение способствует формированию однородных пленок, которые менее подвержены деградации, чем ненаполненный со-ПИ. Поверхность композитных пленок после облучения атомарным кислородом менее “изъедена”, причем степень ее эрозии тем меньше, чем больше содержания кремнийсодержащих групп в прекурсор.

Вероятно, в результате взаимодействия наполненных пленок с атомарного кислорода на их поверхности образуется защитный слой, который замедляет или предотвращает дальнейшее проникновение атомарного кислорода в объем пленки. Образование защитного слоя как на поверхности, так и в объеме полимерной матрицы, содержащего фрагменты O-Si-O, препятствует окислению внутренних слоев со-ПИ. При деструкции верхнего органического слоя происходит его обогащение пассивными к атомарному кислороду фрагментами O-Si-O, содержащимися в структуре наполнителя.

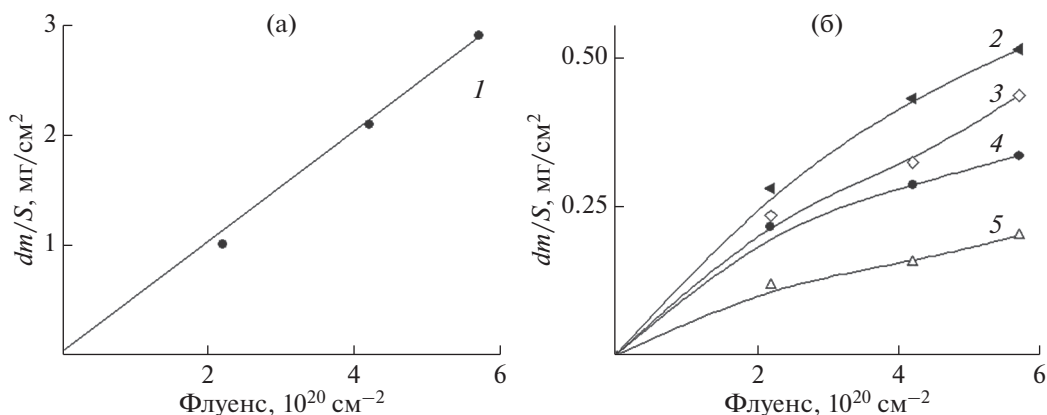


Рис. 3. Зависимости потери массы от флуенса атомарного кислорода со-ПИ (1) и нанокompозитов на его основе, полученных при использовании 3 мас. % Hf-силосана (2), 3 мас. % Nb-силосана (3), 14 мас. % Hf-силосана (4), 14 мас. % Nb-силосана (5).

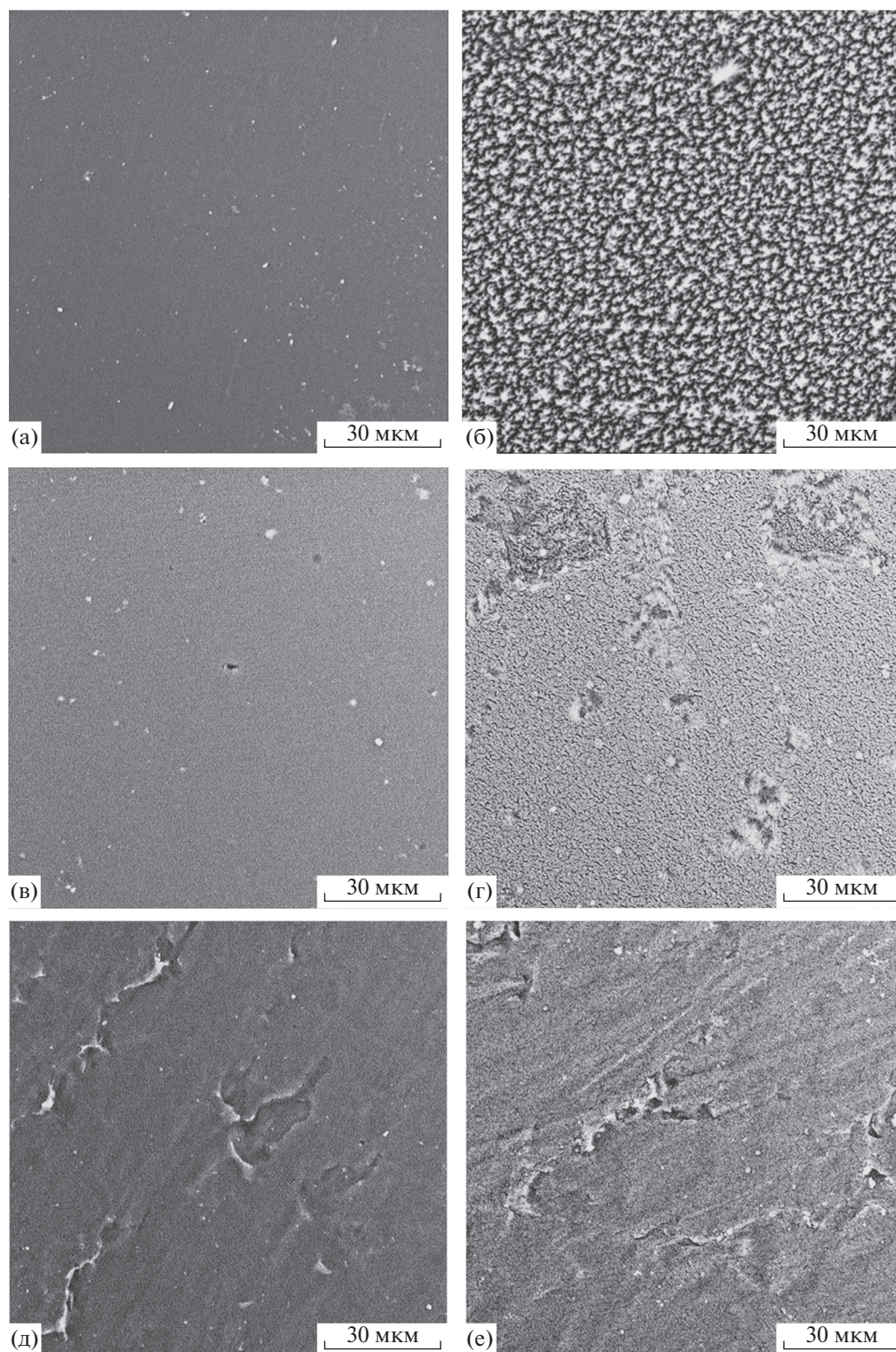


Рис. 4. Морфология поверхности необлученных (а, в, д) и облученных при флуенсе атомарного кислорода, равном 5.7×10^{20} атом O/cm^2 , образцов (б, г, е): со-ПИ (а, б), со-ПИ – 14 мас. % Hf-силоксана (в, г), со-ПИ – 14 мас. % Nb-силоксана (д, е).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые были получены композиционные материалы на основе органорастовримого сополимида и металлоалкоксисилоксанов, различающихся природой центрального атома. Показано, что полиимидные композиты обладают более высокой устойчивостью к атомарному кислороду, чем исходный полимер. При *in situ* наполнении сополимида массовый коэффициент эрозии композитов уменьшается более чем на порядок. Установлено, что на величину коэффициента эрозии оказывает влияние валентность центрального атома металлоалкоксисилоксана, предопределяющего количество кремнийсодержащих групп в формирующемся наполнителе. Чем выше валентность металла в прекурсор, тем выше эрозионная стойкость композита. Применение металлоалкоксисилоксанов в качестве прекурсора дисперсной фазы полимера позволяет получить наполненные системы, стойкие к воздействию атомарному кислороду.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00514) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reddy M.R., Srinivasamurthy N., Agrawal B.L. // Surf. Coat. Technol. 1993. V. 58. № 1. P. 1. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(93\)90169-0](https://doi.org/10.1016/0257-8972(93)90169-0)
2. Панасюк М.И. Модель космоса: научно-информационное издание Т. 2. М.: КДУ, 2007. 1144 с.
3. Iskanderova Z., Kleiman J., Issouпов V. et al. // Protection of Materials and Structures from Space Environment, Astrophysics and Space Science Proceedings / Ed. Kleiman J., Tagawa M., Kimoto Y., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. V. 32. № XVIII. P. 115.

4. Qian M., Murray V.J., Wei W. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 49. P. 33982. <https://doi.org/10.1021/acsmi.6b10612>
5. Xiao F., Wang K., Zhan M. // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 256. № 24. P. 7384. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.05.077>
6. Duo S., Li M., Zhu M., Zhou Y. et al. // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 200. P. 6671. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.09.028>
7. Вернигоров К.Б., Алентьев А.Ю., Мешков И.Б., Музафаров А.М. и др. // Перспективные материалы. 2011. № 4. С. 10.
8. Ragosta G., Musto P. // eXPRESS Polymer Letters. 2009. V. 3. № 413. P. 428. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.51>
9. Bounor-Legare V., Angelloz C., Blanc P. et al. // Polymer. 2004. V. 45. P. 1485. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.12.027>
10. Wang L., Tian Y., Ding H. et al. // Eur. Polym. J. 2006. V. 42. P. 2921. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.08.004>
11. Pandey S., Mishra S.B. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2011. V. 59. P. 73. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2465-0>
12. Potogailo A.D. // Colloid. J. 2005. V. 67. № 6. P. 658. <https://doi.org/10.1007/s10595-005-0148-7>
13. Tebeneva N.A., Meshkov I.B., Tarasnikov A.N. et al. // J. Organomet. Chem. 2018. V. 868. P. 112. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.04.011>
14. Tebeneva N.A., Tarasnikov A.N., Buzin M.I. et al. // Russian Chemical Bulletin. 2016. V. 65. № 4. P. 1097. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1418-8>
15. Виноградова С.В., Васнев В.А., Выгодский Я.С. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 3. С. 266.
16. Chernik V.N. // Proceedings of the 7th International Symposium on Materials in the Space Environment. Toulouse, 1997. P. 237.
17. ASTM E. 2089-00 Standard Practices for Ground Laboratory Atomic Oxygen Interaction Evaluation of Materials for Space Applications // Annual Book of ASTM Standards, 2000.

Influence of Oxygen Plasma Flow on Polyimide Nanocomposites

O. A. Serenko¹, U. S. Andropova¹, D. A. Sapozhnikov¹, M. I. Buzin¹, N. A. Tebeneva², V. N. Chernik^{3,*}, L. S. Novikov³, E. N. Voronina³, A. V. Kononenko³

¹Institute of Organoelement Compounds Russian Academy of Science, Moscow, 119991 Russia

²Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials Russian Academy of Sciences, Moscow, 117393 Russia

³Skobel'syn Institute of Nuclear Physics Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119234 Russia

*e-mail: vlachernik@yandex.ru

The properties of nanocomposites based on heat-resistant organosoluble copolyimide are studied. Nanocomposites were obtained by sol-gel technology, nanoparticle formation occurred *in situ* in the polymer matrix bulk. Metalloalkoxysiloxanes, namely tetrakis-(methyldiethoxysiloxy)hafnium and pentakis-(methyldiethoxysiloxy)niobium, were used as precursors of the filler phase. It is shown that *in situ* filling of copolyimide contributes to an increase in the order of material resistance to the effects of atomic oxygen flow, reducing surface degradation during irradiation in comparison with the unfilled matrix.

Keywords: copolyimides, metalloalkoxysiloxanes, nanocomposites, atomic oxygen, irradiation of polymers, erosion of nanocomposites, surface morphology.