УДК 533.924:621.039.634:539.534.9:539.211:620.186

# СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ РАЗНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И МЕТАЛЛОАЛКОКСИСИЛОКСАНОВ

© 2022 г. У. С. Андропова<sup>*a*, *b*, \*, О. А. Серенко<sup>*a*</sup>, Е. С. Афанасьев<sup>*a*</sup>, Д. А. Сапожников<sup>*a*</sup>, В. Н. Черник<sup>*c*</sup>, Л. С. Новиков<sup>*c*</sup></sup>

<sup>а</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, 117393 Россия

<sup>с</sup> Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета, Москва, 119234 Россия

\*e-mail: andropova@ispm.ru Поступила в редакцию 12.12.2021 г. После доработки 17.02.2022 г. Принята к публикации 17.02.2022 г.

Исследованы морфология и физические свойства нанокомпозитов на основе органорастворимых полиимидов разной химической структуры. В качестве прекурсоров дисперсной фазы были использованы металлоалкоксисилоксаны, различающиеся типом центрального атома металла и заместителем при атоме кремния, а именно, трис-(3-аминопропилдиэтоксисилокси)хром, трис-(метилдиэтоксисилокси)галий и тетракис-(метилдиэтоксисилокси)титан. Показано, что разница химической структуры матричного полимера при условии использования одного и того же прекурсора дисперсной фазы нанокомпозита проявляется в изменении формы и размеров, образующихся в полимере наночастиц. Наполненные полиимидные пленки характеризуются высокой стойкостью к воздействию атомарного кислорода. Значения коэффициентов эрозии нанокомпозитов на их основе при использовании тетракис-(метилдиэтоксисилокси)титана на 89% меньше по сравнению с ненаполненными полиимилами. Способность наполненных полимерных пленок противостоять эрозионному воздействию набегающей кислородной плазмы обусловлена в большей мере наночастицами дисперсной фазы. Защитная функция наночастиц повышается с ростом количества Si-O-Si-блоков в их структуре, которое, в свою очередь, предопределяется валентностью центрального атома металла прекурсора. Так, полиимиды с частицами на основе тетракис-(метилдиэтоксисилокси)титана менее подвержены эрозии под воздействием атомарного кислорода, чем в случае нанокомпозитов, дисперсная фаза которых сформирована на основе трис-(3-аминопропилдиэтоксисилокси)хрома, трис-(метилдиэтоксисилокси)галлия. Химическая структура матричного полимера мало влияет на значения коэффициентов эрозии наполненных полиимидных пленок.

Ключевые слова: органорастворимый полиимид, металлоалкоксисилоксаны, нанокомпозиты, атомарный кислород, эрозия нанокомпозитов, морфология поверхности. **DOI:** 10.31857/S1028096022080027

## введение

В условиях низких околоземных орбит, где эксплуатируют бо́льшую часть летательных космических аппаратов, на материалы воздействуют различные экстремальные факторы, одним из которых является атомарный кислород [1, 2]. Набегающий поток атомарного кислорода вызывает эрозию и окисление поверхности полимеров изза разрыва химических связей и образования различных летучих соединений, что приводит к быстрой деградации полимерного покрытия и сокращению сроков эксплуатации космических аппаратов.

Ароматические полиимиды (ПИ) – полимеры, перспективные для получения внешних защитных покрытий деталей конструкций космических аппаратов [3–5]. На сегодняшний день существует несколько научных направлений повышения стойкости полиимидов к воздействию атомарного кислорода: введение кремнийорганических фрагментов в состав полимерной цепи (полиэдрические олигомерные силсеквиоксаны [5–7], сверхразветвленные полисилоксаны [8]), нанесение или формирование на поверхности полимера защитного неорганического слоя [9], введение неорганических наноразмерных частиц [10] и т.д. Защитный механизм кремнийорганических групп, входящих в состав цепи полимера, или частиц SiO<sub>2</sub> в полиимиде основан на формировании внешнего неорганического слоя под действием атомарного кислорода, который препятствует дальнейшему эрозионному износу полимера и затрудняет проникновение атомарного кислорода во внутренние слои покрытия [8].

Из-за плохой растворимости ароматических полиимидов изготовление защитных покрытий на их основе осуществляют в две стадии [11]. Сначала получают смесь полиамидокислота/наполнитель, а затем проводят имилизацию полиамидокислоты при повышенных температурах. Применение органорастворимых полиимидов значительно упрощает процедуру получения композиционных покрытий на их основе. Один из вариантов улучшения их растворимости — введение в структуру полимеров кардовых группировок совместно с гибкими "мостиковыми" фрагментами, такими как -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -O-, -CH<sub>2</sub>- и др. Это способствует формированию менее плотной упаковки макромолекул и, как следствие, растворимости полиимидов в органических растворителях, сохраняя при этом их высокую стабильность к воздействию повышенных температур [12].

Ранее было показано, что при использовании разветвленных высокореакционноспособных металлоалкоксисилоксанов в качестве прекурсоров дисперсной фазы органорастворимого полиимида на основе 4,4'-(9-флуоренилиден)дианилина и 3,3',4,4'-дифенилоксид тетракарбоновой кислоты были получены нанокомпозитные пленки с существенно большей стойкостью к эрозионному износу при воздействии атомарного кислорода по сравнению с исходным полимером [13, 14]. Гибридные наночастицы, содержащие в своей структуре связанные между собой блоки (-M–O–Si–) и (-Si–O–Si–), формируются в полимере в результате прохождения реакции гидролитической поликонденсации (наполнение *in situ*) [13].

Цель настоящей работы — исследование влияния химической структуры органорастворимых полиимидов на морфологию, свойства и стойкость нанокомпозитов на их основе к воздействию атомарного кислорода.

### ИССЛЕДУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В качестве объектов использовали полиимид на основе 4,4'-(9-флуоренилиден)дианилина и 3,3',4,4'-дифенилоксид тетракарбоновой кислоты (далее ПИ-1) и сополимер на основе 4,4'-(9-флуоренилиден)дианилина, 3,3',4,4'-дифенилоксид тетракарбоновой кислоты и гексаметилендиамина (ПИ-2). Синтез полимеров проводили по известной методике [15]. Структурные формулы полимеров приведены на рис. 1а, 1б.

В качестве прекурсоров дисперсной фазы композитов применяли металлоалкоксисилоксаны с различным типом центрального атома и заместителем при атоме кремния, а именно: трис-(3-аминопропилдиэтоксисилокси)хром (Сг-силоксан), трис-(метилдиэтоксисилокси)галий (Ga-силоксан) и тетракис-(метилдиэтоксисилокси)титан (Тісилоксан). Их синтез проводили по методике, описанной в [16]. Структурные формулы прекурсоров приведены на рис. 1в–1д.

Пленки исходных и наполненных полимеров получали по описанной ранее методике [13, 14]. Концентрация прекурсора составляла 14 мас. %.

### МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

Температуру стеклования образцов определяли методом термомеханического анализа, используя прибор ТМА Q400 (ТА Instruments, Нью-Касл, США), в диапазоне температур от 15 до 700°С. Скорость нагрева составляла 5°С/мин, статическая нагрузка 1 Н.

Морфологию образцов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа LEO912 AB Omega (Karl Zeiss, Германия). Тонкие срезы образца толщиной не более 100 нм получали с помощью ультрамикротома Rechert Jung с алмазным ножом.

Анализ поверхности пленок осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа JCM-6000PLUS (JEOL, Japan) с предварительным напылением на поверхность электропроводящего покрытия.

### Методика облучения атомарным кислородом

Использовали образцы пленок размером  $20 \times 20$  мм. Предварительно проводили дегазацию образцов, выдерживая их в течение 24 ч при температуре  $20^{\circ}$ С в вакууме  $10^{-4}$  Па. Испытания проводили по методике [13], используя установку плазменного ускорителя, имитирующего условия низкой околоземной орбиты [17, 18]. Для определения интенсивности воздействия атомарного кислорода применяли метод эффективного флуенса [19]. Эталоном служил полиимид марки Карton H (DuPont):

$$F = \Delta m_{\rm K} / S \rho_{\rm K} E_{\rm K}.$$
 (1)

Здесь  $F - \phi$ луенс (О атом/см<sup>2</sup>),  $\Delta m_{\rm K}/S -$  удельная потеря массы образца Kapton H (г/см<sup>2</sup>),  $\rho_{\rm K}$  – плотность образца-эталона (г/см<sup>3</sup>),  $E_{\rm K}$  – его ко-эффициент эрозии, равный 3 × 10<sup>-24</sup> см<sup>3</sup>/атом О.







Рис. 1. Структурные формулы ПИ-1 (а), ПИ-2 (б), Сг-силоксана (в), Ga-силоксана (г) и Тi-силоксана (д).

В соответствии с этим коэффициент эрозии исследуемых образцов:

$$E_{v} = \Delta m / S \rho F. \tag{2}$$

Измерение массы облученных образцов проводили вне вакуумной камеры на аналитических микровесах HR-202i с точностью до 5 мкг. По изменению массы образцов с учетом облученной площади вычисляли удельные потери массы.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные пленки наполненных *in situ* ПИ-1 и ПИ-2 являются нанокомпозитами. Размеры образовавшихся в полимере частиц находятся в нанометровом диапазоне. На рис. 2 приведены ПЭМ-снимки исследованных образцов. Видно, что размер и форма частиц наполнителя зависят от типа прекурсора и от химической структуры матричного полимера. При использовании Ті-силоксана в ПИ-1 формируются частицы в виде чешуек (флексов), длина которых изменяется от 30 до 50 нм, а ширина – от 10 до 16 нм. Введение этого же прекурсора в ПИ-2 приводит к образованию частиц неправильной формы преимущественно в виде вытянутых капель, длина которых находится в интервале от 10 до 15 нм. Если в пленках нанокомпозита ПИ-1-Ga-силоксан частицы имеют форму коротких изогнутых волокон длиной 18 ±  $\pm$  7 нм, ширина которых не превышает 3 нм, то в случае ПИ-2-Gа-силоксан образуются частицы по форме близкие к сферам с диаметром  $5 \pm 3$  нм.



**Рис. 2.** ПЭМ-снимки образцов на основе ПИ-1 (а, в, д) и ПИ-2 (б, г) с использованием в качестве прекурсора Ті-силоксана (а, б), Ga-силоксана (в, г) и Cr-силоксана (д).

На рис. 2 приведен также снимок пленки ПИ-1– Сг-силоксан. В этом случае размер частиц меньше по сравнению с другими образцами и изменяется в интервале от 1 до 3 нм. Таким образом, геометрические размеры частиц наполнителя, образованные в матрице ПИ-2, меньше, чем в ПИ-1.

В работе [20] отмечено, что различия в форме наночастиц в наполненных *in situ* полимерных пленках обусловлены несколькими факторами. Один из них – природа центрального атома металла прекурсора, которая оказывает влияние на кинетику его гидролитической поликонденсации и скорость роста частиц дисперсной фазы. Другим фактором является способность матричного полимера препятствовать росту и агрегации наночастиц. Степень влияния второго фактора зависит от уровня совместимости матрицы с поверхностью наноразмерного наполнителя. Очевидно, что ПИ-2, в химическую структуру которого входит алифатическая группа, лучше совместим с поверхностью наночастиц, содержащих в своем составе метильные группы [21]. Возможно, это обстоятельство является причиной формирования частиц меньшего размера в ПИ-2, чем в ПИ-1, при использовании одного типа прекурсора.

В табл. 1 приведены температуры стеклования (*T*<sub>c</sub>) исходных полимеров и нанокомпозитов на их основе. Повышение температуры стеклования на 5-6°С было отмечено для образцов ПИ-1-Gасилоксан и ПИ-1-Ті-силоксан. В отличие от них значение  $T_{c}$  ПИ-1–Сг-силоксан меньше на 10°С по сравнению с исходным полимером. Заметим, что в химическую структуру Cr-силоксана входит (-(CH<sub>2</sub>)-NH<sub>2</sub>)-группа. Согласно работе [22], при повышенных температурах аминная группа прекурсора вступает в химическую реакцию с имидной группой матричного полимера с раскрытием имидного цикла в части мономерных звеньев полимера. Это приводит к снижению жесткости цепи и, как следствие, к понижению температуры стеклования полиимида. Возможно, наблюдаемое уменьшение температуры стеклования пленки ПИ-1-Сг-силоксан обусловлено протеканием именно такой реакции. Следует отметить, что температура стеклования композита ПИ-2-Сгсилоксан, в отличие от ПИ-1-Сг-силоксан, не изменяется. Максимальное повышение температуры стеклования образцов на основе ПИ-2 обнаружено для ПИ-2-Gа-силоксан и составляет 3°С (табл. 1).

Образец	Концентрация прекурсора, %	Концентрация наполнителя, %	Температура стеклования, °С
ПИ-1	_	_	381
ПИ-1-Сг-силоксан	14	9.9	371
ПИ-1-Gа-силоксан	14	9.1	386
ПИ-1-Ті-силоксан	14	8.7	387
ПИ-2	—	—	248
ПИ-2-Сг-силоксан	14	9.9	247
ПИ-2-Gа-силоксан	14	9.1	251
ПИ-2–Ті-силоксан	14	8.7	246

Таблица 1. Свойства нанокомпозитов на основе ПИ-1 и ПИ-2

Таким образом, влияние химической структуры матричного полимера при условии использования одного и того же прекурсора дисперсной фазы нанокомпозита в большей мере обнаружено в изменении формы и размеров образующихся в полимере наночастиц. В работе [20] было высказано предположение, что причиной повышения температуры стеклования нанокомпозитов ( $\Delta T_{a}$ ) является иммобилизация части матричного полимера, контактирующего с частицами дисперсной фазы. Как следствие, это приводит к уменьшению сегментальной подвижности макромолекулярных цепей полимера и к повышению температуры стеклования наполненных полимерных пленок. Согласно полученным в настоящей работе результатам, эффект иммобилизации матричного полимера в меньшей степени свойствен образцам на основе полимера с более низкой температурой стеклования.

На рис. За приведены зависимости удельной потери массы  $\Delta m/S$  пленок Kapton H (эталонный образец) и исходных органорастворимых полиимидов от флуенса атомарного кислорода *F*. Как можно заметить, все зависимости линейны. ПИ-1 характеризуется большей стойкостью к воздействию атомарного кислорода, чем эталонный образец, а ПИ-2, наоборот, меньшей. Полученный результат является довольно предсказуемым. Согласно подходу, предложенному в [1], для сравнительной оценки стойкости разных карбоцепных полимеров можно использовать расчетное значение коэффициента ү, определяемого из соотношения  $\gamma = N_T / (N_C - N_O)$ , где  $N_T$  – общее число атомов в повторяющемся звене полимера, Лс и  $N_{\rm O}$  – число атомов углерода (C) и кислорода (O) соответственно. Для ПИ-1 у = 1.94, а для ПИ-2 γ = 2.18. Следовательно, можно ожидать, что ПИ-2 будет менее стоек к воздействию атомарного кислорода, чем ПИ-1, что и подтверждено экспериментально.

*In situ* наполнение полимеров приводит к резкому уменьшению эрозии образцов под воздействием атомарного кислорода (рис. 36). Значения  $\Delta m/S$  для композита ПИ-2–Сг-силоксана при флуенсе атомарного кислорода 5.6 × 10<sup>20</sup> атом/см<sup>2</sup> в семь раз меньше, чем для исходного ПИ-2. На рис. Зв приведены зависимости относительных коэффициентов эрозии нанокомпозитов от



**Рис. 3.** Зависимость потери массы образцов исходных полимеров (а): ПИ-2 (1), полиимид марки Карton H (2), ПИ-1 (3); и нанокомпозитов на их основе (б), а также зависимости их относительного коэффициента эрозии (в). Состав композиций: ПИ-1–Сг-силоксан (1), ПИ-2–Сг-силоксан (1'), ПИ-1-Gа-силоксан (2), ПИ-2–Gа-силоксан (2'), ПИ-1–Ті-силоксан (3), ПИ-2-Ті-силоксан (3').

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 8 2022



**Рис. 4.** РЭМ-снимки поверхности облученных атомарным кислородом образцов нанокомпозитов состава  $\Pi H$ -1–Ti-силоксан (а),  $\Pi H$ -2–Ti-силоксан (б),  $\Pi H$ -1–Ga-силоксан (в),  $\Pi H$ -2–Ga-силоксан (г). Величина флуенса  $13.4 \times 10^{20}$  атом/см<sup>2</sup>.

флуенса атомарного кислорода, рассчитанных из соотношения  $E_{\text{отн}} = E_{\text{к}}/E_{\text{п}}$ , где  $E_{\text{к}}$  и  $E_{\text{п}}$  – коэффициенты эрозии наполненного и ненаполненного полимера соответственно. Для ненаполненных полимеров значения  $E_{\text{п}}$  не изменяются при повышении флуенса атомарного кислорода и равны 2.4 × 10<sup>-24</sup> см<sup>3</sup>/атом для ПИ-1 и 3.6 × 10<sup>-24</sup> см<sup>3</sup>/атом для ПИ-2. Наполнение полимеров частицами на основе металлоалкоксисилоксанов позволяет уменьшить их коэффициенты эрозии. Так, использование Ті-силоксана для получения нано-композита на основе ПИ-2 приводит к снижению  $E_{\text{отн}}$  на 89%.

Анализ представленных экспериментальных зависимостей показывает, что стойкость к воздействию атомарного кислорода определяется типом использованного прекурсора. Химическая

структура матричного полимера мало влияет на эту характеристику образцов. Так, зависимости  $\Delta m/S$  и  $E_{\text{отн}}$  от флуенса для ПИ-1–Сг-силоксан практически совпадают с соответствующими кривыми для ПИ-2–Сг-силоксан. То же наблюдается и в случае зависимостей для композиций ПИ-1-Ті-силоксан и ПИ-2-Ті-силоксан. Исключение составляет ПИ-2-Ga-силоксан. Зависимость удельной потери массы от флуенса для этого образца линейна (рис. 3б), что более свойственно ненаполненным полиимидам (рис. 3а). Как следствие, с ростом F значение  $E_{\text{отн}}$  для него остается постоянным. Сравнивая зависимости  $\Delta m/S$  и  $E_{\text{отн}}$ от флуенса атомарного кислорода для ПИ-1-Gасилоксан и ПИ-2-Ga-силоксан, можно заметить, что при  $F < 9 \times 10^{20}$  атом/см<sup>2</sup> упомянутые зависимости для ПИ-2-Ga-силоксан проходят ниже, чем для ПИ-1–Gа-силоксан. При дальнейшем повышении флуенса наблюдается обратная ситуация. Для объяснения необычного поведения наполненных пленок на основе ПИ-2 и Ga-силоксана при воздействии атомарным кислородом требуются дальнейшие исследования.

Согласно результатам, приведенным на рис. 36, эрозионная стойкость нанокомпозитов, полученных при использовании Ті-силоксана выше, чем при использовании Сг- или Ga-силоксанов. В работе [13] было показано, что защитная функция наночастиц зависит от количества Si–O–Si-блоков в их структуре, которое предопределено валентностью центрального атома металла прекурсора, а именно, полиимид с частицами на основе металлоалкоксилоксанов с четырехвалентным центральным атомом металла менее подвержен эрозии под воздействием атомарного кислорода, чем на основе трехвалентного. Результаты настоящей работы согласуются с полученными ранее [13].

На рис. 4 приведены типичные РЭМ-снимки исследуемых образцов после воздействия атомарным кислородом. Поверхности облученных пленок приобрели структуру "коврового покрытия". Их сравнительный анализ показывает, что, не смотря на близкие значения  $E_{\text{отн}}$  (ПИ-1 или ПИ-2—Ті-силоксан, ПИ-1 или ПИ-2—Gа-силоксан), образованная под воздействием атомарного кислорода поверхность образцов на основе ПИ-2 менее повреждена.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химическая структура полиимида предопределяет форму и размеры дисперсной фазы нанокомпозита на его основе при использовании одного и того же металлоалкоксисилоксаного прекурсора. Наполнение *in situ* органорастворимого полиимида наночастицами на основе металлоалкоксисилоксанов позволяет снизить (не более чем на 89%) относительный коэффициент эрозии. Способность полиимидных нанокомпозитов противостоять эрозионному воздействию набегающей кислородной плазмы обусловлена в большей мере наночастицами дисперсной фазы. Вклад химической структуры матрицы как одного из факторов защиты поверхности материала от воздействия атомарного кислорода незначителен. Нанокомпозиты на основе органорастворимых полиимидов и металлоалкоксисилоксанов являются перспективными вешествами для создания покрытий, устойчивых к воздействию атомарного кислорода.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН. Анализ поверхности композитов проведен при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования "Центр исследования полимеров" ИСПМ РАН (FFSM-2021-0004).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Tennyson R.C. // Polym. 1999. V. 11. P. 157. https://doi.org/10.1088/0954-0083/11/1/013
- 2. *Reddy M.R.* // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. P. 281. https://doi.org/10.1007/BF00354389
- 3. *Liaw D.-J., Wang K.-L., Huang Y.-C., Lee K.-R., Lai J.-Y., Ha C.-S.* // Prog. Pol. Sci. 2012. V. 37. P. 907. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.02.005
- Chen J., Ding N., Li Z., Wang W. // Progr. Aerosp. Sci. 2016. V. 83. P. 37. https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2016.02.002
- 5. *Gouzman I., Grossman E., Verker R., Atar N., Bolker A., Eliaz N.* // Appl. Adv. Mater. 2019. 31. № 18. P. 1807738 https://doi.org/10.1002/adma.201807738
- Minton T.K., Wright M.E., Tomczak S.J., Marquez S.A., Shen L.H., Brunsvold A.L., Cooper R., Zhang J.M., Vij V., Guenthner A.J., Petteys B.J. // ACS Appl. Mater. Interf. 2012. V. 4. № 2. P. 492 https://doi.org/10.1021/am201509n
- Qian M., Murray V.J., Wei W., Marshall B.C., Minton T.K. // ACS Appl. Mater. Interf. 2016. V. 8. № 49. P. 33982. https://doi.org/10.1021/acsami.6b10612
- Lei X.F., Chen Y., Zhang H.P., Li X.J., Yao P., Zhang Q.Y. // ACS Appl. Mater. Interf. 2013. V. 5. № 20. P. 10207. https://doi.org/10.1021/am402957s
- 9. Wang X., Li Y., Qian Y., Qi H., Li J., Sun J. // Adv. Mater. 2018. V. 30. № 36. P. 1803854. https://doi.org/10.1002/adma.201803854
- Son G., Kim C.G. // J. Compos. Mater. 2015. V. 49. № 19. P. 2297. https://doi.org/10.1177/0021998314545189
- 11. *Ragosta G., Musto P. //* Express Polym. Lett. 2009. V. 3. P. 413.

https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.51

- Kazama S., Teramoto T., Haraya K. // J. Membr. Sci. 2002. V. 207. № 1. P. 91. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00112-6
- Andropova U.S., Serenko O.A., Tebeneva N.A., Tarasenkov A.N., Buzin M.I., Afanasyev E.S., Sapozhnikov D.A., Bukalov S.S., Leites L.A., Aysin R.R., Polezhaev A.V., Naumkin A.V., Novikov L.S., Chernik V.N., Voronina E.N., Muzafarov A.M. // Polym. Test. 2020. V. 84. P. 106404. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106404
- Serenko O.A., Andropova U.S., Tebeneva N.A., Buzin M.I., Afanasyev E.S., Tarasenkov A.N., Bukalov S.S., Leites L.A., Aysin R.R., Novikov L.S., Chernik V.N., Voronina E.N., Muzafarov A.M. // Materials. 2020. V. 13. P. 3204.

https://doi.org/10.3390/ma13143204

 Vinogradova S.V., Vasnev V.A., Vygodskii Ya.S. // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. P. 249. https://doi.org/10.1070/RC1996v065n03ABEH000209

- Tebeneva N.A., Meshkov I.B., Tarasenkov A.N., Polshchikova N.V., Kalinina A.A., Buzin M.I., Serenko O.A., Zubavichus Y.V., Katsoulis D.E., Muzafarov A.M. // J. Organomet. Chem. 2018. V. 868. P. 112. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.04.011
- 17. Iskanderova Z., Kleiman J., Issoupov V., Protection of Materials and Structures from Space Environment / Ed. by J. Kleiman et al., Astrophysics and Space Science Proceedings, 2013. V. 32. № XVIII. P. 115.
- 18. *Chernik V.N.*, Atomic oxygen simulation by plasmadynamic accelerator with charge exchange // Proceedings of the 7th International Symposium on Materials in the Space Environment. 1997. P. 237.
- ASTM E. 2089-00 Standard Practices for Ground Laboratory Atomic Oxygen Interaction Evaluation of Ma-

terials for Space Applications // Annual Book of ASTM Standards, 2000.

- Andropova U.S., Tebeneva N.A., Serenko O.A., Tarasenkov A.N., Buzin M.I., Shaposhnikova V.V., Muzafarov A.M. // Mater. Des. 2018. V. 160. № 15. P. 1052. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.10.033
- 21. *Askadskii A.A.* Computational Materials Science of Polymers. Cambridge International Science Publishing, Cambridge, 2003.
- 22. Chen X.Y., Rodrigue D., Kaliaguine S. // Sep. Purif. Technol. 2012. V. 86. P. 221. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.11.008

## Structure and Properties of Nanocomposites Based on Polyimides with Different Chemical Structure and Metalloalcoxysiloxanes

U. S. Andropova<sup>1, 2, \*</sup>, O. A. Serenko<sup>1</sup>, E. S. Afanasyev<sup>1</sup>, D. A. Sapozhnikov<sup>1</sup>, V. N. Chernik<sup>3</sup>, L. S. Novikov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Organoelement Compounds Russian Academy of Science, Moscow, 119991 Russian <sup>2</sup>Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials Russian Academy of Sciences, Moscow, 117393 Russian <sup>3</sup>Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119234 Russian \*e-mail: andropova@ispm.ru

The morphology and properties of nanocomposites based on organically soluble polyimides of different chemical structures have been studied. Metalloalcoxysiloxanes, which differ in the type of the central metal atom and the substituent at the silicon atom, were used as precursors of the dispersed phase, namely, tris-(3aminopropyldiethoxysiloxy)chromium, tris-(methyldiethoxysiloxy)gallium, and tetrakis-(methyldiethoxysiloxy)titanium. It is shown that the effect of the chemical structure of the matrix polymer, provided that the same precursor of the dispersed phase of the nanocomposite is used, manifests itself in a change in the shape and size of the nanoparticles formed in the polymer. Filled polyimide films are characterized by high resistance to atomic oxygen. The values of the erosion coefficients of nanocomposites based on them when using tetrakis-(methyldiethoxysiloxy)titanium are 89% lower compared to unfilled polyimides. The ability of filled polymer films to withstand the erosive action of an incoming oxygen plasma is due to a greater extent to nanoparticles of the dispersed phase. The protective function of nanoparticles increases with an increase in the number of Si–O–Si blocks in their structure, which, in turn, is determined by the valence of the central atom of the precursor metal, namely, polyimides with particles based on tetrakis-(methyldiethoxysiloxy)titanium are less susceptible to erosion under the influence of atomic oxygen than in the case of nanocomposites, the dispersed phase of which is formed on the basis of tris-(3-aminopropyldiethoxysiloxy)chromium, tris-(methyldiethoxysiloxy)gallium. The chemical structure of the matrix polymer has little effect on the values of the erosion coefficients of filled polyimide films.

**Keywords:** organic soluble polyimide, metalloalcoxysiloxanes, nanocomposites, atomic oxygen, erosion of nanocomposites, surface morphology.