

УДК 541.64:536.4:546.655

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА ЦЕРИЯ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ

© 2020 г. И. В. Гофман^{1,*}, А. Л. Николаева¹, И. В. Абалов¹, Е. М. Иванькова¹, И. В. Кунцман¹, М. Я. Гойхман^{1,2}, А. В. Якиманский^{1,2}, Т. О. Козлова³, А. Е. Баранчиков³, В. К. Иванов³

¹ Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26, Россия

³ Институт общей и неорганической химии Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 31, Россия

*e-mail: gofman@imc.macro.ru

Поступила в редакцию 10.03.2020 г.

После доработки 25.04.2020 г.

Принята к публикации 20.05.2020 г.

Исследованы особенности влияния наноразмерного оксида церия как активного наполнителя на механические свойства и показатели термо- и теплостойкости пленок термостойких ароматических полиимидов различной химической структуры. Показано, что в зависимости от структуры полиимида введение в пленку наночастиц оксида церия может приводить как к заметному повышению, так и к существенному снижению термостойкости материала в процессе термоокислительной деградации. Установлено, что термостойкость пленок значительно возрастает, когда матричным полимером являются полиимиды, содержащие сульфоновые группы в элементарных звеньях. Введение наночастиц оксида церия в такие полиимиды приводит к росту термостойкости пленок в воздушной атмосфере на 20–40 град. При этом в инертной среде показатели термостойкости для пленок матричных полимеров и пленок нанокompозитов различаются незначительно. Для всех исследованных полиимидов введение оксида церия не вызывает заметного изменения температуры стеклования, но в ряде случаев приводит к ограничению податливости пленок в расстеклованном состоянии.

DOI: 10.31857/S2308114720020065

ВВЕДЕНИЕ

За последние одно-два десятилетия исследования процессов формирования полимер-неорганических нанокompозитов и разнообразных характеристик таких материалов стали, без сомнения, наиболее динамично развивающейся областью полимерного материаловедения [1–8]. За это время по данному направлению в научной периодике опубликованы десятки тысяч статей.

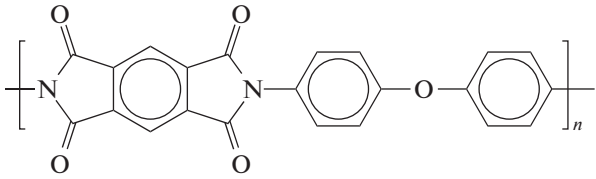
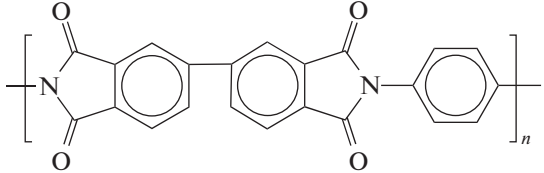
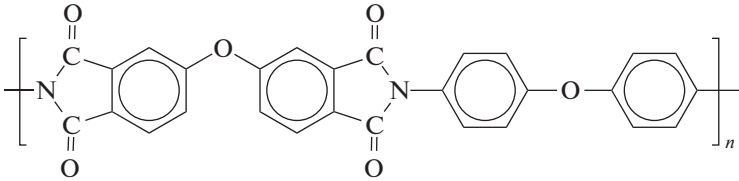
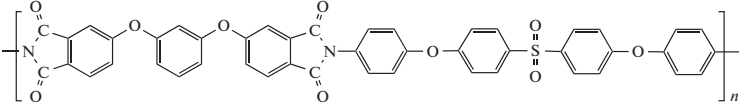
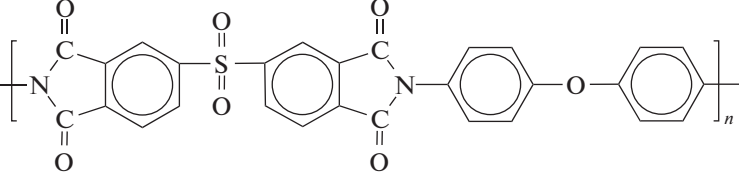
Однако по ряду вопросов, касающихся влияния наноразмерных наполнителей на свойства полимерных материалов, в которые они вводятся, до сих пор в литературе можно найти достаточно разноречивые сведения. Сюда относятся вопросы о характере и масштабах воздействия неорганических наночастиц на термические характеристики материалов на основе полимеров. В одних работах демонстрируется рост термостойкости материала, вызываемый введением наполнителя [9, 10], в других — возможность реализации разнонаправленных тенденций изменения

термостойкости материала при введении в полимер наночастиц [11, 12]. Наконец, в некоторых исследованиях вообще не зафиксировано влияния наноразмерного наполнителя на термостойкость материала [13]. Примерно так же обстоит дело с информацией о температурах физических переходов в нанокompозитах.

Очевидно, такое положение отражает широкое разнообразие механизмов взаимодействия полимерных матриц и наполнителей в композитах, формируемых на основе разных компонентов и в различных условиях. Соответственно в отсутствие единых, общих закономерностей можно говорить лишь о воздействии наночастиц данного типа на данную полимерную матрицу.

Особый интерес представляют сведения о термостойкости нанокompозитных материалов на основе ароматических полиимидов — полимеров с предельно высокими значениями термических характеристик. В настоящей работе исследована термостойкость и определены температуры стек-

Таблица 1. Термостойкость пленок ПИ и композитов с оксидом церия на их основе

Образец, №	Полиимид	Строение элементарного звена	$\tau_5, ^\circ\text{C}$		$\tau_{10}, ^\circ\text{C}$	
			П	К	П	К
1	ПМ-ДАДФЭ		532	489	557	514
2	ДФ-ПФ		541	524	567	549
3	ДФО-ДАДФЭ		513	482	535	498
4	Р-СОД		473	498	501	524
5	ДФСО-ДАДФЭ		409	443	446	486

Примечание. П – полимер, К – композит. Здесь и в табл. 2 концентрация CeO_2 во всех композитах составляет 3 мас. %.

лования пленочных композитов с полиимидными матрицами различной структуры, в которые введены частицы оксида церия нанометрового размера. Свойства таких систем пока весьма слабо изучены, хотя оксид церия как наноразмерный наполнитель обладает рядом интересных свойств, например способность экранировать электромагнитное излучение в широком спектральном диапазоне, каталитическая активность, проявляемая в реакциях органических соединений, возможность модифицировать акустические свойства матрицы [14–17]. В работе также исследовано влияние наночастиц оксида церия на механические характеристики материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

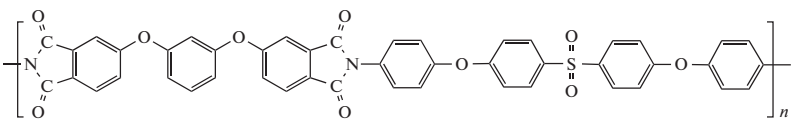
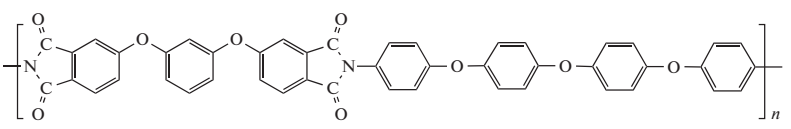
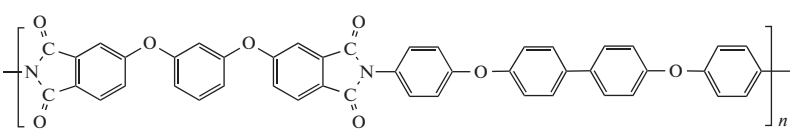
Матричными полимерами служили ароматические ПИ, структура элементарных звеньев которых представлена в табл. 1 и 2.

Пленочные нанокомпозиты приготовлены по растворяющей технологии [18] путем введения наночастиц в растворы полиаминокислот (ПАК) – форполимеров соответствующих ПИ.

Использованные в работе ПАК в виде растворов в N-метилпирролидоне синтезированы в Институте высокомолекулярных соединений РАН. Методики приготовления таких материалов подробно описаны в работах [18, 19]. Наночастицы оксида церия с размером менее 10 нм (рис. 1) синтезированы в Институте общей и неорганической химии РАН по методике [20].

Для приготовления пленок ПИ слои растворов ПАК отливали на стеклянные подложки с помощью щелевой фильеры с регулируемым зазором. Пленки ПАК получали сухой отлитых слоев в воздушной атмосфере при 80°C в течение 4 ч. Форполимерные пленки превращали в полиимидные термическим методом – путем нагревания пленок на подложках до температуры $300-$

Таблица 2. Термостойкость пленок ПИ, близких по химическому составу, и композитов с оксидом церия на их основе

Образец, №	Полиимид	Строение элементарного звена	$\tau_5, ^\circ\text{C}$		$\tau_{10}, ^\circ\text{C}$	
			П	К	П	К
1	Р-СОД		473	498	501	524
2	Р-ООД		456	440	489	470
3	Р-ОдФО		449	424	478	456

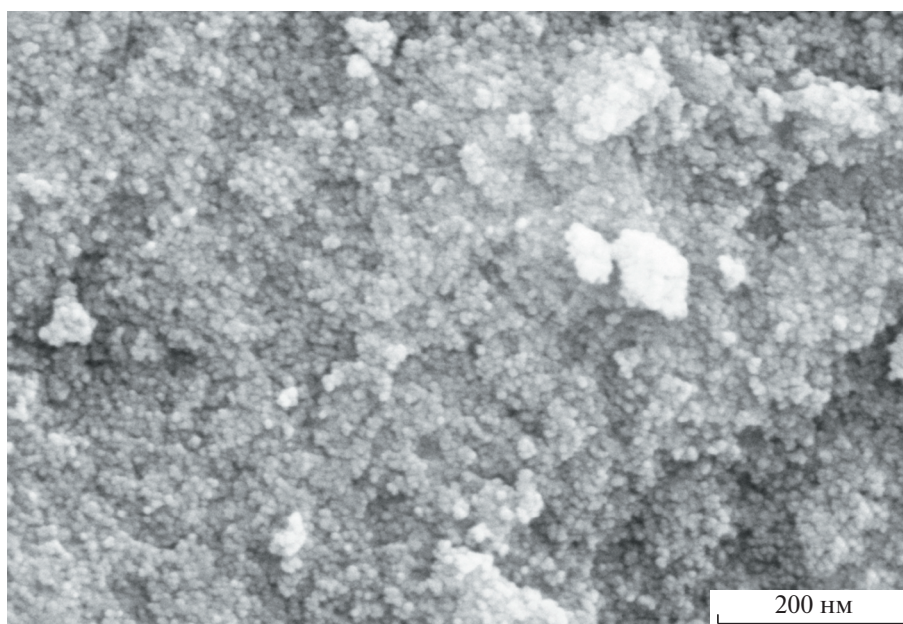
360 $^\circ\text{C}$ (в зависимости от типа ПИ) со скоростью 3 град/мин и последующей выдержки при конечной температуре в течение 30 мин.

Для приготовления композиционных пленок рассчитанные количества однородных дисперсий наночастиц оксида церия в N-метилпирролидоне, полученных с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-1, сливали с растворами ПАК и гомогенизировали смеси с помощью верхнеприводной механической мешалки (1000 об./мин, 24 ч). Из гомогенизированных смесей получали нанокompозитные пленки на основе ПИ по описанной выше методике.

Как было установлено в результате предварительных исследований [21], оптимальное сочетание характеристик нанокompозитных материалов рассматриваемого типа реализуется при концентрации наночастиц оксида церия ~ 3 мас. %. Соответственно композитные пленки с такой концентрацией наполнителя были использованы в большинстве экспериментов, выполненных в данной работе.

Пленки нанокompозитов и контрольные пленки ПИ имели толщину 30 ± 5 мкм.

Механические испытания пленок в режиме одноосного растяжения со скоростью 10 мм/мин

**Рис. 1.** Микрофотография наночастиц оксида церия.

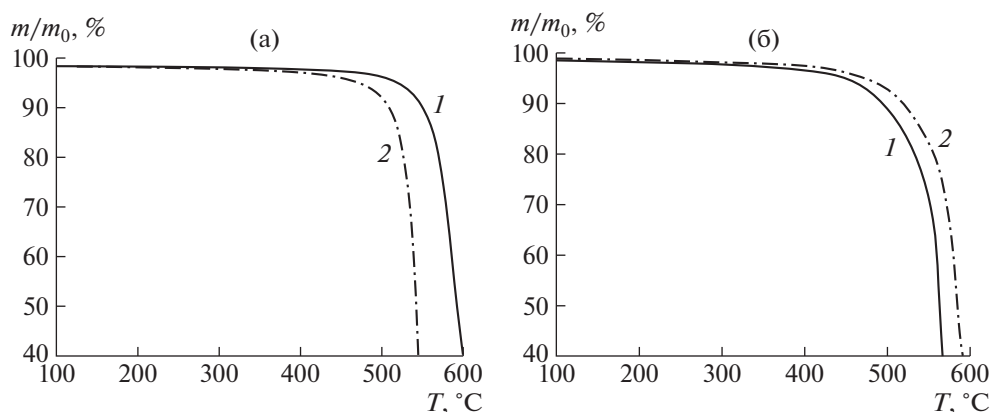


Рис. 2. Кривые ТГА для пленок полиимидов и нанокompозитов на их основе, содержащих по 3 мас. % оксида церия. а: материалы на основе ПМ-ДАДФЭ, б: материалы на основе P-SOD; 1 – пленка полимера, 2 – пленка нанокompозита.

проводили на универсальной установке для механических испытаний “AG-100kNX Plus” (“Shimadzu”, Япония). Образцы имели вид полос постоянной ширины с размерами рабочей части 2×25 мм. В процессе испытаний определяли модуль упругости E , прочность σ_p , предельную деформацию до разрушения ϵ_p и, когда деформации до разрушения материала были достаточно высоки, предел пластичности σ_n . Указанные характеристики получали путем усреднения результатов испытаний семи образцов.

ТГА исследуемых пленок выполняли с помощью установки совмещенного термического анализа DTG-60 (“Shimadzu”, Япония). Образцы массой ~ 5 мг нагревали в открытом корундовом тигле в воздушной атмосфере до 600°C со скоростью 5 град/мин. По полученным кривым изменения массы в процессе нагревания определяли индексы термостойкости материала τ_5 и τ_{10} – температуру, по достижении которой в ходе нагревания масса полимера или композита снижалась соответственно на 5 и 10% в результате процессов термоокислительной деструкции.

Температуру стеклования пленок T_g определяли методом ТМА на анализаторе “ТМА 402 F1 Nuregion” (“NETZSCH”, Германия). В процессе испытания образцы пленок с размерами рабочей части 2×10 мм нагревали в воздушной среде со скоростью 5 град/мин под действием стабилизированного растягивающего усилия 5 кПа.

Электронные микрофотографии наночастиц оксида церия получали с помощью сканирующего электронного микроскопа “SUPRA 55 VP” (“CarlZeiss”, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение результатов ТГА пленок нанокompозитов и матричных ПИ (табл. 1) не выявило

единой, общей для всех исследованных материалов тенденции влияния наноразмерного наполнителя на показатели термостойкости материала. Напротив, для одних ПИ (образцы 1–3 в табл. 1) введение оксида церия привело к выраженному снижению термостойкости материала в окислительной атмосфере – уменьшению показателя τ_{10} на $30\text{--}40^\circ\text{C}$, а для других (образцы 4 и 5) – к росту τ_{10} на $25\text{--}40^\circ\text{C}$ (рис. 2).

Чтобы исключить возможное влияние различий в надмолекулярной структуре материалов на изучаемые процессы, в качестве объектов исследования были выбраны аморфные ПИ. Аморфная структура как матричных полимеров, так и композитов на их основе была подтверждена кривыми тепловых эффектов, регистрируемых в процессе совмещенного термического анализа. Для всех материалов в диапазоне температур до 600°C , т.е. до полной деструкции пленок на этих кривых отсутствовал пик плавления.

Выраженное снижение термостойкости материалов на основе ПИ (образцы 1–3) в результате введения в них оксида церия – достаточно ожидаемый эффект, если учесть данные о его каталитической активности в реакциях окисления и деструкции органических соединений [16, 22, 23]. Гораздо более неожиданным оказалось существенное замедление термоокислительной деструкции, вызванное введением наночастиц оксида церия в остальные два ПИ (образцы 4 и 5).

Логично было предположить, что такие разнонаправленные тенденции в динамике термодеструкции связаны с различиями в структуре ПИ, использованных для формирования композитов. При сравнении химических структур пяти исследованных ПИ можно заметить, что рост термостойкости наблюдается для ПИ, содержащих в элементарных звеньях сульфоновую группу: для полиимида 5, в котором такая группа находится в

Таблица 3. Влияние термообработки при 500°C на механические характеристики пленок ПИ и композитов, содержащих оксид церия

Материал	E , ГПа		σ_n , МПа		σ_p , МПа		ε_p , %	
	I	II	I	II	I	II	I	II
P-СОД	2.98 ± 0.17	1.78 ± 0.09	100 ± 5	–	96 ± 6	48 ± 3	42 ± 3	6.4 ± 0.3
P-СОД + 3 мас. % CeO ₂	3.01 ± 0.16	1.99 ± 0.08	98 ± 4	–	97 ± 7	56 ± 2	13 ± 1	7.3 ± 0.3
ПМ-ДАДФЭ	3.21 ± 0.14	3.62 ± 0.19	108 ± 2	–	128 ± 2	75 ± 5	44 ± 3	5.3 ± 0.4
ПМ-ДАДФЭ + 3 мас. % CeO ₂	3.25 ± 0.12	1.85 ± 0.17	–	–	107 ± 3	32 ± 3	16 ± 1	4.1 ± 0.3

Примечание. I – исходные пленки, II – прогретые пленки.

диаминном компоненте звена, и для полиимида 6, где данная группа присутствует в диангидридном компоненте.

Для проверки предположения об определяющей роли сульфоновой группы в эффекте торможения процессов термодеструкции ПИ были специально синтезированы еще две ПАК – форполимеры полиядерных ПИ (табл. 2), предельно близких по химической структуре к ПИ, содержащему сульфоновую группу в диаминном компоненте: к P-СОД (образец 5 в табл. 1). Единственная разница в структуре трех ПИ, представленных в табл. 2, состоит в том, что во втором из них (P-ООД) сульфоновая группа замещена на атом кислорода, а в третьем (P-ОдФО) вообще отсутствует, здесь соседние *n*-фениленовые ядра соединены простой одинарной связью. На основе этих ПАК были приготовлены пленки ПИ и нанокомпозитов, содержащих 3 мас. % оксида церия. Поскольку полиимид P-ОдФО склонен к формированию частично кристаллической надмолекулярной структуры, пленки на его основе перед исследованиями подвергали дополнительной термообработке для аморфизации [24]. Как видно из сравнения результатов ТГА, для обоих ПИ, не содержащих атомов серы, термостойкость у нанокомпозитов оказалась заметно ниже, чем у матричных полимеров. Этот результат – прямое доказательство определяющей роли сульфоновой группы в росте термостойкости ПИ, вызванном введением оксида церия.

Однако сами по себе результаты ТГА можно лишь с осторожностью рассматривать как прямое доказательство реального замедления (или ускорения) термодеструкции в материале. Действительно, мы судим о кинетике термодеструкции по снижению массы образца в процессе нагревания при ТГА, а оно реализуется лишь тогда, когда газообразные продукты деструкции выходят из объема образца и переходят в газовую фазу. Соответственно кажущееся замедление термодеструкции может наблюдаться, если в составе исследуемого материала имеются какие-либо активные центры или компоненты, способные сорбировать, связывать газообразные продукты деструк-

ции и замедлять таким образом их выход из пленки. Для исследуемых материалов эту роль с определенной долей вероятности могут играть именно наночастицы оксида церия.

Действительно, специфической особенностью оксида церия является склонность к формированию энергетически выгодных поверхностных кислородных вакансий [25]. Она приводит к появлению поверхностных атомов с различной валентностью – Ce⁴⁺ и Ce³⁺, что в свою очередь обеспечивает возможность активного участия поверхностных слоев частиц оксида церия в целом ряде химических взаимодействий и, в частности, определяет повышенную сорбционную способность частиц [22, 26, 27]. Доля активных поверхностных центров в общей массе частиц оксида растет по мере уменьшения характеристических размеров частиц. Так, по данным [28], при уменьшении размеров частиц с 30 до 6 нм (что весьма близко к размерам наночастиц, использованных в работе) доля Ce³⁺ в общем количестве атомов церия в оксидных частицах возрастает с 17 до 29%.

С учетом приведенной выше информации было важно выяснить, действительно ли в исследуемых системах имеет место изменение скорости термодеструкции, вызванное введением в ПИ наночастиц оксида церия. С этой целью пленки двух ПИ: ПМ-ДАДФЭ и P-СОД (табл. 1) и пленки нанокомпозитов на их основе, содержащих 3 мас. % CeO₂, были подвергнуты термическому старению в воздушной среде в течение 20 мин при температуре 500°C. Согласно данным ТГА, такое прогревание приводит к определенному снижению массы пленок (особенно для P-СОД), т.е. к реализации начальных стадий термодеструкции.

Для всех пленок, участвующих в эксперименте, предварительно были определены механические характеристики. Повторные механические испытания пленок были проведены после их термообработки. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Как и следовало ожидать, введение наночастиц оксида церия в ПИ не привело к каким-либо положительным изменениям механических пара-



Рис. 3. Пленки P-СОД (а) и нанокompозита P-СОД+CeO₂ (б) после термообработки при 500°С.

метров пленочных материалов на их основе. Модуль упругости для нанокompозитов практически идентичен таковому для ПИ, а предельная деформация до разрушения существенно (в ~3 раза) ниже. К повышению жесткости материала могло бы привести либо формирование в полимерной матрице жесткого армирующего каркаса из наночастиц (как при введении углеродных нановолокон, нанотрубок, графена), либо реализация сильных взаимодействий полимер–наполнитель (как при введении фуллеренов) [1–7, 29, 30]. Однако для исследуемых нанокompозитов первый из этих эффектов в принципе невозможен (осевое отношение наночастиц ~1). Судя по результатам механических испытаний, какие-либо сильные специфические взаимодействия компонентов сформированных нанокompозитов также отсутствуют.

Гораздо более интересные выводы можно сделать при сравнительном анализе влияния высокотемпературной термообработки на характеристики пленок ПИ и пленок композитов на их основе (табл. 3).

Термообработка монокомпонентных пленок ПМ-ДАДФЭ привела к заметному росту модуля упругости материала с одновременным снижением предельной деформации. Повышение жесткости материала отражает процесс образования в нем межцепных сшивок, появляющихся уже на ранних стадиях деструкции [31–34]. В рассматриваемой области температур процесс сшивания влияет на механические свойства материала явно сильнее, чем снижение молекулярной массы полимера, вызванное деструкцией полимерных цепей.

Для пленок полиимида P-СОД, которые при обработке в том же температурно-временном режиме подвергаются существенно более глубокой

деструкции (рис. 2), прогревание вызывает снижение и модуля, и предельной деформации.

Наиболее важные результаты дает сравнение характеристик прогретой пленки ПИ и прогретой пленки соответствующего нанокompозита. В случае полиимида ПМ-ДАДФЭ модуль упругости и предельная деформация для пленки композита оказались существенно ниже, чем для пленки полиимида. Так, значения E для указанных материалов различаются в 2 раза (табл. 3). Следовательно, введение оксида церия в этот полимер действительно привело к интенсификации деструкционных процессов.

Обратное соотношение характеристик наблюдается для полиимида P-СОД. В таком случае и модуль упругости, и предельная деформация для композитной пленки после прогревания заметно больше, чем для прогретой пленки ПИ.

Таким образом, можно констатировать, что введение оксида церия в данный ПИ, содержащий сульфоновые группы, действительно привело к замедлению термоокислительной деструкции материала. О том же наглядно свидетельствует сравнение фотографий прогретых пленок полимера и композита: полимерная пленка (рис. 3а) явно темнее композитной (рис. 3б).

Следует подчеркнуть, что все описанные выше эффекты существенной вариации термостойкости ПИ, вызванные введением в полимер оксида церия (как рост, так и снижение термостойкости) наблюдаются лишь при нагревании пленок в кислородсодержащей атмосфере, т.е. при протекании термоокислительной деструкции. Проведенные ранее эксперименты показали, что в инертной атмосфере (аргон) показатели термостойкости для каждого из исследованных ПИ и соответствующего

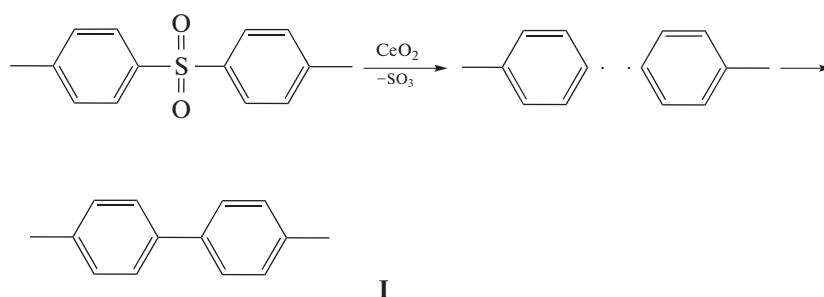
нанокompозита различаются не более, чем на 2–3 градуса [21].

На нынешнем этапе исследований было бы преждевременно делать категорические заключения о причинах и механизмах описанных эффектов. Можно лишь сформулировать определенные гипотезы, способные их объяснить.

Увеличение термостойкости полиимидных материалов, содержащих сульфоновую группу, при введении в них CeO_2 может быть вызвано двумя причинами: реакциями, приводящими к удалению из полимерных цепей слабых в терми-

ческом отношении фрагментов, и образованием дополнительных циклических или сшитых участков макроцепей.

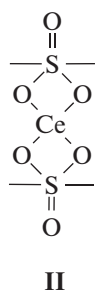
Как известно [35], диоксид церия способствует окислению сернистого ангидрида SO_2 в серный ангидрид SO_3 . Можно было бы предположить, что подобные процессы имеют место и в полимерных цепях, когда происходит окисление сульфоновых развязок до SO_3 , а образовавшиеся соседние радикалы объединяются в дифенильный фрагмент.



Такая трансформация структуры элементарных звеньев должна, в принципе, вызывать изменение термостойкости полимера. Однако в нашем случае речь может идти только об отрицательном эффекте: о снижении термостойкости ПИ в результате протекания этой реакции. Действительно, она приводит к трансформации звеньев Р-СОД (табл. 2, образец 1) в звенья Р-ОдФО (образец 3). Из данных той же таблицы видно, что “исходный” полимер Р-СОД по термостойкости превосходит продукт описанной трансформации – Р-ОдФО.

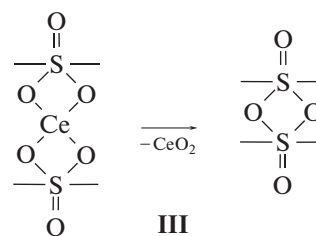
Более реалистично выглядит вторая из приведенных выше гипотез. Известно, что диоксид церия в кислородсодержащих средах способен к взаимодействию с SO_2 с образованием сульфатных и сульфитных структур различного строения [36].

Можно предположить, что подобные структуры могут появляться и в полимерах с сульфоксидными группами. Например, следующая:

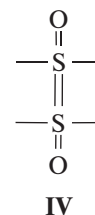


Такие циклические структуры, содержащие церий, могут повышать термостойкость полимера. С другой стороны, при нагревании они могут

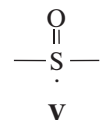
разрушаться, и тогда будет снова образовываться диоксид церия, а соседние цепи окажутся сшитыми по схеме



Сформировавшийся четырехчленный цикл, скорее всего, будет неустойчивым. Он может разрушиться с образованием более стабильного дисульфидного мостика



или новых радикалов



которые также могут принимать участие в появлении трехмерных структур, обладающих повышенной термостойкостью.

Таблица 4. Температура стеклования пленок ПМ-ДАДФЭ, Р-СОД и нанокомпозитов на их основе с разной концентрацией CeO_2

ПИ	Концентрация CeO_2 , мас. %	T_g , °C
ПМ-ДАДФЭ	0	372
	1	369
	3	365
	5	364
Р-СОД	0	221
	1	219
	3	216
	5	215

Диоксид церия, образующийся на промежуточной стадии рассматриваемого процесса при распаде циклических структур III, будет участвовать в новых актах, приводящих к формированию группировок IV и V.

Чтобы дополнить картину термостимулируемых процессов, протекающих в исследованных материалах, было изучено воздействие наночастиц оксида церия на характеристики процесса расстекловывания пленок. Следует напомнить, что все пленочные материалы, использованные в работе, характеризуются аморфным типом надмолекулярной структуры.

В предварительных экспериментах установлено [21], что нанокомпозитные пленки, содержащие 3 мас. % CeO_2 , по величине T_g почти не отличаются от пленок соответствующих матричных ПИ. В настоящей работе влияние оксида церия на температуру стеклования ПИ исследовано более детально. Для этого по описанной выше методике были приготовлены пленки ПИ, наполненные оксидом церия в различных концентрациях — до 5 мас. %. Отметим, что указанная концентрация наночастиц является, по-видимому, максимальной для изготовления пленок с однородным распределением наполнителя. Из-за сочетания высокой плотности (7.65 г/см^3) и низкой удельной поверхности наночастиц CeO_2 рост их концентрации приводит к тому, что они все более интенсивно оседают на дно слоя нанокомпозитного раствора в процессе сушки отлитых пленок.

Результаты ТМА пленок ПМ-ДАДФЭ и Р-СОД, а также нанокомпозитов на основе этих ПИ с разной концентрацией CeO_2 приведены в табл. 4. Действительно, введение наночастиц не привело к существенным изменениям теплостойкости полиимидных материалов: для ПМ-ДАДФЭ и композитов на его основе $T_g = 368 \pm 3^\circ\text{C}$, а для Р-СОД и соответствующих композитов $T_g = 218 \pm 2^\circ\text{C}$.

При этом для обеих серий пленочных материалов наблюдается весьма слабая, но последовательная тенденция к снижению температуры перехода по мере роста концентрации оксида церия в материале, что свидетельствует о возможном частичном экранировании частицами наполнителя межмолекулярных связей в матричном полимере.

Дополнительную информацию о влиянии наночастиц CeO_2 на характер термостимулируемых процессов в исследуемых материалах можно получить, анализируя вид термомеханических кривых в области температур выше T_g (рис. 4). Он различен для двух групп материалов — Р-СОД и нанокомпозитов на его основе (рис. 4а) и для ПМ-ДАДФЭ и соответствующих нанокомпозитов (рис. 4б), что определяется существенной разницей температур стеклования этих материалов, составляющей $\sim 150^\circ\text{C}$ (табл. 4). Р-СОД и его композиты после расстекловывания переходят при дальнейшем нагревании в вязкотекучее состояние: пленка даже под минимальной нагрузкой интенсивно растягивается вплоть до границ диапазона деформаций, регистрируемых измерительным прибором.

Иной тип поведения характерен для пленок ПМ-ДАДФЭ и композитов на его основе (рис. 4б). Поскольку температура стеклования данного ПИ существенно превышает 350°C , при нагревании образца выше T_g довольно быстро реализуется начальный этап термодеструкции, что, как известно [31–34], сопровождается образованием так называемых “деструкционных” сшивок между макроцепями ПИ. Указанный процесс приводит к постепенному, по мере повышения температуры, ограничению сегментальной подвижности цепей. В результате на термомеханических кривых таких материалов наблюдается постепенное снижение скорости роста деформации $\Delta L/L_0 = f(T)$, а затем, в области выше $450\text{--}470^\circ\text{C}$, регистрируется столь существенное увеличение жесткости материала, что образец начинает сокращаться в условиях действия на него стабилизированной нагрузки.

Описанные эффекты в полной мере наблюдаются при ТМА пленок ПМ-ДАДФЭ и нанокомпозитов на его основе. По мере повышения концентрации CeO_2 в композите наблюдается последовательное увеличение жесткости пленки в области выше T_g и соответственно последовательное снижение интенсивности растормаживания сегментальной подвижности макроцепей в расстеклованном состоянии (рис. 4б). В результате для композитов, содержащих 3–5% наночастиц, наклоны термомеханической кривой dL/dT практически идентичны при температурах ниже и выше T_g . Иными словами, процесс расстекловывания не приводит к сколько-нибудь заметному размягчению материала.

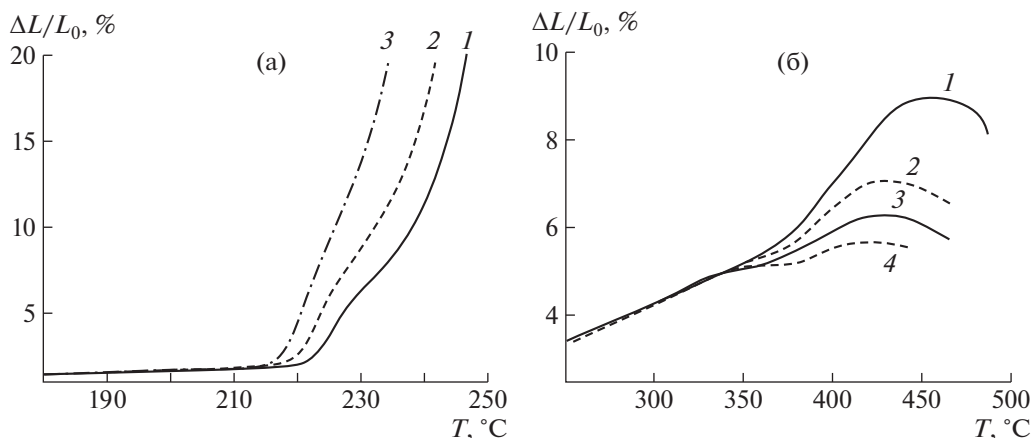


Рис. 4. Термомеханические кривые пленок ПИ и нанокompозитов на их основе. а: пленки Р-СОД (1) и нанокompозитов, содержащих 1 (2) и 5 мас. % CeO_2 (3); б: пленки ПМ-ДАДФЭ (1) и нанокompозитов, содержащих 1 (2), 3 (3) и 5 мас. % CeO_2 (4).

Отмеченные особенности термического поведения композитов на основе ПМ-ДАДФЭ полностью согласуются с информацией, полученной методом ТГА. Действительно, при введении оксида церия в этот полиимид существенно снижается термостойкость материала (табл. 1), причем термостойкость монотонно падает, т.е. термоокислительная деструкция начинается все раньше, по мере роста концентрации наночастиц в композите. При практически неизменной величине T_g пленки нанокompозитов в области выше T_g по мере увеличения содержания наполнителя оказываются все сильнее охвачены процессами образования деструкционных сшивков. Это и приводит к последовательному снижению степени растремативания подвижности полимера, четко зарегистрированному на термомеханических кривых.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение наночастиц оксида церия в качестве активного наполнителя в ароматические полиимиды способствует существенному изменению термостойкости материала в кислородсодержащих средах. Положительный эффект – сдвиг процессов термоокислительной деструкции в область высоких температур на 25–40 градусов наблюдается при введении данного наполнителя в ПИ, содержащие в элементарных звеньях сульфоновые группы. В качестве причин такого сдвига рассматриваются реакции в макроцепях ПИ, протекающие в ходе термоокислительной деструкции с участием поверхности наночастиц. Указанные реакции могут приводить к образованию новых циклических структур и межцепных сшивков.

Формирование нанокompозитов вызывает весьма слабое (в пределах 2–3 градусов) сниже-

ние температуры стеклования изученных пленочных материалов. Для композита на основе ПИ с предельно высокой теплостойкостью (ПМ-ДАДФЭ, температура стеклования выше 350°C) при этом происходит также снижение степени растремативания подвижности макроцепей в области выше температуры стеклования, что отражает интенсификацию процессов термоокислительной деструкции в материале.

Полученные в работе результаты могут быть интересны с практической точки зрения как одна из возможностей оптимизации термических характеристик новых полиимидных материалов.

Авторы выражают благодарность Л.А. Мягковой, А.Л. Диденко и Д.А. Кузнецову (ИВС РАН), синтезировавшим использованные в работе ПАК.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 18-13-00305).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zaman I., Manshoor B., Khalid A., Araby S. // J. Polym. Res. 2014. V. 21. Art. 429.
2. Njuguna J., Pielichowski K., Desai S. // Polym. Adv. Technol. 2008. V. 19. № 8. P. 947.
3. Quaresimin M., Schulte K., Zappalorto M., Chandrasekaran S. // Compos. Sci. Technol. 2016. V. 123. P. 187.
4. Valenkov A.M., Gofman I.V., Nosov K.S., Shapovalov V.M., Yudin V.E. // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. № 5. P. 735.
5. Peponi L., Puglia D., Torre L., Valentini L., Kenny J.M. // Materials Sci. Eng. R. 2014. V. 85. P. 1.
6. Fu S., Sun Z., Huang P., Li Y., Hu N. // Nano Mater. Sci. 2019. V. 1. № 1. P. 2.
7. Ramdani N. Polymer Nanocomposites for Advanced Engineering and Military Applications. Hershey, USA: IGI Global, 2019.

8. *Gerasin V.A., Antipov E.M., Karbushev V.V., Kulichikhin V.G., Karpacheva G.P., Talroze R.V., Kudryavtsev Y.V.* // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82. № 4. P. 303.
9. *Viratyaporn W., Lehman R.L.* // J. Therm. Anal. Calorimetry. 2011. V. 103. P. 267.
10. *Choudhury A., Bhowmick A.K., Ong C., Soddemann M.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2010. V. 10. № 8. P. 5056.
11. *Wang Y., Wang C., Zhang Z., Xiao K.* // Nanomaterials. 2017. V. 7. № 10. P. 320.
12. *Bikiaris D.* // Thermochim. Acta. 2011. V. 523. № 1–2. P. 25.
13. *Gofman I.V., Ivan'kova E.M., Abalov I.V., Smirnova V.E., Popova E.N., Orell O., Vuorinen J., Yudin V.E.* // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 1. P. 87.
14. *Lu Z., Mao C., Meng M., Liu S., Tian Y., Yu L., Sun B., Li C.M.* // J. Colloid Interface Sci. 2014. V. 435. P. 8.
15. *Liu K.Q., Kuang C.X., Zhong M.Q., Shi Y.Q., Chen F.* // Optic. Mater. 2013. V. 35. № 12. P. 2710.
16. *Mullins D.R.* // Surf. Sci. Reports. 2015. V. 70. № 1. P. 42.
17. *Tiefensee F., Becker-Willinger C., Heppel G., Herbeck-Engel P., Jakob A.* // Ultrasonics. 2010. V. 50. № 3. P. 363.
18. *Bessonov M.I., Koton M.M., Kudryavtsev V.V., Laius L.A.* Polyimides – Thermally Stable Polymers. New York: Plenum Publ. Corp., 1987.
19. *Gofman I.V., Abalov I.V., Gladchenko S.V., Afanas'eva N.V.* // Polym. Adv. Technol. 2012. V. 23. № 3. P. 408.
20. *Ivanov V.K., Kopitsa G.P., Baranchikov A.E., Grigor'ev S.V., Runov V.V., Haramus V.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 12. P. 1857.
21. *Nikolaeva A., Gofman I., Yakimansky A., Ivan'kova E., Gullii N., Teplonogova M., Ivanova O., Baranchikov A., Ivanov V.* // Materials Today Communications. 2020. V. 22. Art.100803.
22. *Trovarelli A.* // Catal. Rev. Sci. Eng. 1996. V. 38. № 4. P. 439.
23. *Carltonbird M., Eaimsumang S., Pongstabodee S., Boonyuen S., Smith S.M., Luengnaruemitchai A.* // Chem. Eng. J. 2018. V. 344. P. 545.
24. *Smirnova V.E., Gofman I.V., Ivan'kova E.M., Didenko A.L., Krestinin A.V., Zvereva G.I., Svetlichnyi V.M., Yudin V.E.* // Polymer Science A. 2013. V. 55. № 4. P. 268.
25. *Migani A., Vayssilov G.N., Bromley S.T., Illas F., Neyman K.M.* // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. № 46. P. 10535.
26. *Fenton J.M., Rodgers M.P., Slattery D.K., Huang X., Mittal V.O., Bonville L.J., Kunz H.R.* // ECS Trans. 2009. V. 25. № 1. P. 233.
27. *Trogadas P., Parrondo J., Ramani V.* // Electrochem. Solid State Lett. 2008. V. 11. № 7. P. B113.
28. *Deshpande S., Patil S., Kuchibhatla S.V.N.T., Seal S.* // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. Art. 133113.
29. *Wang X., Jiang Q., Xu W., Cai W., Inoue Y., Zhu Y.* // Carbon. 2013. V. 53. P. 145.
30. Nanomaterials. Handbook / Ed. By Y. Gogotsi. Boca Raton; London; New York: CRC Press, 2017.
31. *Smirnova V.E., Gofman I.V., Maritcheva T.A., Yudin V.E., Eto K., Takeichi T., Kaburagi Y., Hishiyama Y.* // Carbon. 2007. V. 45. P. 839.
32. *Inagaki M., Hishiyama Y., Kaburagi Y.* // Carbon. 1994. V. 32. P. 637.
33. *Svetlichnyi V.M., Kudryavtsev V.V.* // Polymer Science B. 2003. V. 45. № 5–6. P. 140.
34. *Gofman I.V., Balik K., Cerny M., Zaloudkova M., Goidkhan M.Ja., Yudin V.E.* // Cogent Chem. 2015. V. 1. № 1. Art.1076712.
35. *Zhou Z.-X., Wang L.-N., Li Z.-Y., He S.-G., Ma T.-M.* // J. Phys. Chem. A. 2016. V. 120. № 22. P. 3843.
36. *Tumuluri U., Li M., Cook B., Sumpter B.G., Dai S., Wu Z.* // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. № 52. P. 28895.