

*На правах рукописи*

АНДРОПОВА УЛЬЯНА СЕРГЕЕВНА

**НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ И  
МЕТАЛЛОАЛКОКСИСИЛОКСАНОВ: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И  
ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в лаборатории синтеза элементоорганических полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН).

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, заведующая Лабораторией полимерных материалов ФГБУН Института элементоорганических соединений РАН  
**Серенко Ольга Анатольевна**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор, заведующая Лабораторией металлополимеров ФГБУН Института проблем химической физики РАН  
**Джардималиева Гульжиан Искаковна**

доктор физико-математических наук, доцент, главный научный сотрудник, руководитель Лаборатории механики полимеров и композиционных материалов ФГБУН Института высокомолекулярных соединений РАН  
**Юдин Владимир Евгеньевич**

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА), г. Москва**

Защита состоится «\_\_» \_\_2022 года в : на заседании диссертационного совета 24.116.01 (Д 002.085.01) в Институте Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова РАН по адресу: 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН и на сайте института <https://ispm.ru/>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.116.01 (Д 002.085.01)

доктор химических наук

**Борщев О.В.**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Создание фундаментальных принципов получения функциональных материалов с заданными свойствами и востребованных в различных областях промышленности является приоритетной задачей, стоящей как перед полимерным материаловедением, так и химической наукой в целом. Одним из направлений современного материаловедения является разработка и исследование полимерных нанокompозитов. Пристальное внимание к этим новым наполненным системам со стороны исследователей и инженеров вызвано возможностью получить материалы с необычными свойствами, которые не достижимы при введении в полимеры микроразмерных частиц. Один из эффективных способов их получения – золь-гель метод и, в частности, *in situ* наполнение полимеров.

Золь-гель технология – распространенный, динамично развивающийся метод синтеза на основе «мокрой химии», использующийся для получения различных типов материалов высокой чистоты, различной конфигурации, таких как монолиты, наночастицы, тонкие пленки, пены, волокна и т. д. Применение этого метода для получения полимерных нанокompозитов позволяет избежать агрегирования наноразмерных наполнителей в полимерной матрице и необходимости использования специальных приемов, методов и дополнительного оборудования для предотвращения этого негативного фактора, сдерживающего промышленное внедрение инновационных материалов. Разработка высокорезакционных компонентов золь-гель процесса, позволяющих упростить коммерциализацию технологического процесса получения итогового материала, является актуальной задачей.

Металлоалкоксисилоксаны общей структурной формулы  $M[O-Si(R')(OR'')]_2]_n$ , где M – атом металла, R' и R'' – углеводородные заместители, являются новыми, мало изученными многофункциональными агентами золь-гель метода. В настоящее время происходит накопление знаний об этих новых прекурсорах, определяются общие принципы получения гибридных полимерных систем с их использованием и факторы управления морфологией и свойствами органо-неорганических материалов.

**Целью работы** является создание нанокompозиционных защитных покрытий на основе термостойких полимерных матриц и функциональных металлосилоксановых олигомеров, обладающих высокими термическими характеристиками и повышенной стойкостью к окислению, в том числе к потоку кислородной плазмы.

Для достижения поставленной цели были **решены следующие задачи:**

- Синтезированы представительные ряды металлоалкоксисилоксанов, различающихся типом центрального атома металла и химической структурой его кремнийорганических заместителей.
- Определены оптимальные условия получения нанокомпозитов на основе термостойких органорастворимых полимеров (полиариленэфиркетоны, полиимиды) и металлоалкоксисилоксанов.
- Исследовано влияние концентрации, химической структуры металлоалкоксисилоксанов на морфологию дисперсной фазы (размер, форма частиц) нанокомпозитов и их физико-химические свойства.
- Исследовано влияние химической структуры матричных полимеров на процессы формирования дисперсной фазы на основе металлоалкоксисилоксанов и свойства нанокомпозитов.

#### **Научная новизна полученных результатов:**

- Впервые для получения золь-гель методом полимерных нанокомпозитов на основе термостойких полимеров (органорастворимые полиариленэфиркетоны, полиимиды) был использован ряд новых прекурсоров – функциональных металлоалкоксисилоксанов, применение которых позволило исключить введения катализатора и дополнительной влаги в состав реакционной смеси. Установлено, что *in situ* наполнение органорастворимых полиариленэфиркетонов, полиимидов частицами на основе металлоалкоксисилоксанов не ухудшает уникальные термические свойства полимеров, повышает температуру стеклования, сохраняет высокую стабильность к термоокислительной деструкции.
- Методами ИК-, КР-спектроскопии и РФЭС доказано, что наполнители на основе металлоалкоксисилоксанов в полимерной матрице имеют гибридную структуру, содержащую металлоксидные фрагменты в силоксановом остове наполнителя.
- Реакционная активность металлоалкоксисилоксанов в фазообразующих реакциях предопределяет дизайн образующихся частиц дисперсной фазы (сетка, ленточная структура, сферические частицы, агрегаты). При прочих равных условиях к факторам направленного регулирования морфологии нанокомпозитов на основе полиариленэфиркетонов относятся химическая структура заместителя при атоме кремния и тип центрального атома металла металлоалкоксисилоксанового прекурсора.
- Впервые показано, что введение металлоалкоксисилоксанов в полиимиды повышает стойкость нанокомпозиционных материалов на их основе к воздействию потока кислородной плазмы.

**Теоретическая значимость работы.** Выявлены основные закономерности формирования структуры пленочных нанокомпозитов на основе аморфных термостойких полимеров и новых функциональных металлосилоксановых олигомеров. Показано, что, изменяя тип центрального атома прекурсора, тип углеводородного заместителя при атоме кремния в структуре прекурсора, химическую структуру боковых групп макромолекулярной цепи полимера и тип полимера, можно направленно изменять морфологию дисперсной фазы. Для оценки защитного эффекта наноразмерного наполнителя в составе полимерного покрытия предложена новая характеристика - удельный коэффициент эрозии, определяемый как отношение коэффициента эрозии материала к концентрации наполнителя, выраженной в ммоль на 1 г полимера. Его значение позволяет выявить ключевые факторы направленного повышения эрозионной стойкости защитного полимерного покрытия. В первую очередь к ним относится химическая структура кремний-органического обрамления центрального атома металла прекурсора. Природа центрального атома металла прекурсора относится к второстепенным факторам.

**Практическая значимость работы** определяется потенциалом и областью использования новых пленочных нанокомпозитов на основе полиариленэфиркетонов, полиимидов. Доказано, что высокая реакционноспособность металлоалкоксисилоксанов как прекурсоров дисперсной фазы является гарантом одностадийного получения нанокомпозитных пленок без дополнительного использования воды и катализаторов, адаптируемого к различным полимерным матрицам. Показано, что нанокомпозиты на основе органорастовримого полиимида, являются перспективными для создания материалов, покрытий, устойчивых к эрозионному воздействию набегающей потока кислородной плазмы.

**Личный вклад автора.** Автор диссертационной работы осуществлял поиск и анализ научной литературы, выполнял экспериментальные исследования, участвовал в обсуждении полученных результатов, их обобщении и формулировании выводов работы, а также подготовке научных публикаций и докладов по теме исследования. Исследования, описанные в работе, выполнены автором лично или совместно с сотрудниками Лаборатории синтеза элементоорганических соединений ИСПМ РАН, с сотрудниками Лаборатории молекулярной спектроскопии ИНЭОС РАН, с сотрудниками Лаборатории космического материаловедения НИИЯФ имени Д. В. Скобельцына МГУ имени М.В. Ломоносова.

**Методология и методы исследования** заключались в синтезе и применении новых металлоалкоксисилоксановых прекурсоров дисперсной фазы полимерных композитов, получаемых при *in situ* наполнении без

применения катализаторов, влаги. Широкий набор прекурсоров, различающихся типом центрального атома металла и его кремнийорганическим обрамлением, полиариленэфиркетоны и полиимиды различной химической структуры, применение различных физико-химических методов исследования (спектральные, термические, электронная микроскопия, динамометрия) дали возможность проведения систематических исследований для определения взаимосвязи условий получения, химической структурой матрицы и прекурсоров с морфологией и свойствами нанокomпозитов.

#### **На защиту выносятся:**

- Высокая реакционная активность металлоалкоксисилоксанов обуславливает формирование наноразмерной дисперсной фазы в объеме органорастворимых полимеров в условиях естественной влажности, не прибегая к дополнительному введению катализаторов гидролитической поликонденсации прекурсора.
- Совокупность данных о взаимосвязи структуры и свойств нанокomпозитов, полученных на основе металлоалкоксисилоксанов и органорастворимых полимеров.
- Органорастворимые полиимиды, наполненные *in situ* гибридными наночастицами на основе металлоалкоксисилоксанов, – перспективные защитные покрытия, стойкие к воздействию атомарного кислорода.

**Достоверность результатов исследования** подтверждена использованием современных методов исследования, приборов и измерительных средств необходимой точности, воспроизводимостью экспериментальных данных. Основные результаты работы опубликованы в профильных рецензируемых научных журналах.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены на 25-ой Международной конференции "Взаимодействие ионов с поверхностью" «ВИП-2021» (Ярославль, 2021 г.); 12th International Workshop on Silicon-Based Polymers (Kiryu, 2019 г.); 3rd International Symposium of Silsesquioxane-based Functional Materials (Kiryu, 2019 г.); Открытом конкурсе-конференции научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров «ИНЭОС OPEN CUP» (Москва, 2017, 2019 г.); International Conference "Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019" (Москва, 2019 г.); 24th International Conference on Ion-Surface Interactions (ISI-2019) (Москва, 2019 г.); 49-ой Международной Тулиновской конференции «Физика взаимодействия заряженных частиц с кристаллами» (Москва, 2019 г.); «Ломоносовских чтениях - 2019». Секция «Ядерная физика» (Москва, 2019 г.); I Коршаковской Всероссийской с международным участием конференции "Поликонденсационные процессы и полимеры" (Москва, 2019 г.); VI и VII

Бакеевской Всероссийской с международным участием конференции «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты» (Москва, 2016, 2018 г.); XIII и XIV Andrianov Conference «Organosilicon compounds. Synthesis, properties, applications» (Москва, 2015, 2018 г.); X Международной конференции молодых учёных по химии «МЕНДЕЛЕЕВ-2017» и II школе-конференции «Направленный дизайн веществ и материалов с заданными свойствами» (Санкт-Петербург, 2017 г.); 11-м международном симпозиуме «Polycondensation 2016» (Москва, 2016 г.).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликована 21 научная работа, в том числе 7 статей в рецензируемых высокорейтинговых научных журналах, рекомендованных ВАК, и 14 тезисов докладов в сборниках докладов научных конференций.

**Структура работы.** Диссертационная работа имеет общий объем 145 страниц, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и выводов, списка сокращений, списка литературы и списка публикаций по теме диссертационного исследования; содержит 13 таблиц и 35 рисунков. Список литературы содержит 165 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснован выбор темы и объектов диссертационного исследования, сформулирована цель исследования, его актуальность, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

**Глава 1** является литературным обзором, в котором изложены основные сведения о наиболее распространенных прекурсорах дисперсной фазы композиционных материалов, использующиеся для *in situ* наполнения полимеров, проанализированы факторы, влияющие на формирование дисперсной фазы и рассмотрена область применения полимерных композитов. В заключении обзора сформулированы задачи диссертационного исследования и предложены варианты их решения.

В **главе 2** описана экспериментальная часть работы: приведены характеристики исходных полимеров, методики синтеза металлоалкоксисилоксанов, описан способ получения наполненных полимерных пленок, методы их исследования, методика расчета термодинамической совместимости компонентов и методика облучения атомарным кислородом. Использовали аморфные органорастворимые

полиариленэфиркетоны и полиимиды разного химического строения<sup>1</sup>. Их структурные формулы и принятые далее сокращения приведены на Рисунке 1.

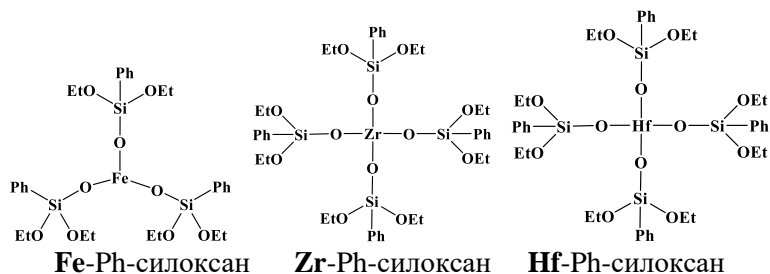
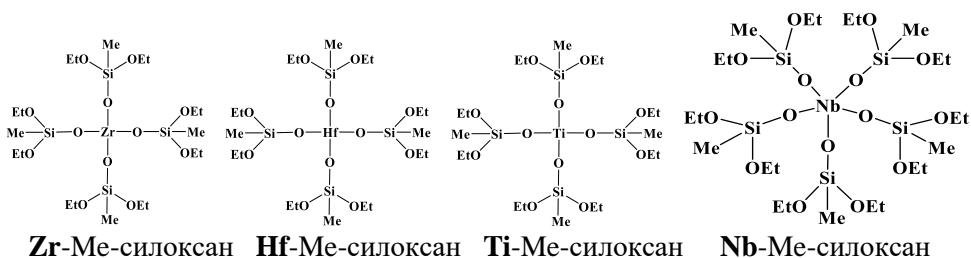
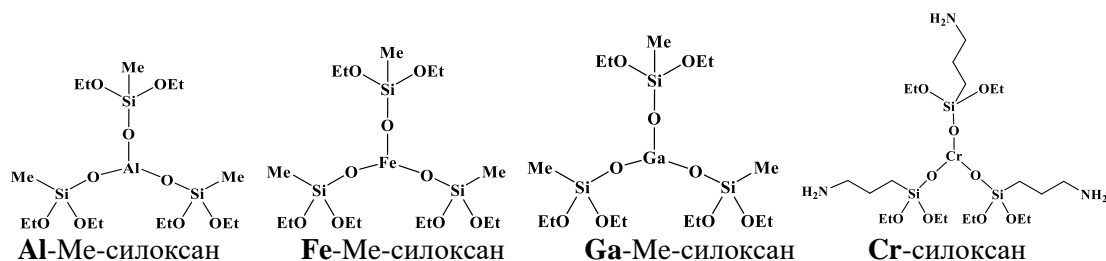
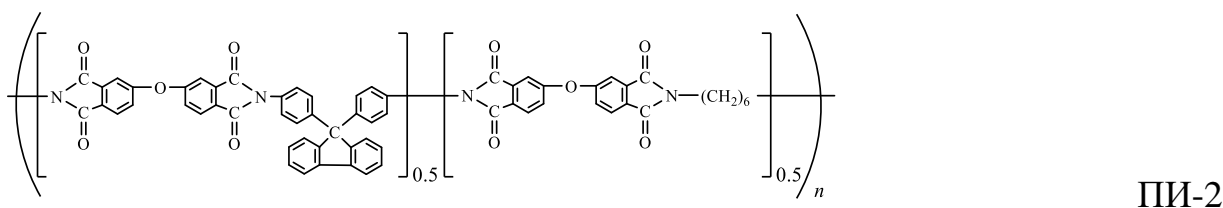
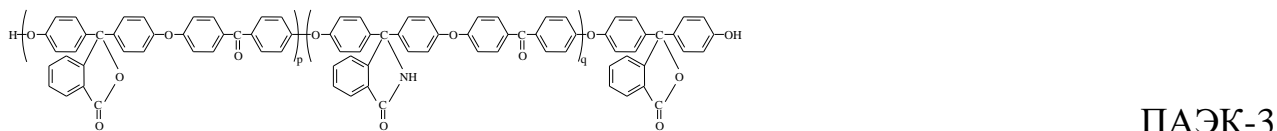
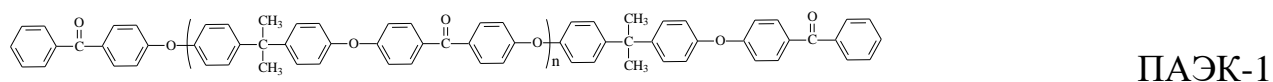


Рисунок 1 - Структурные формулы полиариленэфиркетонов, полиимидов и металлоалкоксилосилоксанов различного строения

<sup>1</sup> Полиариленэфиркетоны были предоставлены лабораторией полиариленэфиркетонов ИНЭОС РАН, полиимиды были предоставлены лабораторией высокомолекулярных соединений ИНЭОС РАН.



Прекурсорами дисперсной фазы в наполненных полимерных пленках служили металлоалкоксисилоксаны, отличающиеся типом металла и количеством силоксановых звеньев, соответствующим его валентности, а также заместителем у атома кремния (Рисунок 1).

В главе 3 представлены результаты исследования. Она состоит из пяти разделов, в которых рассмотрены корреляционные зависимости между реакционной активностью металлоалкоксисилоксанов в фазообразующих реакциях и дизайном (размер и форма) образующихся частиц дисперсной фазы (сетка, ленточная структура, сферические частицы, агрегаты). Приведены результаты исследования прекурсоров, наполненных полимеров ИК-, КР-спектроскопией, просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ), сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС), дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК), термогравиметрическим анализом (ТГА), термомеханическим анализом (ТМА). Показаны преимущества использования металлоалкоксисилоксанов в качестве прекурсоров дисперсной фазы для создания нанокompозитов на основе полиимидов, имеющих высокую степень стойкости к воздействию атомарного кислорода и предложен подход к оценке эффективности разных наноразмерных наполнителей.

### 3.1 Золь-гель процессы металлоалкоксисилоксанов

Схема реакций гидролиза и конденсации металлоалкоксисилоксана с последующим образованием разветвленных сетчатых структур представлена на Рисунке 2. Для оценки завершенности гидролитической поликонденсации прекурсоров методами КР- и ИК-спектроскопии были исследованы пленки, полученные из металлоалкоксисилоксанов при температурно-временном режиме, аналогичном получению *in situ* наполненных полимеров. Установлено, что влаги воздуха достаточно для гидролиза всех этокси-групп прекурсора, при этом не все -Si-OH группы интермедиатов способны участвовать в реакции конденсации, по-видимому, из-за стерических затруднений, возникающих в ходе образования и роста частиц.

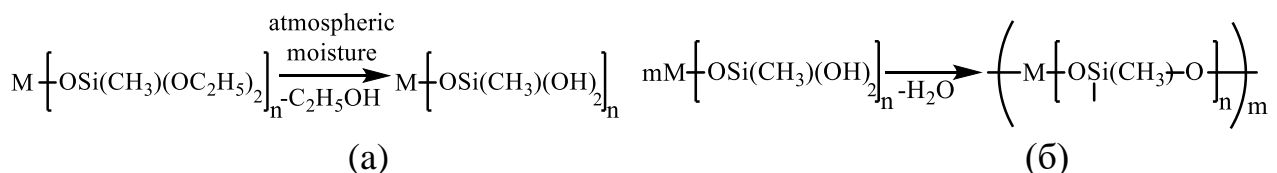


Рисунок 2 - Предполагаемая схемам гидролиза (а) и конденсации (б) металлоалкоксисилоксана

Результаты сравнения расчетных частот и форм нормальных колебаний, ИК- и КР- интенсивностей на уровне теории TPSS/Def2-TZVP для модельных

молекул с экспериментальными ИК- и КР-спектрами металлоалкоксисилоксанов позволили сделать вывод, что после прохождения гидролитической поликонденсации прекурсоров в наполнителе сохраняются связи М-О-Si-O-Si, т.е. формируются частицы гибридной структуры, состоящих из ковалентно связанных между собой блоков М-О-Si и Si-O-Si.

### 3.2 Морфология композитов на основе полиариленэфиркетонов и металлоалкоксисилоксанов

Проведены исследования влияния химической структуры матричного полимера на морфологию наполнителя, образованного при использовании металлоалкоксисилоксанов, различающихся типом центрального атома металла. На Рисунке 3 приведены микрофотографии наполненных пленок на основе полиариленэфиркетонов с разной химической структурой боковых групп, концентрация прекурсора - 14 мас.%.

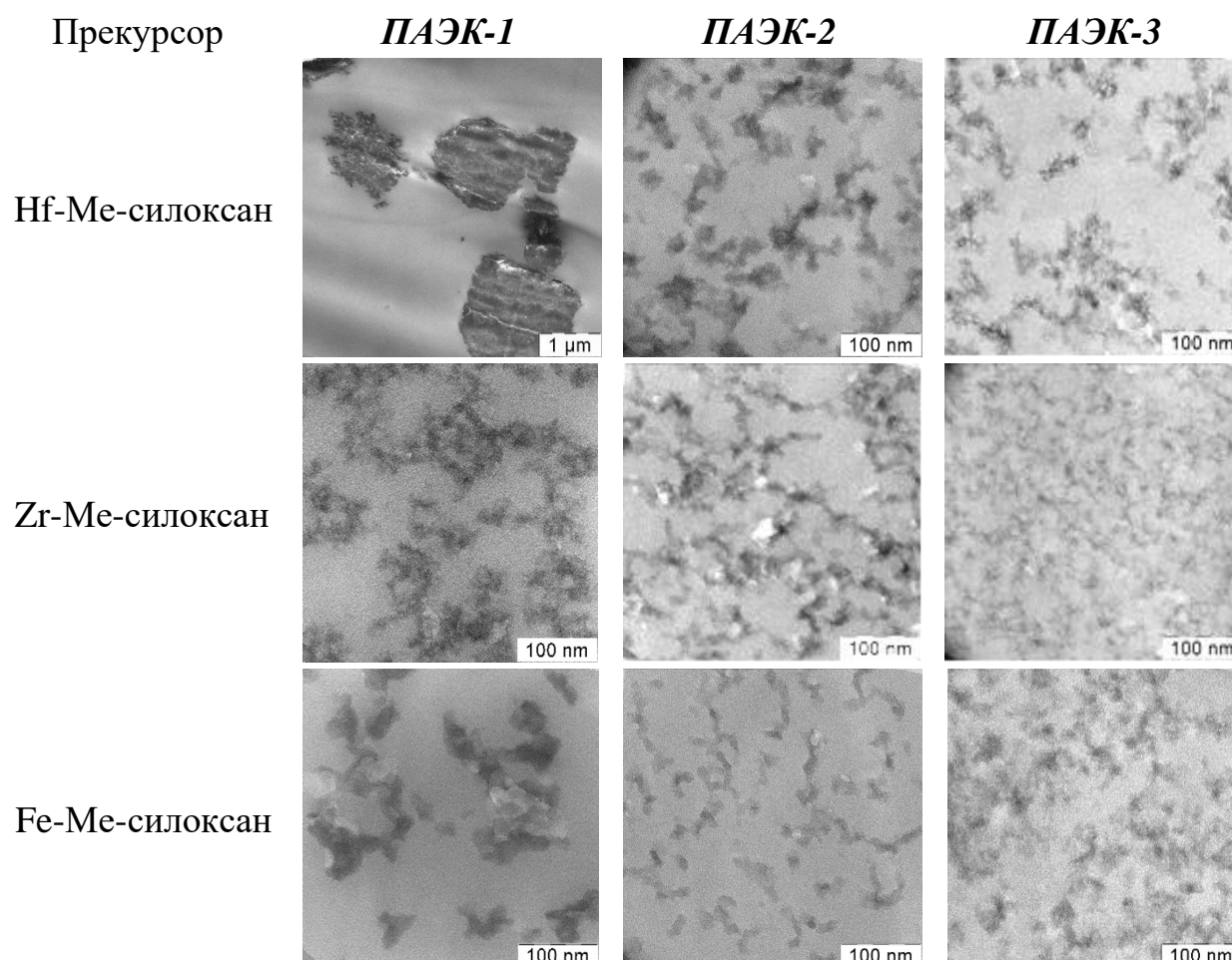


Рисунок 3 - ПЭМ-изображения наполненных пленок на основе полиариленэфиркетонов с разным химическим строением боковых групп и прекурсоров с разным типом центрального атома

Композитные пленки на основе ПАЭК-2, ПАЭК-3 и Fe-Me-силоксана, Zr-Me-силоксана, Hf-Me-силоксана являются нанокомпозитами. Размеры образовавшихся частиц дисперсной фазы находятся в нанометровом диапазоне. Исключение составляет ПАЭК-1 - Hf-Me-силоксан, в котором сформировались микроразмерные частицы.

При использовании одного и того же прекурсора изменение химической структуры боковых групп макромолекулярной цепи матричного полимера (ПАЭК-1 (метильные), ПАЭК-2 (концевые гидроксильные, фталидные), ПАЭК-3 (концевые гидроксильные, фталидные и фталимидиновые)) приводит к изменению как формы, так и размера частиц наполнителя (Рисунок 3). При использовании одного и того же полимера изменение типа центрального атома прекурсора влечет за собой изменение дизайна формирующейся в полимере дисперсной фазы.

### **3.2.1 Влияния химической структуры полиариленэфиркетона на морфологию наполнителя**

Эффект химической структуры боковых группы полиариленэфиркетонных наиболее ярко выражен для Hf-Me-силоксанового прекурсора (Рисунок 3). В образце на основе ПАЭК-1 агрегаты частиц наполнителя имеют микронные размеры (до 5 мкм). В ПАЭК-2 формируются наночастицы неправильной формы, размер которых не превышает 40 нм. В ПАЭК-3 наночастицы имеют размер не более 40 нм. При использовании Zr-Me-силоксана эффект химической структуры матричного полимера сохраняется, но становится менее выраженным, чем в случае Hf-Me-силоксана. Во всех трех полиариленэфиркетонах формируется наноразмерная непрерывная сетчатая структура наполнителя. В композициях с Fe-Me-силоксаном размер частиц также уменьшается при переходе от ПАЭК-1 к ПАЭК-2 и к ПАЭК-3 от 100 до 20 и 10 нм соответственно, при этом в ПАЭК-1 и ПАЭК-2 фаза наполнителя дискретна, а в ПАЭК-3 она имеет вид непрерывной сетки. Следовательно, химическая структура боковых групп полиариленэфиркетонных предопределяет дизайн дисперсной фазы полимерного нанокомпозита при использовании одного и того же металлоалкоксисилоксана. На основе одного полимера, выбирая в качестве прекурсора Fe-, Hf- или Zr-Me-силоксан, можно получить композиты с наноразмерным наполнителем в виде дискретных частиц неправильной формы или в виде непрерывной ажурной сетки.

### 3.2.2 Влияние типа заместителя при атоме кремния в металлоалкоксисилоксановом прекурсор на структуру композитов на основе ПАЭК-1

Одной из причин образования микроразмерных частиц в композиции ПАЭК-1 - Hf-Me-силоксан является низкая стабилизирующая способность матричного полимера. Не менее важным фактором является скорость гелеобразования прекурсора, которая, вероятно, в случае Hf-Me-силоксана выше, чем Fe-, Zr-Me-силоксанов, применение которых позволило получить нанокомпозиты на основе этого полимера.

Поскольку химическая структура кремнийорганического обрамления центрального атома металла и, в частности, тип органического заместителя у атома кремния в прекурсор определяет кинетики реакций его гидролиза и конденсации<sup>2</sup>, а также совместимость между полимером и прекурсором, было высказано предположение, что использование Hf-Ph-силоксана вместо Hf-Me-силоксана позволит получить нанокомпозиты на основе ПАЭК-1. Действительно, согласно результатам ПЭМ, образцы на основе ПАЭК-1 и Hf-Ph-силоксана содержат частицы от 8 до 500 нм. Кроме того, по результатам оценки термодинамической совместимости, совместимость ПАЭК-1 с Hf-Me-силоксаном хуже, чем с Hf-Ph-силоксаном.

Таким образом, при прочих равных условиях получения наполненных пленок химическая структура органического заместителя при атоме кремния металлоалкоксисилоксанового прекурсора, определяющая его реакционную активность в реакциях гелеобразования и совместимость с полимерной матрицей, относится к факторам регулирования морфологии нанокомпозитов.

### 3.3 Свойства композитов на основе полиарилэнэфиркетонов и металлоалкоксисилоксанов

В Таблице 1 приведены температуры стеклования  $T_g$  композитов на основе ПАЭК-1, ПАЭК-2 и ПАЭК-3 и разных металлоалкоксисилоксанов. Отсутствие закономерности в изменении  $T_g$  позволяет предположить, что наблюдаемое повышение  $T_g$  ( $\Delta T_g = 1 \div 12$ ) обусловлено в большей мере не содержанием наполнителя, конечной структурой наполненных пленок (размер, форма частиц), а процессами, происходящими при формировании дисперсной фазы. Вероятно, иммобилизация полимера в блоках наполнителя в ходе гидролитической поликонденсации прекурсора приводит к уменьшению сегментальной подвижности макромолекул полимера и повышению температуры стеклования наполненной пленки.

---

<sup>2</sup> Sanchez, C. Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market / C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole //Chemical Society Reviews. – 2011. – V. 40. – №. 2. – P. 696-753.

В Таблице 2 приведены значения температур начала термоокислительной деструкции ( $T_d$ ) исследуемых систем. Значения  $T_d$  матричных полимеров выше по сравнению с наполнителями, что позволяет сохранить температуру начала термодеструкции нанокомпозитов на их основе на том же уровне. Таким образом, введение металлосилоксанового наполнителя не приводит к значимому ухудшению уникальных термических свойств полиариленаэфиркетонов.

Таблица 1 - Температуры стеклования композитов на основе разных полиариленаэфиркетонов

Прекурсор	Концентрация прекурсора, мас. %	Расчетное содержание дисперсной фазы, мас. %	Матричный полимер		
			ПАЭК-1	ПАЭК-2	ПАЭК-3
Исходный полимер	-	-	149	222	234
Fe-Ме-силоксан	3	2	-	234	247
	7	4	-	234	238
	14	8	152	228	236
Zr-Ме-силоксан	3	2	-	228	241
	7	4	-	228	240
	14	8	152	228	240
Hf-Ме-силоксан	3	2	-	222	-
	7	4	-	223	240
	14	9	152	228	239
Hf-Ph-силоксан	14	10	155	-	-

Таблица 2 - Температуры начала термоокислительной деструкции композиций на основе полиариленаэфиркетонов

Прекурсор	Расчетное содержание наполнителя, мас. %	Матричный полимер		
		ПАЭК-1	ПАЭК-2	ПАЭК-3
(Исходный полимер)	-	500	490	465
Fe-Ме-силоксан	8	500	455	430
	100*	235		
Zr-Ме-силоксан	8	465	465	465
	100*	278		
Hf-Ме-силоксан	9	490	480	465
	100*	247		

\* наполнитель, полученный в условиях, идентичных получению наполненных пленок

В Таблице 3 приведены деформационно-прочностные характеристики наполненных пленок. ПАЭК-1 разрушается при распространении шейки. Композиты на его основе разрушаются хрупко.

Таблица 3 - Механические свойства нанокompозитов на основе ПАЭК-1, ПАЭК-2 и ПАЭК-3\*

Прекурсор	Расчетное содержание наполнителя, мас. %	Матричный полимер					
		ПАЭК-1		ПАЭК-2		ПАЭК-3	
		$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %
(исходный полимер)	-	$\frac{56 \pm 2}{47 \pm 1}$	15±4	68±2	8±1	72±1	8±1
Fe-Ме-силоксан	3			71±1	7±2	78±3	9±2
	4			73±2	8±1	82±2	8±2
	8	65±1	4±2	74±6	7±3	84±1	8±1
Zr-Ме-силоксан	2			72±2	7±1	79±2	7±1
	4			78±3	7±1	77±1	7±1
	8	63±2	4±1	79±3	7±1	75±2	6±1
Hf-Ме-силоксан	2			73±3	6±1	74±2	7±2
	4	57±3	7±2	74±2	6±1	80±3	7±1
	9	58±2	5±1	78±4	6±1	84±1	6±2
Hf-Ph-силоксан	9	$\frac{51 \pm 1}{46 \pm 3}$	5±1				

\* $\sigma_p$ ,  $\varepsilon_p$  – прочность при разрыве и относительное удлинение при разрыве соответственно; в числителе приведены значения верхнего предела текучести образца, в знаменателе – его прочность при разрыве.

Сравнение величин прочности при разрыве ( $\sigma_p$ ) нанокompозитов на основе ПАЭК-2 и ПАЭК-3 показывает, что максимальное её повышение (на 12%) при предельной деформации, близкой к значению для исходного полимера, наблюдается для системы ПАЭК-3-Fe-Ме-силоксан. Образцы ПАЭК-3-Hf-Ме-силоксан и ПАЭК-3-Fe-Ме-силоксан при том же содержании наполнителя имеют близкие значения  $\sigma_p$ . При одинаковом деформационном поведении матрицы и нанокompозита на её основе (нанокompозиты на основе ПАЭК-3), прочность при разрыве наполненного полимера выше.

### 3.4 Структура и свойства нанокompозитов на основе полиимида (ПИ-1) и металлоалкоксисилоксанов

Ароматические полиимиды – полимеры, перспективные для получения внешних защитных покрытий деталей конструкций космических аппаратов. Одно из научных направлений повышения стойкости полиимидов к воздействию атомарного кислорода - введение неорганических наноразмерных частиц.

С целью определения химической структуры наполнителя, образованного *in situ* в ПИ-1, возможного взаимодействия между полимером и наполнителем были проведены спектральные исследования образцов. Установлено, что продукт, образующийся в результате гидролитической поликонденсации металлоалкоксисилоксанового прекурсора в ПИ-1, содержит органические группы и звенья М-О-Si и Si-O-Si; между полимером и наполнителем нет химического взаимодействия, не обнаружено образования и водородных связей.

О сохранении связи М-О-Si в наполнителе при *in situ* наполнении ПИ-1 свидетельствуют результаты РФЭС. В Таблице 4 приведены полученные значения энергии связи ( $E_b$ ) Si 2p, Al 2p, Zr 3d<sub>5/2</sub> и Nb 3d<sub>5/2</sub> в наполненных образцах ПИ-1. Измеренные значения  $E_b$  атомов металлов выше, чем у стехиометрических оксидов, что указывает на присутствие связей М-О-Si, а наблюдаемые сдвиги обусловлены принципом выравнивания электроотрицательностей. В свою очередь, наличие атомов Si в координационной сфере металла должно приводить к увеличению энергетических интервалов ( $\Delta E_b$ ) между фотоэлектронными пиками Zr 3d<sub>5/2</sub> и Si 2p, Nb 3d<sub>5/2</sub> и Si 2p, и уменьшению  $\Delta E_b$  между пиками Si 2p и Al 2p, относительно разностей энергий связей соответствующих атомов в стехиометрических оксидах. Хорошее совпадение между экспериментальными значениями  $\Delta E_b$  и справочными данными (Таблица 4) является дополнительным аргументом, подтверждающим правомерность вывода о наличии М-О-Si связи в анализируемых образцах.

Таблица 4 - Энергии связи ( $E_b$ ) при фотоэлектронных пиках Si 2p, металлов (Al, Zr, Nb) и соответствующие разности энергий связи ( $\Delta E_b$ ). Концентрация прекурсора 14 мас.%

Образец	$E_b$ (Si2p), эВ	$E_b$ (М), эВ	$\Delta E_b^* = E_b$ (М)- $E_b$ (Si2p), эВ	$\Delta E_b^{**} = E_b$ (М)- $E_b$ (Si2p), эВ
ПИ-1 - Al-Ме-силоксан	103.16	75.45	-27.71	-29.2
ПИ-1 - Zr-Ме-силоксан	103.17	183.27	80.1	78.9
ПИ-1 - Nb-Ме-силоксан	103.02	207.97	104.95	103.9

\* расчет  $\Delta E_b$  проведен с использованием соответствующих значений  $E_b$ , определенных в настоящей работе; \*\* расчет  $\Delta E_b$  проведен с использованием стандартных значений.

Анализ наполненных пленок методом ПЭМ позволил выявить, что вне зависимости от типа используемого прекурсора *in situ* наполнение ПИ-1 привело к получению нанокомпозитов. Размеры образовавшихся частиц дисперсной фазы находятся в нанометровом диапазоне (Рисунок 4).

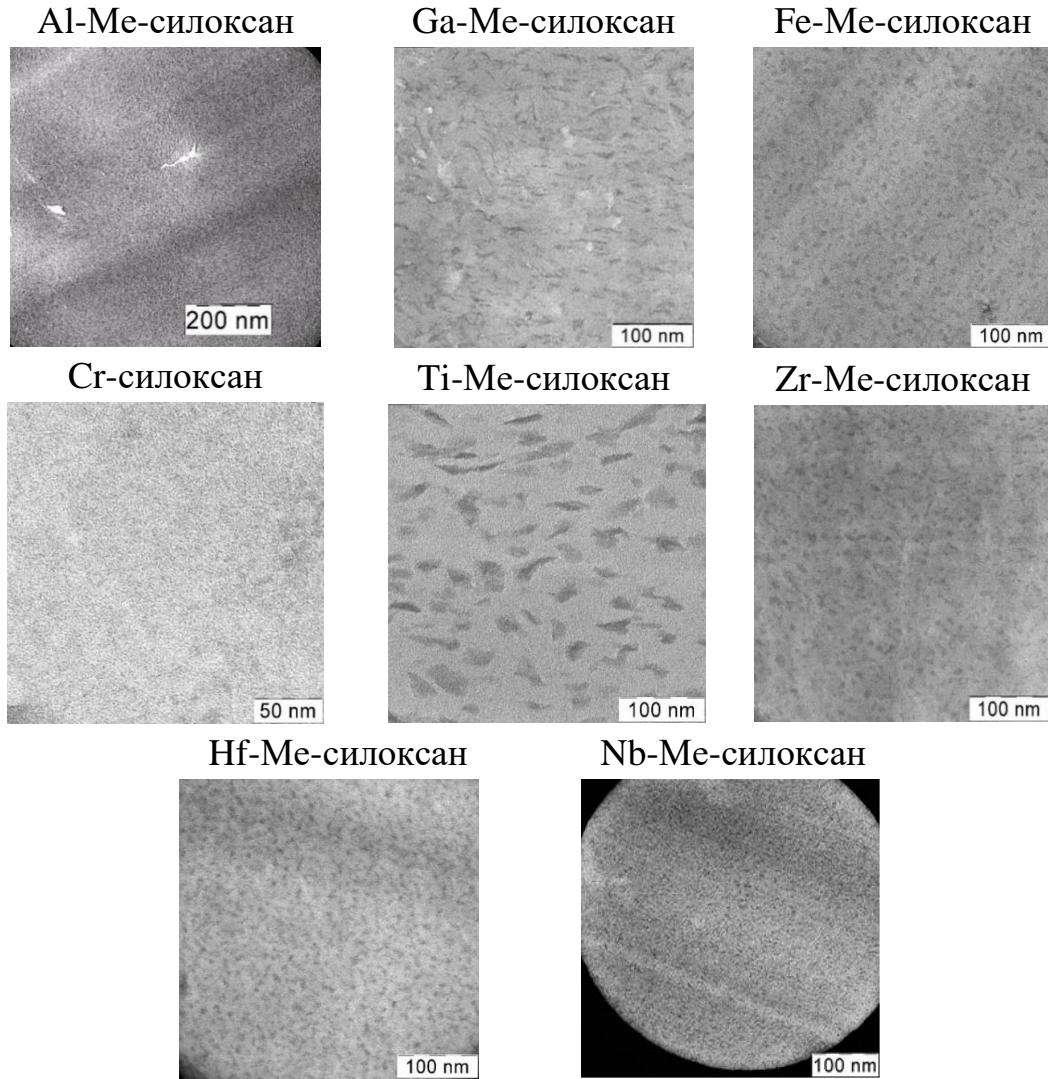


Рисунок 4 - ПЭМ снимки композитов на основе ПИ-1 и металлоалкоксисилоксанов. Концентрация прекурсора 14 мас.%

В Таблице 5 приведены температуры, характеризующие термоокислительную стойкость ПИ-1, наполнителей и нанокомпозитов на их основе: температуры начала разложения ( $T_d$ ), температуры при 5%-ной потере массы образца ( $T_{5\%}$ ) и температуры начала термоокислительной деструкции матрицы в составе композита ( $T_{dm}$ ). Значения  $T_d$  и  $T_{5\%}$  наполнителей ниже, чем соответствующие значения ПИ-1. Как следствие, наполнение полимера частицами, характеризующимися более низкими температурами  $T_d$  и  $T_{5\%}$ , чем матричный полимер, обуславливают уменьшение значений  $T_{5\%}$  наполненных систем.

В Таблице 5 также приведены  $T_g$  образцов на основе ПИ-1. Сравнивая значения  $T_g$  наполненных систем с  $T_g$  исходного ПИ-1, можно сделать вывод об отсутствии отрицательного влияния наполнителя на эту характеристику композита.



Таблица 5 - Термические свойства ПИ-1, металлоалкоксисилоксанов и нанокompозитов на их основе

Образец	Концентрация прекурсора, мас.%	T <sub>g</sub> , °C	T <sub>d</sub> , °C	T <sub>5%</sub> , °C	T <sub>dm</sub> , °C
Исходный полимер	0	381	497	570	-
Al-Ме-силоксан	100	-	268	310	-
Fe-Ме-силоксан	100	-	235	290	-
Cr-силоксан	100	-	271	367	-
Zr-Ме-силоксан	100	-	278	362	-
Hf-Ме-силоксан	100	-	247	416	-
Nb-Ме-силоксан	100	-	259	334	-
ПИ-1 - Al-Ме-силоксан	3	390		538	497
	14	390		456	497
ПИ-1 - Ga-Ме-силоксан	14	386		-	-
ПИ-1 - Fe-Ме-силоксан	3	395		476	415
	14	389		450	420
ПИ-1 - Cr -илоксан	3	386		480	457
	14	371		407	445
ПИ-1 - Ti-Ме-илоксан	14	387		-	-
ПИ-1 - Zr-Ме-илоксан	3	387		550	497
	14	386		507	497
ПИ-1 - Hf-Ме-илоксан	3	387		548	497
	14	393		573	497
ПИ-1 - Nb-Ме-илоксан	3	381		566	497
	14	386		572	502

### 3.4.1 Стойкость нанокompозитов на основе ПИ-1 к воздействию атомарного кислорода

Параметрами, характеризующими стойкость материала к воздействию атомарного кислорода (АК), являются удельная потеря массы и коэффициент эрозии. На Рисунке 5 приведены соответствующие зависимости от флуенса АК наполненных пленок на основе ПИ-1. Наименьшей стойкостью к воздействию АК характеризуются пленки ПИ-1 - Al-Ме-илоксан, а наибольшей среди исследованных – ПИ-1 - Nb-Ме-илоксан. Наполнение полимера частицами на основе металлоалкоксисилоксана позволяет уменьшить коэффициент эрозии исходного полиимида на 82-92%.

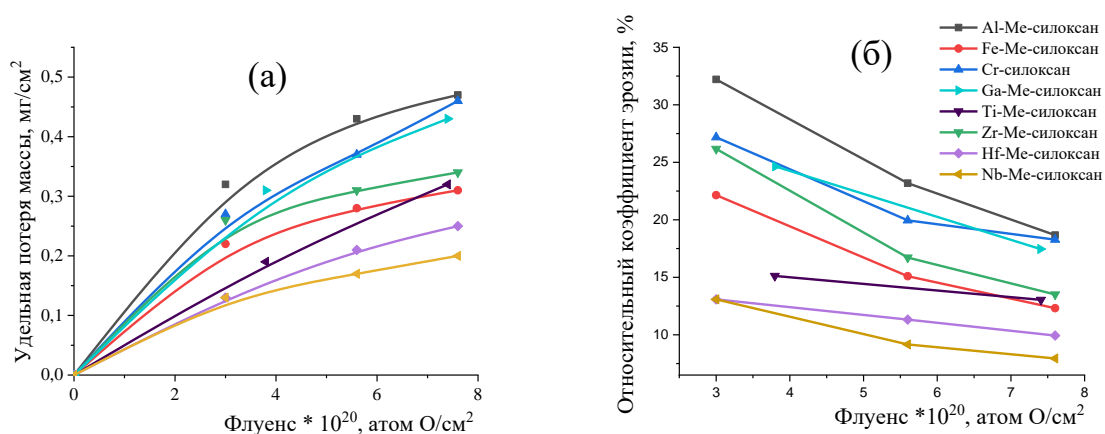


Рисунок 5 - Зависимости удельной потери массы (а) и относительных коэффициентов эрозии (б) ( $E_{от} = E_{к}/E_{п}$ , где  $E_{к}$  и  $E_{п}$  – коэффициенты эрозии наполненного и ненаполненного ПИ-1 соответственно) от флуенса атомарного кислорода нанокompозитов на основе ПИ-1, полученных с использованием различных прекурсоров. Концентрация прекурсора - 14 мас.%

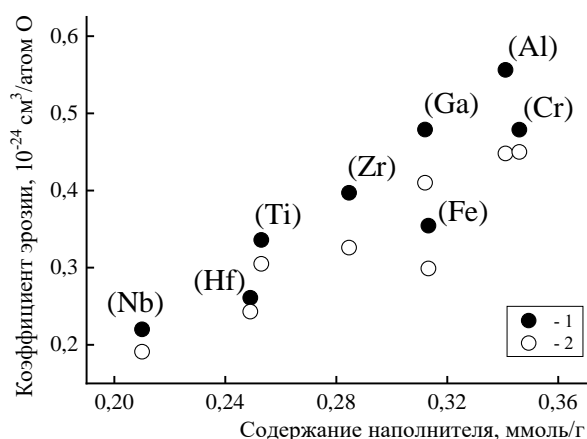


Рисунок 6 - Зависимость коэффициента эрозии композитов от содержания наноразмерного наполнителя на основе металлоалкоксисилоксанов при флуенсах АК 5.6 (1) и 7.6 (2) \* 10²⁰ атом О/см²

Очевидно, что эффективность защиты полимера наноразмерным наполнителем зависит от числа «защитных элементов» и их состава. В качестве количественной характеристики «числа защитных элементов» ПИ-1-пленки предложено использовать число молей образующегося органо-неорганического полимера, формирующего дисперсную фазу в полимере. На Рисунке 6 коэффициенты эрозии нанокompозитов приведены от концентрации наполнителя, выраженной в ммоль/г (число молей на 1 г ПИ-1). Каждая из систем ПИ-1 - М-Ме-силоксан содержит разное число ммольей в 1 г полимера, при этом хорошо прослеживается влияние природы центрального атома металла прекурсора на эрозионную стойкость нанокompозитов. Например, высокая эффективность защиты, характеризуемая низким коэффициентом эрозии нанокompозита, достигается при меньшем числе «элементов защиты» наполненной пленки в случае применения Nb-Ме-силоксана. Эффективность использования Al-Ме-силоксана, по сравнению с ним, меньше. При увеличении

в 1,5 раза числа «защитных элементов» полимера коэффициент эрозии этого нанокompозита в 2.5 раза выше.

### 3.4.2 Влияние химической структуры органической составляющей прекурсоров на стойкость наполненного ПИ-1

Выше (раздел 3.2.2) было показано, что реакционная способность металлоалкоксисилоксановых прекурсоров при *in situ* наполнении полиариленаэфиркетонов зависит от типа органического заместителя у атома кремния. Последний также предопределяет уровень совместимости прекурсора с полимерной матрицей.

Расчет совместимости используемых прекурсоров с ПИ-1 проводили на примере Hf-Me-силоксана и Hf-Ph-силоксана. Согласно результатам расчета, прекурсор Hf-Me-силоксан хуже совместим с ПИ-1, чем прекурсоры Hf-Ph-силоксан. Разная совместимость прекурсоров не оказала влияния на размер частиц в полимере. Анализ наполненных ПИ-1 пленок методом ПЭМ показал, что во всех случаях наполнение ПИ-1 *in situ* привело к получению нанокompозитов.

Таблица 6 - Свойства ПИ-1 и композитов на его основе

Образец	T <sub>g</sub> , °C	Удельный коэффициент эрозии, (см <sup>3</sup> *г)/атом О*ммоль)	
		F=5.6*10 <sup>20</sup> атом О/см <sup>2</sup>	F=7.6 *10 <sup>20</sup> атом О/см <sup>2</sup>
ПИ-1	381	-	-
ПИ-1 - Fe-Me-силоксан	389	1.1*10 <sup>-24</sup>	1,0*10 <sup>-24</sup>
ПИ-1 - Zr-Me-силоксан	386	1.4*10 <sup>-24</sup>	1,2*10 <sup>-24</sup>
ПИ-1 - Hf-Me-силоксан	393	1.1*10 <sup>-24</sup>	1,0*10 <sup>-24</sup>
ПИ-1 - Fe-Ph-силоксан	397	2.4*10 <sup>-24</sup>	2,0*10 <sup>-24</sup>
ПИ-1 - Zr-Ph-силоксан	409	3.6*10 <sup>-24</sup>	3,0*10 <sup>-24</sup>
ПИ-1 - Hf-Ph-силоксан	410	2.8*10 <sup>-24</sup>	2,6*10 <sup>-24</sup>

В Таблице 6 приведены температуры стеклования (T<sub>g</sub>) образцов. При использовании в качестве прекурсоров M-Me-силоксанов (M= Fe, Zr, Hf) наибольший прирост T<sub>g</sub> (ΔT<sub>g</sub>=12) достигается в случае ПИ-1 - Hf-Me-силоксан. Для пленок ПИ-1 - M-Ph-силоксан максимальное различие больше и достигает 29 градусоv для ПИ-1 - Hf-Ph-силоксан.

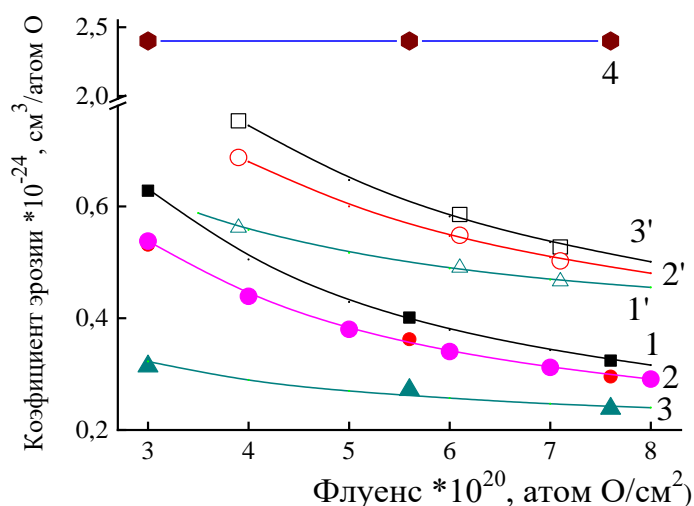


Рисунок 7 - Зависимости коэффициентов эрозии пленок нанокмпозитов на основе ПИ-1 и Zr-Me-силоксана (1), Zr-Ph-силоксана (1'), Fe-Me-силоксана (2), Fe-Ph-силоксана (2'), Hf-Me-силоксана (3), Hf-Ph-силоксана (3') и ПИ-1-пленки (4) от флуенса АК

На Рисунке 7 приведены зависимости коэффициента эрозии ПИ-1 и наполненных пленок на его основе ( $E_k$ ) от флуенса АК. Значения  $E_k$  композитов монотонно уменьшаются с ростом флуенса и более чем на 70% меньше коэффициента эрозии исходного полимера. Значения  $E_k$  композитов, полученных при использовании М-Me-силоксанов, меньше, чем при использовании М-Ph-силоксанов (М=Fe, Zr, Hf). Следовательно, эрозионная стойкость *in situ* наполненного ПИ-1 определяется химической структурой кремний-органического окружения центрального атома металла прекурсора наночастиц, а именно, органическим заместителем у атомов кремния в его составе.

Анализ эффективности защитных свойств наполнителей на основе метильных и фенильных производных прекурсоров с разным типом центрального атома металла корректно проводить, используя удельные значения коэффициентов эрозии ( $E_{уд}$ ), рассчитанные как  $E_{уд} = E_k / C_n$ . Здесь  $C_n$  – концентрация наполнителя, ммоль/г(ПИ). Полученные значения  $E_{уд}$  приведены в Таблице 6. Вне зависимости от типа центрального атома металла прекурсора  $E_{уд}$  нанокмпозитов состава ПИ-1 - М-Me-силоксан меньше, чем для ПИ-1 - М-Ph-силоксан. Следовательно, защитные функции наполнителя на основе М-Me-силоксан выше, чем на основе М-Ph-силоксан. Удельные коэффициенты эрозии нанокмпозитов состава ПИ-1 - Fe-Me-силоксан и ПИ-1 - Hf-Me-силоксан одинаковы, что указывает на одинаковую защитную функцию наночастиц на их основе от воздействия АК.

Таким образом, величина удельного коэффициента эрозии позволяет корректно оценить не только защитный эффект наполнителя в целом, но и выявить ключевые факторы направленного его увеличения. В первую очередь к ним относится химическая структура кремний-органического обрамления

центрального атома металла прекурсора. «Замена» фенильного заместителя при атоме кремния в составе прекурсора на метильный в 2.2-2.6 раза повышает устойчивость нанокомпозитов к АК. Природа центрального атома металла прекурсора относится к вторичным факторам. Его изменение позволяет уменьшить удельный коэффициент эрозии покрытий на основе полиимида не более чем в 1,5 раза.

### 3.5 Структура и свойства нанокомпозитов на основе ПИ-2 и металлоалкоксисилоксанов

В отличие от ПИ-1, ПИ-2 является сополимером. Наполненные пленки на его основе являются нанокомпозитами, размеры частиц дисперсной фазы находятся в нанометровом диапазоне (Рисунок 8).

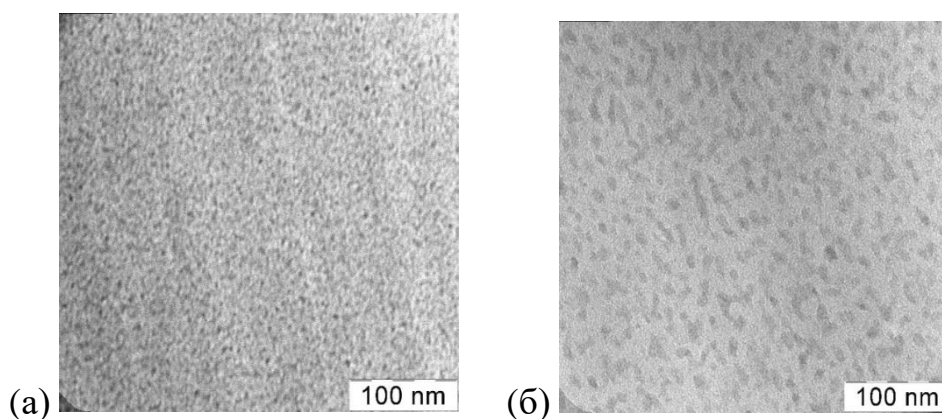


Рисунок 8 - ПЭМ снимки наполненных пленок на основе ПИ-2 и Ga-Me-силосана (а) и Ti-Me-силосана (б). Концентрация прекурсора 14 мас.%

В Таблице 7 приведены значения  $T_g$  исходного ПИ-2 и нанокомпозитов на его основе. Введение наполнителя не оказывает влияние на эту характеристику полимерной матрицы.

Таблица 7 - Свойства нанокомпозитов на основе ПИ-1 и ПИ-2

Образец	Концентрация прекурсора, мас. %	Концентрация наполнителя, мас. %	Температура стеклования, °С
ПИ-2	-	-	248
ПИ-2 - Cr-силосан	14	10	247
ПИ-2 - Ga-Me-силосан	14	9	251
ПИ-2 - Ti-Me-силосан	14	9	246

На Рисунке 9 приведены зависимости относительного коэффициента эрозии от флуенса АК наполненных пленок. Присутствие в полимере наночастиц на основе металлоалкоксисилоксанов позволяет уменьшить  $E_{от}$ . Так, использование Ti-Me-силосана для получения нанокомпозита на основе ПИ-2 приводит к снижению  $E_{от}$  на 89%. Для сравнения на Рисунке 9 приведены

зависимости и для композитов на основе ПИ-1. Стойкость к воздействию АК наполненных пленок на основе ПИ-1 или ПИ-2 определяется преимущественно типом использованного прекурсора, а химическая структура матричного полимера мало влияет на эту характеристику образцов. Зависимость  $E_{от}$  от флуенса для ПИ-1 - Cr-силоксан совпадает с соответствующей кривой для ПИ-2 - Cr-силоксан. То же наблюдается и в случае композиций ПИ-1 - Ti-Me-силоксан и ПИ-2 - Ti-Me-силоксан. Исключение составляет ПИ-2 - Ga-Me-силоксан.

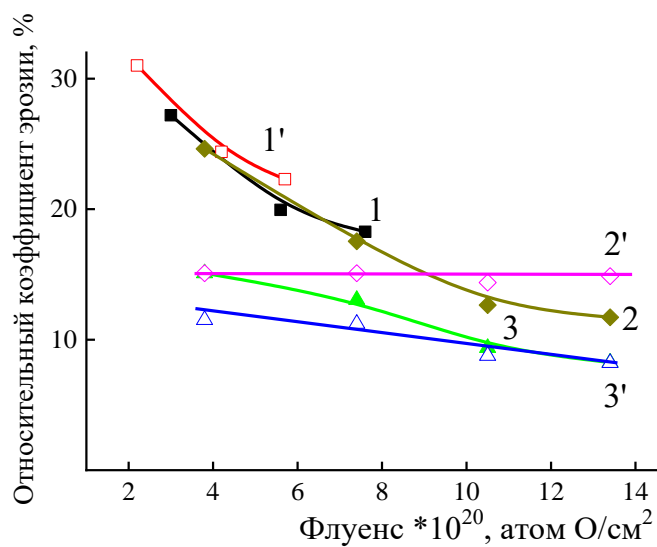


Рисунок 9 – Зависимости относительного коэффициента эрозии нанокompозитов состава: ПИ-1 - Cr-силоксан (1), ПИ-2 - Cr-силоксан (1'), ПИ-1 - Ga-Me-силоксан (2), ПИ-2 - Ga-Me-силоксан (2'), ПИ-1 - Ti-Me-силоксан (3), ПИ-2 - Ti-Me-силоксан (3')

Таким образом, способность полиимидных нанокompозитов противостоять эрозионному воздействию набегающего потока кислородной плазмы обусловлен в большей мере наночастицами дисперсной фазы. Вклад химической структуры матрицы как одного из фактора защиты поверхности материала от воздействия АК незначителен.

Наполнение полиимидов наночастицами на основе металлоалкоксисилоксановых прекурсоров позволяет рассматривать их как перспективные материалы для использования в качестве защитных, АК эрозионной стойких покрытий космических аппаратов, эксплуатирующихся в условиях низких околоземных орбит.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые для получения полимерных нанокомпозитов на основе термостойких полимеров (органорастворимые полиариленэфиркетоны, полиимиды) золь-гель методом были использованы новые прекурсоры – высоко реакционноспособные металлоалкоксисилоксаны, применение которых позволило исключить введения катализатора и дополнительной влаги в состав реакционной смеси.
2. Впервые показано, что введение металлоалкоксисилоксанов в органорастворимые полиимиды повышает стойкость нанокомпозиционных материалов к воздействию потока кислородной плазмы. Показано, что нанокомпозиты на основе органорастворимых полиимидов перспективны для создания пленочных материалов, покрытий, устойчивых к эрозионному воздействию набегающей потока кислородной плазмы.
3. Установлено, что *in situ* наполнение органорастворимых полиариленэфиркетонов, полиимидов частицами на основе металлоалкоксисилоксанов повышает температуру стеклования композитного материала при сохранении высокой стабильности материала к термоокислительной деструкции на уровне матричных полимеров.
4. Методами ИК-, КР-спектроскопии и РФЭС доказано, что наполнители на основе металлоалкоксисилоксанов, образованные в полимерной матрице в ходе гидролитической поликонденсации, имеют гибридную структуру и состоят из ковалентно связанных структурных фрагментов M-O-Si и Si-O-Si.
5. Реакционная активность металлоалкоксисилоксанов в фазообразующих реакциях в полиариленэфиркетонах предопределяет дизайн образующихся частиц дисперсной фазы (сетка, ленточная структура, сферические частицы, агрегаты). При прочих равных условиях к факторам направленного регулирования морфологии нанокомпозитов на основе полиариленэфиркетнов относятся химическая природа заместителя при атоме кремния и тип центрального атома металла металлоалкоксисилоксанового прекурсора.
6. Для оценки защитного эффекта наноразмерного наполнителя в составе полимерного покрытия предложена новая характеристика - удельный коэффициент эрозии, определяемый как отношение коэффициента эрозии материала к концентрации наполнителя, выраженной в ммоль на 1 г полимера. Его значение позволяет выявить ключевые факторы направленного повышения эрозионной стойкости защитного полимерного покрытия. В первую очередь к ним относится химическая структура кремний-органического обрамления центрального атома металла прекурсора. Природа центрального атома металла прекурсора относится к второстепенным факторам.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. **Андропова, У.С.** Влияние структуры гафнийалкоксисилоксанового прекурсора дисперсной фазы на морфологию нанокompозитов на основе полиариленэфиркетона / У.С. Андропова, Н.А. Тебенева, А.Н. Тарасенков, М.С. Паршина, А.А. Аскадский, О.А. Серенко, А.М. Музафаров // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.* – 2017. – Т. 59. – №. 2. – С. 154-161.
2. **Андропова, У.С.** Структура и свойства нанокompозитов на основе полиариленэфиркетонов и металлоалкоксисилоксанов / У.С. Андропова, М.С. Паршина, Н.А. Тебенева, А.Н. Тарасенков, М.И. Бузин, В.В. Шапошникова, О.А. Серенко, А.М. Музафаров // *Известия Академии наук. Серия химическая.* – 2018. – №. 2. – С. 230-237.
3. **Andropova, U.S.** Nanocomposites based on polyarylene ether ketones from sol-gel process: Characterizations and prospect applications / U.S. Andropova, N.A. Tebeneva, O.A. Serenko, A.N. Tarasenkov, M.I. Buzin, V.V. Shaposhnikova, A.M. Muzafarov // *Materials & Design.* – 2018. – V. 160. – P. 1052-1058.
4. **Andropova, U.** Atomic oxygen erosion resistance of polyimides filled hybrid nanoparticles / U. Andropova, O. Serenko, N. Tebeneva, A. Tarasenkov, M. Buzin, E. Afanasyev, D. Sapozhnikov, S. Bukalov, L. Leites, R. Aysin, A. Polezhaev, A. Naumkin, L. Novikov, V. Chernik, E. Voronina, A. Muzafarov. // *Polymer Testing.* – 2020. – V. 84. – P. 106404.
5. **Серенко, О.А.** Воздействие потока кислородной плазмы на полиимидные нанокompозиты / О.А. Серенко, У.С. Андропова, Д.А. Сапожников, М.И. Бузин, Н.А. Тебенева, В.Н. Черник, Л.С. Новиков, Е.Н. Воронина, А.А. Кононенко // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* – 2020. – №. 3. – С. 71-76.
6. **Serenko, O.** Influence of the composition of the hybrid filler on the atomic oxygen erosion resistance of polyimide nanocomposites / O. Serenko, U. Andropova, N. Tebeneva, M. Buzin, E. Afanasyev, A. Tarasenkov, S. Bukalov, L. Leites, R. Aysin, L. Novikov, V. Chernik, E. Voronina, A. Muzafarov // *Materials.* – 2020. – V. 13. – №. 14. – P. 3204.
7. **Andropova, U.** New oligomeric metallosiloxane-polyimide nanocomposites for anti-atomic-oxygen erosion / U. Andropova, O. Serenko, N. Tebeneva, A. Tarasenkov, A. Askadskii, E. Afanasyev, L. Novikov, V. Chernik, E. Voronina, A. Muzafarov // *Polymer Degradation and Stability.* – 2021. – V. 183. – P. 109424.