

*На правах рукописи*

**АНДРОПОВА УЛЬЯНА СЕРГЕЕВНА**

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

1.4.7 «Высокомолекулярные соединения (химические науки)»

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
д.х.н., проф. Серенко О. А.

Москва

2022 г.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1. Прекурсоры для золь-гель технологии.....	12
1.2. Структура и свойства <i>in situ</i> наполненных полимеров.....	19
1.3. Полиимиды – перспективные полимеры для защитных покрытий космических материалов .....	26
1.4. Постановка задачи исследования.....	29
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	32
2.1. Компоненты для получения наполненных <i>in situ</i> полимеров.....	32
2.1.1. Матричные полимеры.....	32
2.1.2. Прекурсоры.....	33
2.2. Методика получения наполненных пленок .....	40
2.3. Методы исследования нанокompозитов .....	42
2.3.1. Элементный анализ .....	42
2.3.2. Электронная микроскопия .....	42
2.3.3. Термические методы исследования .....	43
2.3.4. Динамометрия.....	43
2.3.5. ИК-, КР-спектроскопия.....	43
2.3.6. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия .....	44
2.3.7. Анализ термодинамической совместимости .....	45
2.4. Методика облучения пленок .....	46
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	50
3.1. Золь-гель процессы металлоалкоксисилоксанов .....	50
3.2. Морфология композитов на основе полиариленэфиркетонов и металлоалкоксисилоксанов.....	53
3.2.1. Влияния химической структуры полиариленэфиркетона на морфологию наполнителя.....	56
3.2.2. Влияние типа заместителя при атоме кремния в металлоалкоксисилоксановом прекурсоры на структуру композитов на основе ПАЭК-1.....	58

3.3. Свойства композитов на основе полиариленэфиркетонов и металлоалкоксисилоксанов.....	63
Заключение к разделам 3.2-3.3 .....	72
3.4. Структура и свойства нанокompозитов на основе полиимида (ПИ-1) и металлоалкоксисилоксанов.....	73
3.4.1. Стойкость нанокompозитов на основе ПИ-1 к воздействию атомарного кислорода .....	89
3.4.2. Влияние химической структуры органической составляющей прекурсоров на стойкость наполненного ПИ-1 .....	100
3.5. Структура и свойства нанокompозитов на основе ПИ-2 и металлоалкоксисилоксанов.....	113
Заключение к разделам 3.4-3.5 .....	118
ВЫВОДЫ .....	121
БЛАГОДАРНОСТИ .....	123
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	124

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ПДМС – полидиметилсилоксановый каучук

МОС – металлоорганосилоксан

ПП - полипропилен

ПВК - поли(N-винилкарбазол)

ПВП - поливинилпирролидон

ПИ- полиимид

ПИ-1 – полиимид на основе 4,4'-(9-флуоренилиден)дианилина и 3,3',4,4'-дифенилоксида тетракарбоновой кислоты

ПИ-2 – полиимид на основе анилинфлуорена и 3,3',4,4'-дифенилоксид тетракарбоновой кислоты

ПАЭК – полиариленэфиркетон

ПАЭК-1 – полиариленэфиркетон на основе бисфенола А и 2,2-бис(4'-гидроксифенил)пропана

ПАЭК-2 - полиариленэфиркетон на основе 4,4'-дифторбензофенона и 3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталида

ПАЭК-3 - полиариленэфиркетон на основе 4,4'-дифторбензофенона и смеси бисфенола 3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталида и бифенола 3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталимидина

ФТЭОС – фенилтриэтоксисилан

ТЭОС - тетраэтоксисилан

Al-Me-силоксан - трис-(метилдиэтоксисилокси)алюминий

Fe-Me-силоксан - трис-(метилдиэтоксисилокси)железо

Fe-Ph-силоксан - трис-(фенилдиэтоксисилокси)железо

Ga-Me-силоксан - трис-(метилдиэтоксисилокси)галлий

Cr-силоксан - трис-(3-аминопропилдиэтоксисилокси)хром

Ti-Me-силоксан - тетракис-(метилдиэтоксисилокси)титан

Zr-Me-силоксан - тетракис-(метилдиэтоксисилокси)цирконий

Zr-Ph-силоксан - тетракис-(фенилдиэтоксисилокси)цирконий

Hf-Me-силоксан - тетракис-(метилдиэтоксисилокси)гафний

Hf-Ph-силоксан - тетраakis-(фенилдиэтоксисилокси)гафний

Nb-Me-силоксан - пентаkis-(метилдиэтоксисилокси)ниобий

AK - атомарный кислород

KA - космические аппараты

ПЭМ - просвечивающая электронная микроскопия

СЭМ - сканирующая электронная микроскопия

$T_g$  - температура стеклования

РФЭС - рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

F - флуенс атомарного кислорода

$\Delta m$  - потеря массы образца

S - площадь поверхности образца

$E_{\text{п}}$  - коэффициент эрозии полимера

$E_{\text{к}}$  - коэффициент эрозии композита (наполненной пленки)

$E_{\text{отн}}$  - относительный коэффициент эрозии

$E_{\text{уд}}$  - удельный коэффициент эрозии

$T_d$  - температур начала термоокислительной деструкции образца

$T_{\text{dm}}$  - температура начала термоокислительной деструкции матрицы

$T_{5\%}$  - температура при 5%-ной потере массы образца

$\sigma_{\text{р}}$  - прочность при разрыве

$\epsilon_{\text{р}}$  - относительное удлинение при разрыве

## ВВЕДЕНИЕ

**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 нанокомпозитов. 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 нанокомпозитов 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 высокорреакционных компонентов золь-гель процесса, позволяющих упростить коммерциализацию технологического процесса получения итогового материала, является актуальной задачей.

Металлоалкоксисилоксаны общей структурной формулы  $M[O-Si(R')(OR'')]_n$ , 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 нанокomпозиционных 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 нанокomпозитов на основе термостойких органорастворимых полимеров (полиариленэфиркетоны, полиимиды) и металлоалкоксисилоксанов.
- Исследовано влияние концентрации, химической структуры металлоалкоксисилоксанов на морфологию дисперсной фазы (размер, форма частиц) нанокomпозитов и их физико-химические свойства.
- Исследовано влияние химической структуры матричных полимеров на процессы формирования дисперсной фазы на основе металлоалкоксисилоксанов и свойства нанокomпозитов.

**Научная новизна полученных результатов:**

- Впервые для получения золь-гель методом полимерных нанокomпозитов 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 полиариленаэфиркетенов 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 вторичным 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 ИСПИМ 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. Использование широкого набора прекурсоров, различающихся типом центрального атома металла и его кремнийорганическим обрамлением, полиариленэфиркетонов и полиимидов различной химической структуры, 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 нанокompозитов.

**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 нанокompозитов, 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 нанокомпозиты» (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 школеконференции «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.

## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Золь-гель процессы лежат в основе большой группы методов получения наночастиц, наноматериалов и нанокомпозитов [1-3]. Наполнение *in situ* полимеров – один из вариантов золь-гель метода. Его научно-практическая привлекательность заключается в возможности целенаправленного выбора прекурсора, в простоте изготовления смесей полимер-прекурсор, мягких условиях формования материалов и, главное, возможности контроля основных химических процессов образования неорганических блоков, частиц в получаемой композиции.

### 1.1. Прекурсоры для золь-гель технологии

Для реализации метода *in situ* наполнения традиционно используют раствор полимера с прекурсором. Возможно использование и расплава полимера, в который вводят прекурсор при экструзионном смешении [4, 5].

К наиболее распространенным предшественникам дисперсной фазы при *in situ* наполнении полимеров относятся алкоксиды кремния  $\text{Si}(\text{OR})_4$  и  $\text{R}'\text{-Si}(\text{OR})_3$ . Среди них наиболее доступны этокси- и метоксипроизводные с  $\text{R} = \text{Et}$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{R}' = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{Vin}$  [2, 6-11]. Формирование дисперсной фазы в полимере проходит в результате гидролиза и поликонденсации прекурсора. Кинетика этих реакций зависит от многих факторов, в число которых входит соотношение вода/прекурсор, катализатор, температура, природа растворителя, концентрация раствора и т.д. [6-11]. К ним также относится химическая структура алкокси-групп прекурсора [12-14]. Например, скорость гидролиза тетраэтоксититана на два порядка выше, чем тетрабутоксититана [15].

Реакции гидролиза и поликонденсации алкоксидов кремния катализируются кислотами (преимущественно, сильными – соляной, серной кислотами, полистиролсульфоновой кислотой), основаниями ( $\text{NaOH}$  или  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) или нуклеофилами (например,  $\text{NaF}$ ). При катализе кислотой вначале происходит быстрое протонирование  $\text{OR}$  или  $\text{OH}$  групп, а в присутствии

оснований атом кремния атакуется гидроксидным или силанолятным анионами. В условиях кислотного катализа гидролиз протекает медленно, и на первых стадиях реакции формируется открытая сетчатая структура, что приводит к последующей конденсации малых кластеров. В условиях основного катализа, наоборот, гидролиз протекает быстро, что способствует образованию сильно сшитых частиц золя уже на первых стадиях процесса [11, 16-18].

Общая схема гидролиза в условиях кислотного и основного катализа приведена на Рисунке 1.1 [10].

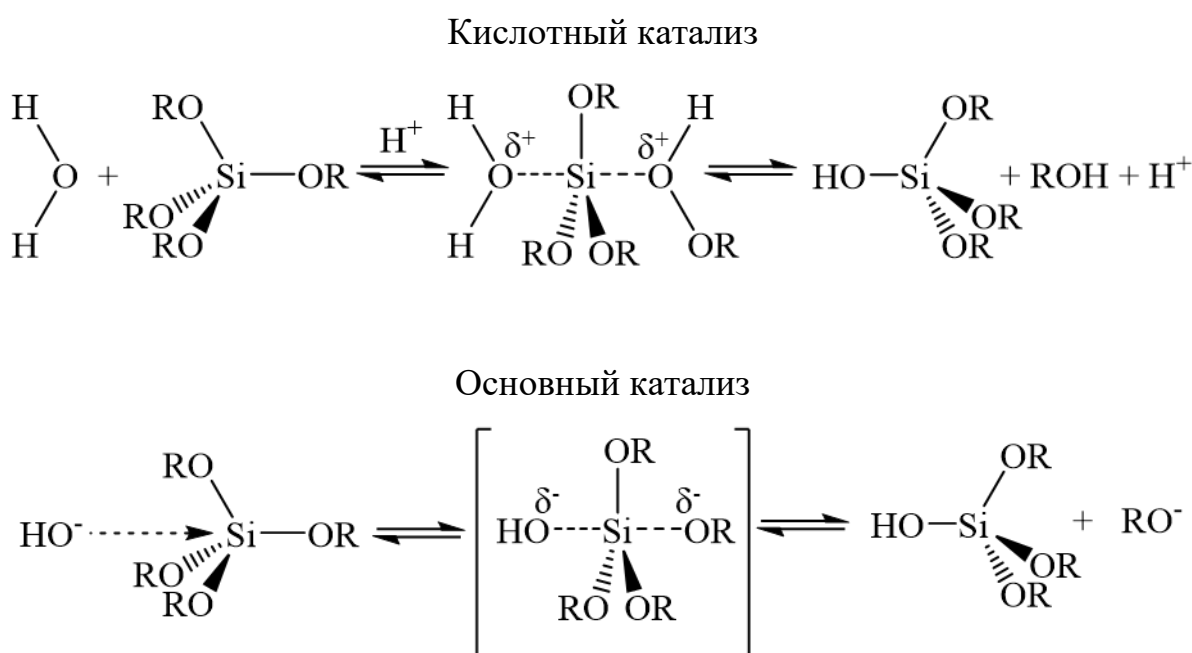


Рисунок 1.1 - Общая схема гидролиза алкоксида кремния в условиях кислотного и основного катализа

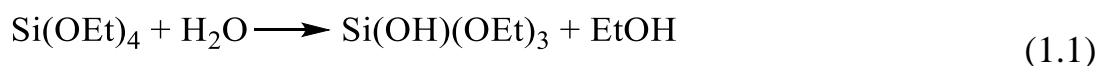
Алкоксиды кремния были использованы для получения нанокомпозитов на основе силоксановых каучуков [19], этилен-пропилен-диенового каучука [20], натурального каучука [21], изопренового каучука [22], эпоксицированного натурального каучука, поливинилового спирта [23], поливинилацетата [24, 25], полиэфирсульфона [26], полиарилэфиркетона [27], поликарбоната [28], полиакриламида [29], эпоксидных смол [30, 31], полиэтиленimina [32] и т.д. Прозрачные нанокомпозиты полимер/диоксид кремния с размерами частиц

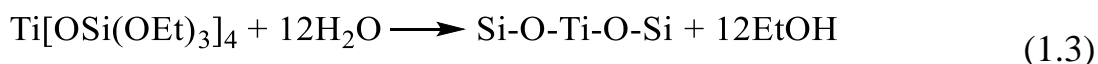
менее 100 нм обычно получают золь-гель методом в условиях кислотного катализа [33, 34].

К широко используемым прекурсорам относятся и алкоксиды металлов  $M(OR)_n$  ( $M=Ti, Zr, V, Zn, Al$  и др.,  $R=Alk, Ar$ ). Они, как и алкоксиды кремния, гидролизуются при добавлении воды, реакцию проводят в органических растворителях. Особенности их кинетики гидролиза и поликонденсации, влияние таких параметров химической структуры как тип центрального атома металла, алкоксигруппы описаны в обзорах [15, 11, 35]. Алкоксиды металлов были использованы для получения нанокомпозитов на основе таких полимеров как целлюлоза ( $Ti(OC_2H_5)_4$  [36]), ПДМС ( $Al(OBu^s)_3$ ,  $Ti(OEt)_4$  и  $Ta(OEt)_5$ ).

Реакционная активность алкоксидов металлов  $M(OR)_n$  в реакциях выше, чем алкоксидов кремния (при одинаковом окружении центрального атома) и зависит от типа атома металла. [18, 35, 37]. Так, активность алкоксидов увеличивается в ряду  $Ti(OR)_4 < Zr(OR)_4 < Ce(OR)_4$  [15, 37]. Авторы [15, 37] отмечают, что в той же последовательности возрастают ионные радиусы указанных атомов, их координационные числа и степени ненасыщенности.

Использование смеси прекурсоров, например, алкоксидов кремния и пропоксидов металлов, позволяет получить неорганический наполнитель смешанного состава [38, 39]. Так, наполнение ПДМС золь-гель методом при использовании диметилдиэтоксисилана  $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$  и пропоксида циркония  $Zr(OPr^n)_4$  позволило авторам работы [40] получить нанокомпозит, в котором неорганический наполнитель представляет собой объединенные силоксановые и циркониевые оксодомены, содержащие связи  $Si-O-Si$ ,  $Zr-O-Zr$  и  $Zr-O-Si(CH_3)_2$ . Подробный анализ механизмов реакций, протекающих в системе алкоксид кремния – пропоксид металла приведен в работах [41, 42]. В упрощенном виде на примере смеси  $Si(OEt)_4$  и  $Ti(OPr^i)_4$  процесс можно представить как протекание следующих реакций:





В работе [43] описано получение гибридных зольей путем простого смешения алкоксидов металлов с метакрилоксипропилтриметоксисиланом и метакриловой кислотой в качестве комплексообразующих лигандов. Использование различных хелатирующих агентов позволило снизить высокую реакционную способность алкоксидов металлов и получить золь, в котором оксодомены металлов гомогенно привиты к кремнеземной матрице.

Металлоорганосилоксаны (МОС) представляют собой класс кремнийорганических соединений, имеющих в основе структурный фрагмент  $\text{RSi-O-M}$  ( $\text{M}$ —атом металла). Своеобразие химических свойств МОС обусловлено присутствием в них связей  $(\text{Si})\text{O-Si}$  и  $(\text{Si})\text{O-M}$ , первая из которых чувствительна к нуклеофильным агентам, а вторая легко разрушается при действии электрофилов. Синтетические методы формирования металлосилоксанового фрагмента и специфические превращения металлоорганосилоксанов, обусловленные координационными свойствами металлического центра, приведены в обзоре [44].

Один из первых способов получения МОС основан на взаимодействии органосиланолов с активными металлами — щелочными, цинком, алюминием



$\text{M}=\text{K}, \text{Na}, \text{Zn}, \text{Al}$ ;  $n$  – степень окисления металла

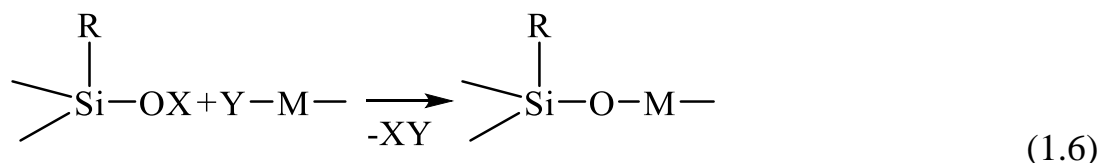
В другой методике используется реакция органосиланолов с металлоорганическими соединениями:



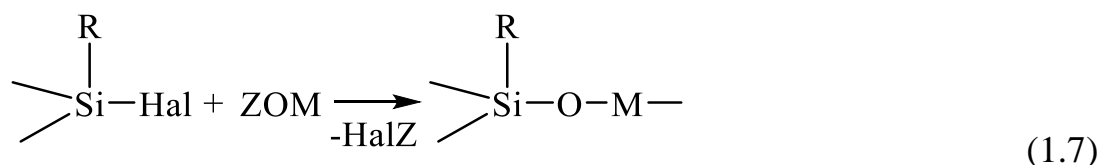
$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$ ;  $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}$ ;  $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ .

Наиболее универсальный метод синтеза МОС основан на гетерофункциональной конденсации, которая может быть проведена

различными способами и позволяет получать как индивидуальные, так и олигомерные МОС (R, R' и R'' - органические заместители):



X = H : Y = Hal, R'O; X = R'' : Y = Hal, AcO; X = Ac; Y = Hal.



Для получения полимерных МОС используют сочетание X=R'', Y=Hal, т.к. низкомолекулярный продукт конденсации (R''Hal) не приводит к деструкции цепи продукта.

Взаимодействие органосилолятов щелочных металлов с галогенидами поливалентных металлов (M') лежит в основе гетерофункциональной конденсации. С помощью этой реакции были получены МОС, содержащие Mg, Zn, Al, Ga, Ti, Zr, Fe, Co, Ni, Cu и другие металлы [44].

Помимо указанных выше способов формирования фрагментов Si-O-M также используется метод, основанный на расщеплении силоксановых звеньев соединениями металлов:

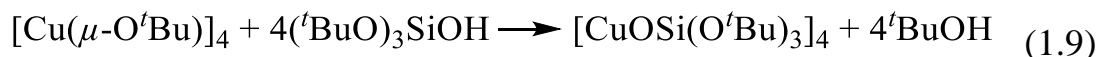


Применение МОС в качестве прекурсоров дисперсной фазы наполнителя сопровождается рядом проблем, одна из которых – трудность в получении однородной многокомпонентной смеси оксидов золь-гель методом, отсутствие фазового расслоения, так как у разных металлов алколяты, алкоксиды прекурсоров гидролизуются с разной скоростью, и получаемые гели состоят из структурных фрагментов Si-O-Si и Si-O-M [44-46].

В работах [47-50] описано получение молекулярных прекурсоров M[OSi(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>]<sub>4</sub> (M=Zr, Hf, Ti, Cu) для металл-кремнеземных материалов. Был определен единый подход получения прекурсоров металл-силикатных



материалов на основе трис(алкокси)силокси комплексов типа  $M[\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3]$ .  
Схема реакции их получения приведена ниже:



Этот подход обеспечивает контроль над стехиометрией на молекулярном уровне и позволяет получать материал с однородным распределением  $\text{MO}_2\text{-SiO}_2$  при низких температурах. Применение подобных прекурсоров позволяет получить бинарную систему, характеризующуюся мольным соотношением  $\text{MO}_2\text{:SiO}_2 = 1 : 4$ . Однако для многих приложений требуется другое молярное соотношения окисдов в составе итогового геля, что предполагает другой синтетический маршрут получения гибридного геля, в состав которого входят ковалентно связанные  $\text{MO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ .

Появление солей Реброва - органо(алкокси)силанолятов натрия [51] определило новый этап в направленном синтезе силоксановых структур, в том числе и в синтезе разветвленных функциональных металлосилоксановых олигомеров. Особенность данных реагентов заключается в том, что они содержат в своем составе качественно различные по химической природе реакционноспособные группировки у одного атома кремния: ионную силанолятную группировку  $\equiv\text{SiONa}$  и ковалентно связанную алкокси-группу  $\equiv\text{SiOR}$ . Это дает возможность при определенных условиях осуществлять химические превращения с участием только одной из них с полным сохранением второй и позволяет получать функциональные соединения, синтез которых практически недоступен в рамках ранее известных методов, в данном случае – полифункциональных металлосилоксанов. На основе солей Реброва был получен ряд функциональных металлоалкоксисилоксанов [52], общей формулы  $M[\text{OSiR}^n(\text{OAlk})_{2-n}]_m$ , где  $M$  двух- или трехвалентный металл из ряда: Zr, Zn, Fe(II), Fe(III), Ce, Cu, Cr, Sm, Eu, а значение  $m$  соответствует валентности металла; Alk означает заместитель  $\text{CH}_3\text{-}$  или  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-}$ ;  $\text{R}'$  - заместитель  $\text{CH}_3\text{-}$  или  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$  или  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{-}$ ;  $\text{R}''$  - заместитель  $\text{CH}_2=\text{CH-}$ ;  $n$  равно 0 или 1.

Металлоалкоксисилоксаны являются новыми, мало изученными многофункциональными агентами золь-гель процесса. Как было установлено авторами работы [53], металлоалкоксисилоксаны являются не только катализаторами гидролиза и поликонденсации, но и сшивающими агентами, которые способны встраиваться в структуру формирующейся трехмерной силоксановой сетки. В другой работе [54] было обнаружено, что высокая реакционная активность этих прекурсоров изменяет гидролитическую поликонденсацию этилсиликата в объеме полимера при нормальной влажности.

В настоящее время происходит накопление знаний о новых металлоалкоксисилоксановых прекурсорах, определяются общие принципы получения гибридных систем с их использованием и факторы управления морфологией и свойствами органо-неорганических систем.

Не смотря на кажущуюся простоту получения наполненных полимеров методом *in situ* наполнения (приготовление смеси полимер-прекурсор, формирование геля, сушка, термообработка), есть два фактора, препятствующих его широкому распространению. Одним из ограничений этого метода является то, что его нельзя использовать в достаточно полярных средах, а именно, водные или спиртовые растворы, которые относятся к экологически безопасным растворителям. Кроме того, процесс получения пленки нанокompозита предполагает использование катализаторов и, главное, воды, которую или вводят в объем реакционной смеси или проводят гелеобразование системы во влажной среде. Не мало важной причиной является и многомаршрутный механизм формирования неорганической составляющей материала и, как следствие, сложность контроля процесса и достижимости полной конверсии алкоксигрупп. Как следствие, получаемый материал может иметь нестабильные свойства, изменяющиеся в ходе хранения, эксплуатации.

Упростить и сделать более удобной, технологичной процедуру получения нанокompозитов на основе прекурсоров, содержащих атомы кремния, металла, их смесей, возможно в том случае, если прекурсоры неорганической фазы будут настолько активными, что катализатор,

инициирующий процесс образования новой фазы, можно будет исключить, а сам золь-гель процесс проводить в условиях нормальной влажности. Это позволит разработать новый, универсальный подход к получению гибридных материалов, в основу которого будут входить хорошо контролируемые химические процессы, а сам метод - быть адаптируемым к различным типам полимерных матриц.

## 1.2. Структура и свойства *in situ* наполненных полимеров

Методом *in situ* наполнения получены нанокомпозиты на основе самых различных типов полимеров – каучуков, термопластов, терморектопластов, полиэлектролитов и т.д. Трудно найти полимер, который не был бы использован в качестве матрицы для наполнения этим способом. Результаты исследований нанокомпозитов, полученных золь-гель методом и, в частности, *in situ* наполнением, представлены в многочисленных публикациях и обобщены в ряде обзоров и монографий [17, 20, 55, 56]. С помощью золь-гель метода были изготовлены нанокомпозиты с высоким показателем преломления, улучшенными механическими [20], газобарьерными или газоразделительными свойствами [17] и т.д. Они востребованы в медицине, оптоэлектронике, аэрокосмической технике и в других высокотехнологичных областях промышленности; используются для получения пленок, покрытий, волокон и т.д.

По сравнению с методами, основанными на механическом смешении наноразмерного наполнителя и полимера, в случае золь-гель метода достигается более равномерное распределение наночастиц в объеме матрицы, усиливается взаимодействие на межфазной границе наночастица–полимер. В работах [57-59] были получены композиционные материалы на основе полипропилена (ПП) и оксида титана двумя способами: *in situ* наполнение расплава ПП и смешение расплава ПП с  $\text{TiO}_2$  анатазной формы. Авторами было показано, что именно метод *in situ* наполнения ПП позволил получить нанокомпозиты со средним размером частиц 10 нм и с равномерным их

распределением по всему объему полимерной матрицы. При экструзионном смешении размер неорганической фазы в ПП находился в микроразмерном диапазоне, и пленки, полученные данным методом, были мутными. Разница в размерах получаемых частиц дисперсной фазы предопределила и различия в свойствах конечных материалов. В частности, согласно [57], композиты, полученные *in situ*, проявили большую анитбактериальную активность по сравнению с классическим композитом.

Сравнение двух способов получения материалов при одинаковом составе проведено в работе [60]. Нанокompозиты на основе полиамида-6,6 и кремнезема были получены золь-гель методом при температуре окружающей среды. Прекурсором неорганической фазы был использован тетраэтоксисилана (ТЭОС) в различных концентрациях. Его гидролитическая поликонденсация проходила в условиях кислотного катализа в объеме полимерной матрицы, растворенной в муравьиной кислоте. Согласно результатам атомно-силовой микроскопии, нанокompозитные пленки, полученные золь-гель методом, содержали частицы  $\text{SiO}_2$  размером менее 100 нм, а сами частицы образовывали сетчатые и линейные структуры. Напротив, в материалах, полученных методом экструзионного смешения, наблюдалась существенная агрегация кремнезема. Температура плавления гибридных нанокompозитных пленок несколько снизилась по сравнению с чистым полимером, при этом, как показал термогравиметрический анализ, повысилась их термическая стабильность (на  $\sim 20^\circ\text{C}$ ).

Конечная структура композита (формирование трехмерной неорганической сетки, частиц, их агрегатов) определяется соотношения скоростей основных процессов, протекающих в системе полимер-прекурсор. Однако реакционную активность прекурсора, предопределяющую кинетику образования неорганического блока системы, можно рассматривать как “основной фактор”. Изменение реакционной активности прекурсора при прочих равных условиях получения композита оказывает влияние не только на структуру получаемого материал, но и на его свойства. Так, авторы работы [61]

сравнивали композиционные материалы на основе поли(N-винилкарбазола) (ПВК), где в качестве прекурсоров  $TiO_2$  использовали эталонный изопропоксид титана  $[Ti(iOPr)_4]$  и тетракис(9Н-карбазол-9-илэтил-окси)титан  $[Ti(OeCarb)_4]$  с более объемным заместителем. Результаты показали, что более низкая реакционная способность  $Ti(OeCarb)_4$ , обусловленная химической структурой лиганда, который препятствовал преждевременному гидролизу за счет сильных стерических затруднений, привела к более равномерному распределению наполнителя по всему объему полимерной матрицы. Положительный эффект в улучшении свойств ПВК-композитов обусловлен и химической структурой органического обрамления центрального атома, близкой к структуре мономерных звеньев полимера.

Как отмечалось выше, при *in situ* наполнении формирование дисперсной фазы происходит в растворе полимера при нарастании вязкости раствора из-за испарения растворителя. Адсорбция полимера на поверхностях формирующихся и растущих частиц, образование между полярными группами макромолекул и гидроксильными группами интермедиатов новой фазы водородных или ковалентных связей способно изменить кинетики процессов гидролиза и конденсации прекурсора, стабилизировать образующиеся наночастицы и препятствовать их агрегации [62-64]. Например, в работе [65] показано влияние полимерной матрицы, в роли которой выступал поливинилпирролидон (ПВП), на золь-гель процесс получения наночастиц на основе ТЭОС, катализируемый аммиаком. Было обнаружено, что концентрация ПВП играет важную роль в кинетике гидролиза ТЭОС. Результаты  $^{29}Si$  ЯМР показали, что увеличение концентрации поливинилпирролидона в растворе снижает как скорость гидролиза, так и скорость конденсации ТЭОС, причем скорость конденсации снижается в большей степени, чем скорость гидролиза. Причина заключалась в стабилизации золь макромолекулами ПВП, благодаря образованию водородных связей между силанольными группами на поверхности частиц и электроотрицательными амидными группами ПВП, а также в создании барьера, препятствующего агрегации образующихся частиц.

Стабилизирующую роль матричного полимера исследовали и авторы работы [66]. Они показали, что матричный полимер, полиакрилат, способен изменить кинетики гидролитической поликонденсации прекурсора. На начальных этапах влияние полимера на гидролиз тетраэтоксисилана очень мало, но по мере уменьшения содержания воды в реакционной смеси происходит значительное уменьшение его скорости. Уменьшение скорости поликонденсации авторы связали с «блокированием» растущих частиц полиакрилатом. В результате, вероятность протекания реакций внутримолекулярной циклизации в объеме частиц выше, чем реакции удлинения линейных цепей. Присутствие полиакрилата в реакционной смеси также влияет на протекание реакции конденсации. Авторы цитируемой работы предположили, что из-за макромолекул полиакрилата уменьшается скорость конденсации, поскольку они предотвращают взаимные столкновения между различными молекулами силоксана, реакции которого происходят в объеме полимера, а также препятствуют удлинению его цепей. Как следствие, реакции внутримолекулярной циклизации становятся более предпочтительными, чем реакции удлинения линейных цепей. Авторами работы сделан вывод, что присутствие полиакрилата в смеси способно изменить степень конденсации и степень сшивания сетки в готовом продукте.

Следует отметить особо, что использование техники *in situ* наполнения позволяет получить нанокомпозиты на основе термо- и терmostойких термопластов, таких как полиариленэфиркетоны, полиариленэфирсульфоны, избегая стадии экструзионного смешения полимеров с наноразмерными частицами при повышенных температурах (300-400°C) [27, 67, 68] или высокотемпературного компаундирования [69]. Так, наряду с уникальными физическими и механическими характеристиками, полиариленэфиркетоны растворимы в ряде органических растворителей [70], что делает их пригодными для получения нанокомпозитов золь-гель методом [14, 71-76]. Полученные материалы на их основе перспективны для создания высокотемпературных мембран [27], покрытий с пониженным коэффициентом трения [77, 78], и

покрытий, стойких к воздействию агрессивных факторов околоземной орбиты [79].

Метод *in situ* наполнения является распространенным инструментом получения наполненных полиимидов (ПИ). Из-за плохой растворимости ароматических ПИ их наполнение неорганическими частицами осуществляют в две стадии [3, 80-83]. Сначала получают смесь полиамидокислота/наполнитель, а затем проводят имидизацию полиамидокислоты при повышенных температурах. Применение огнорастовримых полиимидов значительно упрощает процедуру получения композитов на их основе [84, 85]. Тем не менее, для прохождения гидролитической поликонденсации «традиционных» прекурсоров требуются вода (или влажная среда) и катализатор.

Наполнение полимеров *in situ*, как и в случае введения микроразмерных частиц, преследует цель улучшить эксплуатационные свойства полимерных материалов. Критический анализ известных литературных данных позволяет сделать вывод, что в большинстве случаев этот вариант получения нанокompозитов направлен не на повышение механических свойств материалов, а в большей степени на придание (или повышение) функциональных характеристик – оптические, диэлектрические, теплопроводные, на повышение термостабильности, огнестойкости, стойкости к абразивному износу или стойкости к воздействию УФ излучения, атомарного кислорода, получению гидрофобных, антикоррозионных и защитных покрытий и т.д. [36, 86-91].

В качестве примера, иллюстрирующего малоэффективность этого приема наполнения полимеров для получения нанокompозитов, температурный интервал эксплуатации которых превышал бы соответствующий интервал для исходного полимера, можно привести результаты исследования температуры стеклования ( $T_g$ ). Отсутствие значимого изменения  $T_g$  нанокompозитов на основе термопластичных полимеров, которые были изготовлены по технологии *in situ* наполнения, наблюдали авторы ряда работ [17, 26, 92-96]. В Таблице 1.1

обобщены результаты измерений температуры стеклования нанокomпозитов, содержащих не более 10 мас.% наполнителя.

Таблица 1.1 - Температуры стеклования нанокomпозитов, полученных при *in situ* наполнении различных термопластичных полимеров [17, 26, 92-96]

Полимер	Прекурсор	Содержание прекурсора, мас.%	Содержание наполнителя, мас.%	$\Delta T_g$ , °C
Полиметилметакрилат	ТЭОС		3	4
			4	3
Полиметилметакрилат	ТЭОС	2		7,7
		3		7,7
Полинеопентилизофталат	ТЭОС		3	0.7
Полиэфирсульфон	ТЭОС		10	8
Полиэтилентерефталат	ТЭОС		3,5	6
Поликарбонат	ТЭОС		5	10,5
Полибензоксазол	ФТЭОС	20		12

Видно, что максимальное значение  $\Delta T_g$  составляет 12 град. Вероятно, для повышения температуры стеклования нанокomпозита, новое значение которой оказало бы влияние на температурный интервал эксплуатации материала, необходим другой подход. В частности, прививка макромолекул к поверхности наночастиц путем химических реакций или участие функциональных, например, алкилсилильных групп полимера в формировании неорганической фазы системы. Последний способ был реализован авторами работы [97]. В этом случае в результате участия в гидролитической поликонденсации прекурсора (тетраэтоксисилана) концевых триэтилсилильных групп матричного полимера (модифицированного полиэфирамида), образовывались наночастицы, которые, по сути, являлись неорганическими



узлами сшитой структуры нанокompозита. Его температура стеклования отличалась от температуры стеклования матричного полимера на 22 градуса.

Авторы работы [71] предприняли попытку установить зависимость температуры стеклования *in situ* наполненного аморфного полиариленэфиркетона от структуры композита, возможного взаимодействия концевых групп полимера с гидроксильными группами интермедиатов или частиц дисперсной фазы. Основываясь на экспериментальных результатах, был сделан вывод, что попытка связать повышение температуры стеклования наполненных *in situ* полимеров только с одним из факторов, которыми традиционно оперируют для объяснения эффекта (размер, форма и концентрация наночастиц, иммобилизация полимера, хемосорбция макромолекул на поверхности наночастиц или их прививка по концевым группам к наночастицам наполнителя) может привести к ошибочным заключениям. Скорее всего, свойства этих нанокompозитов определяются совокупностью факторов, вклад каждого из которых изменяется в зависимости от химической структуры, скорости реакции и концентрации прекурсора, а также химической структуры матричного полимера, в частности, присутствия в макромолекулах полярных фрагментов или активных концевых групп.

Обобщая сказанное, можно сделать вывод, что поиск и использование высоко реакционноспособных прекурсоров для золь-гель технологии, которые позволят сформировать неорганические структуры в полимере в условиях нормальной влажности - актуальная задача, решение которой будет способствовать разработке упрощенного технологического приема получения полимерных нанокompозитов с равномерным распределением наноразмерной дисперсной фазы заданной морфологии. Обладая новыми или улучшенными функциональными свойствами, полученные материалы будут востребованы в различных высокотехнологичных отраслях промышленности.

### 1.3. Полиимиды – перспективные полимеры для защитных покрытий космических материалов

Полимерные материалы широко используются в конструкциях современных космических аппаратов (КА) в виде пленок терморегулирующих покрытий и слоев экранно-вакуумной теплоизоляции, в виде волокон в нитях и тканях чехлов и экранов, входят в состав композиционных материалов, красок и клеев. Околоспутниковая среда на высотах 200–800 км агрессивна по отношению к полимерным пленкам и покрытиям КА: высокий вакуум, ультрафиолетовое излучение, перепады температур, заряженные частицы, микрометеориты, атомарный кислород (АК) и т.д. [98-101]

Среди перечисленных факторов наибольшую опасность для полимеров, в том числе, и для полиимидов представляет АК [99, 100, 102-105]. Из-за высокой орбитальной скорости КА энергия столкновения атомов кислорода с поверхностью составляет около 5 эВ. Как следствие, набегающий поток АК вызывает эрозию и окисление поверхности полимера за счет разрыва химических связей и образования летучих соединений, таких как оксиды углерода, азота, воды и т.д. Все это приводит к быстрой деградации покрытия, ухудшению его защитных свойств и в итоге к сокращению сроков эксплуатации КА.

Полиимиды (ПИ) как термо-, крио- и эрозионно-стойкие полимеры являются перспективными материалами для использования их в качестве защитных покрытий конструкций КА, космических материалов [79, 84, 102, 106-108]. На сегодняшний день существует несколько направлений защиты полиимидов от воздействия АК. В основе одного из них заложено формирование внешнего защитного слоя на поверхности ПИ покрытия [79, 101, 104]. В качестве внешнего защитного слоя применяются металлы и сплавы [109-111], керамические покрытия [112-114], оксиды металлов ( $Al_2O_3$  [112],  $TiO_2$  [115],  $SnO_2$  [116],  $ZnO$  [117]), диоксид кремния [118-120].

Другой подход базируется на упрочнении внешнего поверхностного слоя путем ионной имплантации в полимер ионов кремния, алюминия или

бора, которые под воздействием АК переходят в оксиды, что способствует защите более глубоких слоев полимера [121].

Для повышения стойкости ПИ-покрытий к воздействию АК используют так же и такие подходы как смешение полимеров, сополимеризация [122], введение неорганических блоков в макромолекулярную цепь полимера [123-126]. Предпочтение отдается фосфор- или кремний содержащим структурам из-за их потенциальной способности образовывать инертный неорганический защитный слой на поверхности ПИ-покрытия при воздействии атомарного кислорода. Внешнее "самоорганизующееся" покрытие препятствует эрозионному износу полимера при воздействии АК и затрудняет проникновение атомарного кислорода во внутренние слои полимера. Защитный слой материала образуется после уноса верхнего органического слоя [79, 129]. Эффективность применения в качестве защитных покрытий гибридных полиимидных материалов показано авторами работ [104, 123-129].

Каждый из перечисленных выше способов имеет свои достоинства и недостатки. Например, нанесение поверхностного защитного слоя требует решения проблемы его адгезии к полиимидной подложке. В следствие разных коэффициентов термического расширения полимера и неорганического покрытия последнее растрескивается, а образующиеся микротрещины открывают доступ АК к внутренним слоям полимера, способствуя его деградации. Методика ионной имплантации трудно применима для обработки больших площадей.

Полиимиды, содержащие структуры с  $-Si-O-Si-$  связями, например, POSS- блоки в основной или боковой цепи макромолекулы [123-125], можно было бы рассматривать как перспективные материалы, устойчивые к воздействию АК. Однако, по мнению авторов работы [129], сам процесс разработки POSS - полиимида относительно дорог и сложен для промышленного производства. С целью «удешевления» синтеза ими был использован сверхразветвленный полисилоксан в качестве блоков с  $-Si-O-Si-$  связями в ПИ [129]. Тем не менее варьирование исходных реагентов для

получения гибридных полиимидов не отменяет главного – разработку синтеза новых полимеров, что не упрощает коммерциализацию технологического процесса. Наполнение полиимида неорганическими частицами не требует разработки новых синтетических схем и выглядит коммерчески более привлекательным для получения защитных ПИ-покрытий.

В работах [123, 125, 129-132] отмечалось, что стойкость к воздействию атомарного кислорода полиимида, содержащего в своем составе частицы кремнезема или блоки Si-O-Si, основан на формировании внутреннего защитного слоя который препятствует эрозионному износу полимера при воздействии АК и затрудняет проникновение атомарного кислорода во внутренние слои полимера. Основываясь на этом механизме, можно определить основные направления повышения стойкости к АК ПИ покрытий, материалов. Это повышение «качества» формируемого внутреннего защитного слоя, которое определяется его поверхностной плотностью. Очевидно, что указанный параметр зависит от концентрации Si-O-Si блоков и их распределения в полимере. Так, повышение содержания POSS- блоков в ПИ увеличивает его стойкость к АК [129-132].

Известно, что введение в ПИ как частиц SiO<sub>2</sub> [132, 133], так и частиц ZrO<sub>2</sub> [134], TiO<sub>2</sub> [135] или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [112] способствует повышению стойкости ПИ материалов к воздействию АК. Описанный выше механизм эрозионной защиты от АК реализуется и в ПИ, наполненного по золь-гель методу с использованием традиционных прекурсоров неорганической составляющей композиции (органо-функциональные силаны, алкоксиды металлов или их смеси [2, 3, 8, 136]). Однако, отражая физическую суть защитной функции наполнителя, он не учитывает роли элементного состава (-Si-O-Si-, -M-O-M-, M=металл), а более конкретно, наличие атомов металла во внутреннем защитном слое. Для экспериментального решения этой задачи удобными объектами являются металлоалкоксисилоксаны. С одной стороны, их использование совместно с органорастворимым ПИ позволяет получать наполненные *in situ* покрытия или пленки в одинаковых условиях методом «one-step», т.к. отсутствует стадия

имидизации смеси полиамидокислота/наполнитель и не требуются условия повышенной влажности, введение катализатора в реакционный объем при *in situ* наполнении полимера [73-76]. С другой стороны, образующиеся в полимере частицы имеют гибридную структуру, включающую блоки -M-O-Si-O-Si- [75,76]. Использование этих новых прекурсоров с разным типом центрального атома металла позволит варьировать элементный состав защитного слоя, не изменяя технологию получения нанокомпозитов.

Критический анализ литературных данных, посвященных получению и исследованию защитных свойств наполненных ПИ, показывает, что их трудно сравнивать между собой с целью определения эффективности того или иного типа наполнителя. Для решения практических задач необходимо определить параметр, позволяющий разработчикам оценить результативность наполнения полимера и выбрать нужный им наполнитель при разработке защитных покрытий и материалов. Это важно и при поиске новых прекурсоров, наполнителей при создании полимерных композитов, способных эксплуатироваться в условиях околоземной орбиты.

#### **1.4. Постановка задачи исследования**

Анализ литературных данных показывает, что на сегодняшний день золь-гель метод является популярным способом получения композиционных материалов из-за простоты приготовления исходных смесей (смешение на молекулярном уровне), низких температур обработки, возможности контролировать размер, форму и морфологию получаемых материалов. Неотъемлемым преимуществом золь-гель технологии является возможность химической модификации прекурсоров и способность в значительной степени изменять свойства материала, тонко подстраивая его под конкретные нужды.

Как правило, в качестве исходного сырья для осуществления золь-гель процесса используются алкоксиды соответствующих химических элементов. В случае алкоксидов кремния, наиболее распространенными прекурсорами являются тетраметоксисилан и тетраэтоксисилан. Однако гидролитические

процессы этих производных в объеме полимера проходят во влажной среде, в присутствии катализатора. Кроме того, в случае тетраметоксисилана выделяется токсичный метанол. Необходимость проведения гелеобразования неорганической фазы в таких условиях препятствуют широкому распространению этого метода получения нанокомпозитов.

Золь – гель метод – это многоступенчатый, непрерывный процесс, требующий регулирования большого количества параметров. Как следствие, масштабирование золь-гель технологии может сопровождаться невоспроизводимостью или непостоянством свойств выпускаемых партий готовой продукции. Один из вариантов решения проблемы – поиск высоко реакционноспособных прекурсоров наночастиц, которые будут способствовать упрощению процедуры получения композиционных материалов, так как формирование неорганических структур в полимере будет происходить в условиях нормальной влажности и без добавления дополнительных реагентов в систему.

Анализируя совокупность сведений, представленных в литературном обзоре, можно сделать вывод, что существует необходимость создания нового, универсального подхода к получению нанокомпозиционных материалов, в основу которого должны входить хорошо контролируемые химические процессы, а сам метод - быть адаптируемым к различным полимерным матрицам. Решение поставленной задачи возможно при использовании функциональных металлоалкоксисилоксанов, которые способствуют формированию неорганических структур в объеме полимера в условиях нормальной влажности и последующей термообработки, в ходе которых достигается полная конверсия функциональных групп. Это позволит избежать *post-эффектов* и изменения свойств нанокомпозитов при их хранении или эксплуатации.

В связи с этим, в данной работе методологию *in situ* наполнения полимеров предлагается использовать для получения композитных пленочных материалов на основе органорастворимых термостойких

полиарилэфиркетонов, полиимидов и новых прекурсоров – металлоалкоксисилоксанов различной структуры. Другой важный вопрос, требующий систематического изучения, связан с установлением влияния образовавшихся в полимерах частиц на свойства нанокомпозитов (температуру стеклования, термостойкость, механические характеристики) и, в частности, на стойкость к воздействию атомарного кислорода нанокомпозитов на основе полиимидов.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Компоненты для получения наполненных *in situ* полимеров

#### 2.1.1. Матричные полимеры

Использовали аморфные полиариленэфиркетоны и полиимиды разного химического строения.

Полиариленэфиркетоны (ПАЭК) были получены по известным методикам [70] и предоставлены лабораторией полиариленэфиркетонов ИНЭОС РАН. Структурные формулы полимеров на основе бисфенола А и 2,2-бис(4'-гидроксифенил)пропана (далее ПАЭК-1), 4,4'-дифторбензофенона и 3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталида (ПАЭК-2), 4,4'-дифторбензофенона и смеси двух бисфенолов, а именно, 3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталида и 3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталимидин (ПАЭК-3) приведены на Рисунке 2.1:

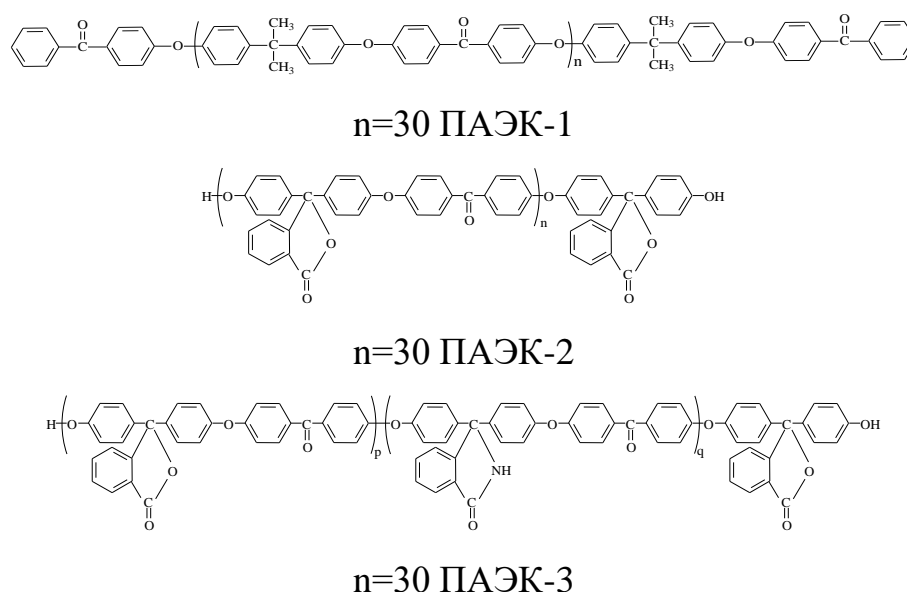


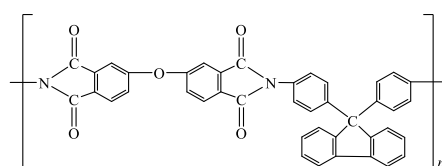
Рисунок 2.1 - Структурные формулы полиариленэфиркетонов различного строения

ПАЭК-1 и ПАЭК-2 - гомополимеры; ПАЭК-3 - статистический сополимер. Приведенные вязкости ПАЭК-1, ПАЭК-2 и ПАЭК-3, измеренные при

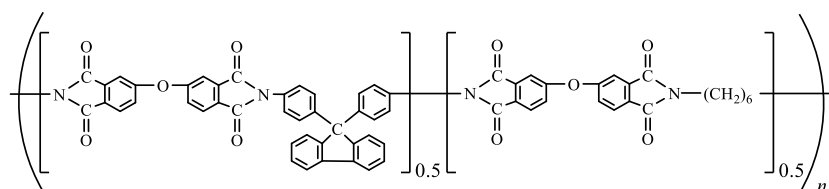


использовании растворов полимеров в хлороформе при 25°C, равны 0.55, 0.47 и 0.36 дл/г соответственно.

Полиимиды были синтезированы по известной методике [137] и предоставлены лабораторией высокомолекулярных соединений ИНЭОС РАН. Структурные формулы полимеров на основе 4,4'-(9-флуоренилиден)дианилина и 3,3',4,4'-дифенилоксида тетракарбоновой кислоты (ПИ-1), анилинфлуорена и 3,3',4,4'-дифенилоксид тетракарбоновой кислоты (ПИ-2) приведены на Рисунке 2.2:



ПИ-1



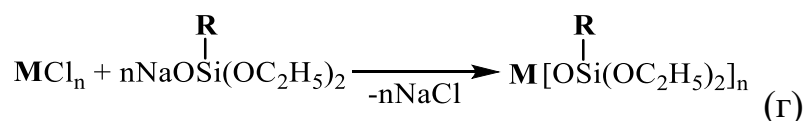
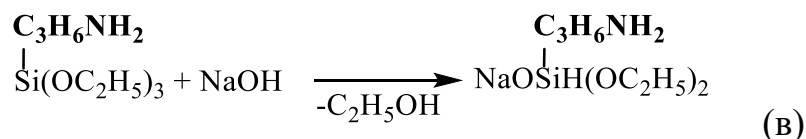
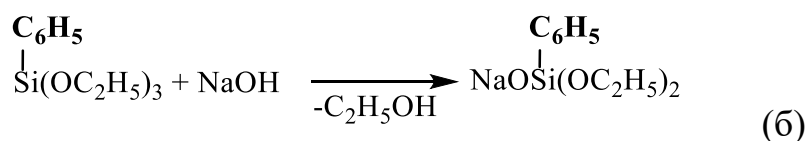
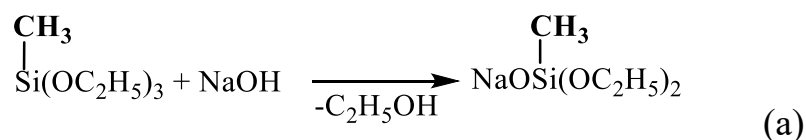
ПИ-2

Рисунок 2.2 - Структурные формулы полиимидов различного строения

ПИ-1- гомополимер; ПИ-2 - статистический сополимер. Приведенные вязкости, измеренные для растворов полимеров в N-метилпирролидоне при 25 °С, равны 0,97 и 0,76 дл/ г для ПИ-1 и ПИ-2 соответственно.

### 2.1.2. Прекурсоры

Прекурсорами дисперсной фазы в наполненных полимерных пленках служили металлоалкоксисилоксаны. Их синтез осуществляли в две стадии: сначала получали органодиэтоксисиланолята натрия (Рисунок 2.3 а, б, в) в соответствии методикой, описанной в работе [138], а затем проводили его обработку хлоридом металла (Рисунок 2.3 г).



где, R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NH<sub>2</sub>, а M = Al, Fe, Cr, Ga, Ti, Zr, Hf, Nb

Рисунок 2.3 – Схема синтеза металлоалкоксисилоксанов: синтез органодиэтоксисиланолята натрия (а, б) и реакция его взаимодействия с хлоридом металла (в, г)

Ниже приведены методики синтеза прекурсоров.

**Метилдиэтоксисиланолят натрия NaOSi(Me)(OEt)<sub>2</sub>.** Все операции проводились в среде аргона. К 102.07 г (0.5724 моль) метилтриэтоксисилана при интенсивном перемешивании добавили 7.67 г (0.1908 моль) гидроксида натрия. Перемешивали смесь до полного растворения гидроксида натрия при комнатной температуре (~1 ч). Полученную смесь упарили от летучих в вакууме (1 Торр) при 60-75°C. Получили 32.29 г белой пастообразной массы. Выход продукта составил 98%.

**Фенилдиэтоксисиланолят натрия NaOSi(Ph)(OEt)<sub>2</sub>.** Все операции проводились в среде аргона. К 59.13 г (0.2460 моль) фенилтриэтоксисилана при интенсивном перемешивании добавили 3.28 г (0.0820 моль) гидроксида натрия. Перемешивали смесь при 50°C до полного растворения гидроксида натрия (~30 мин). Полученную смесь упарили от летучих в вакууме (1 Торр) при 150-170°C.

Получили 19.20 г белой пастообразной массы – фенилдиэтоксисиланолята натрия. Выход продукта составил 99%

**3-аминопропилдиэтоксисиланолят натрия  $\text{NaOSi}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2)(\text{OEt})_2$ .**

Все операции проводили в токе аргона. Смесь 3-аминопропилтриэтоксисилана (12.45 г, 0.0565 моль) и гидроксила натрия (2.26 г, 0.0565 моль) в 25 мл осушенного ТГФ кипятили в течение получаса до полного растворения гидроксида натрия. Полученную смесь упарили от летучих ( $p = 1$  Торр,  $60^\circ\text{C}$ ). Получили 11.68 г бесцветной мутной высоковязкой жидкости - 3-аминопропилдиэтоксисиланолята натрия. Выход продукта составил 96%.

Последующее взаимодействие синтезированного соединения с хлоридом металла в стехиометрических количествах проходило в среде органического растворителя, сопровождалось небольшим экзотермическим эффектом и приводило к получению полиэтокси-функционального металлосилоксана.

**Трис-(метилдиэтоксисилокси)алюминий** (далее Al-Me-силоксан) получали из суспензии 5.23 г (0.0329 моль) хлорида алюминия (III) в 30 мл осушенного толуола и раствора 19.05 г (0.1106 моль) метилдиэтоксисиланолята натрия в 200 мл осушенного толуола. Реакцию вели в течение 3 часов. Получили раствор, содержащий после упаривания 13.20 г бесцветной прозрачной вязкой жидкости. Выход продукта составил 71 %.

**Трис-(метилдиэтоксисилокси)железо** (Fe-Me-силоксан). К 106,9 г (0,60 моля) метилтриэтоксисилана при интенсивном перемешивании ввели 8,0 г (0,20 моля) гидроксида натрия. При охлаждении смеси до  $\sim 25^\circ\text{C}$  щелочь полностью растворилась в течение 0,5 ч. Образовавшийся этиловый спирт и избыток метилтриэтоксисилана удалили в вакууме 1 мм рт. ст. при  $60-70^\circ\text{C}$  на роторном испарителе с масляным насосом. В результате получили 33,43 г белой пастообразной массы - натрийоксиметилдиэтоксисилана. Выход продукта 95%.

**Теткакис-(метилдиэтоксисилокси)титан** (Ti-Me-силоксан). Раствор 4,29 г (0,0249 моля) натрийоксиметилдиэтоксисилана (изб. 3,8%) в 30 мл толуола прикапывали к раствору 1,14 г (0,0060 моля) хлорида титана (IV) в 30 мл толуола, температура поднялась на 9 градусов. Реакционную смесь

перемешивали 2 часа при 40°C. Реакционную смесь центрифугировали, раствор декантировали от осадка хлорида натрия, осадок промывали толуолом и снова центрифугировали. Выход хлорида натрия 2,08г (на 0,68г больше теор. количества -148,6%). Целевой продукт представляет собой прозрачную, бесцветную, вязкую жидкость с выходом 2,87г (73,5%). С учетом оставшегося продукта в NaCl выход целевого продукта - 3,55г (91%).

**Трис-(метилдиэтоксисилокси)галий (Ga-Me-силоксан).** К раствору 2,31 г (0,0131 моля) хлорида галия в 30 мл осушенного толуола медленно, не допуская сильного разогрева смеси, добавляли раствор 6,44 г (0,0374 моля) натрийоксиметилдиэтоксисилана в 25 мл осушенного толуола. Смесь перемешивали при 40°C 2 часа. Раствор продукта отделяли от выпавшего осадка – хлорида натрия – центрифугированием. Целевой продукт представляет собой бесцветную, прозрачную вязкую жидкость с выходом 5,27 г. Выход продукта 75%.

**Трис-(3-аминопропилдиэтоксисилокси)хром (Cr-силоксан)** получали из суспензии 2.97 г (0.0188 моль) хлорида хрома (III) в 30 мл осушенного моноглима и раствора 11.68 г (0.0542 моль) 3-аминопропилдиэтоксисиланолята натрия в 70 мл осушенного моноглима. Все операции проводили в токе аргона. После отделили раствор от осадка – хлорида натрия – центрифугированием, маточный раствор (насыщенного изумрудного цвета) анализировали. Содержание сухого вещества в растворе составило 4.63 г. Выход продукта 39%.

**Тетракис-(метилдиэтоксисилокси)цирконий (Zr-Me-силоксан).** Раствор 4,41 г (0,0256 моля) натрийоксиметилдиэтоксисилана в 40 мл абсолютного моноглима прикапали при перемешивании к суспензии 1,50 г (0,0064 моля) хлорида циркония (IV) в 50 мл абсолютного моноглима. При этом наблюдали разогрев реакционной смеси до 30°C и выпадение белого осадка. Далее перемешивали смесь при 40°C до нейтральной реакции среды в течение 4 часов. Раствор целевого продукта отделили от образовавшегося осадка – хлорида натрия - центрифугированием. Целевой

продукт представляет собой вязкую жидкость желтого цвета, хорошо растворимую в органических растворителях с выходом 4.4 г (98%). Целевой продукт представлял собой густую, желтую, вязкую жидкость с выходом 22,03 г (67%).

**Тетракис-(метилдиэтоксисилокси)гафний** (Hf-Me-силоксан). Раствор 4,39 г (0,0255 моля) натрийоксиметилдиэтоксисилана в 20 мл абсолютного толуола прикапали при перемешивании к суспензии 2,71 г (0,0065 моля) хлорида гафния (IV) в 35 мл абсолютного толуола. При этом наблюдали разогрев реакционной смеси до 35°C и выпадение белого осадка. Реакционную смесь перемешивали 3 часа при 40°C. После перемешивания - среда нейтральная. Реакционную смесь центрифугировали, раствор декантировали от осадка хлорида натрия. Целевой продукт представляет собой густую бесцветную жидкость, хорошо растворимую в органических растворителях с выходом 5,4г (81%).

**Пентакис-(метилдиэтоксисилокси)ниобий** (Nb-Me-силоксан) получали из суспензии 2.605 г (0.0096 моль) хлорида ниобия (V) в 70 мл осушенного толуола и раствора 7.98 г (0.0464 моль) метилдиэтоксисиланолята натрия в 35 мл осушенного толуола. Все операции проводили в токе аргона. Реакцию вели в течение 1 часа. В ходе процесса цвет реакционной массы изменялся в следующем порядке: желтый – коричневый – оранжевый – желтый – бесцветный. Получили раствор, содержащий после упаривания 4.45 г бесцветной прозрачной вязкой жидкости. Выход продукта составил 55 %.

**Трис-(фенилдиэтоксисилокси)железо** (Fe-Ph-силоксан). К суспензии 1,62 г (0,0099 моля) хлорида железа в 25 мл осушенного толуола медленно, не допуская сильного разогрева смеси, прикапали раствор 6,90 г (0,0294 моля) фенилдиэтоксисиланолята натрия в 25 мл осушенного толуола. Смесь перемешивали при 50°C в течение 2 часов. Раствор продукта отделяли от выпавшего осадка – хлорида натрия – центрифугированием. После упаривания раствора получили 5,82 г твердой массы коричневого цвета. Выход продукта составил 85%.

**Тетракис-(фенилдиэтоксисилокси)цирконий** (Zr-Ph-силоксан)

получали из суспензии 4.78 г (0.0205 моль) хлорида циркония (IV) в 40 мл осушенного толуола и раствора 19.20 г (0.0819 моль) фенилдиэтоксисиланолята натрия в 50 мл осушенного толуола. Реакцию вели в течение 4 часов. Получили раствор, содержащий после упаривания 10.66 г светло-желтой прозрачной вязкой жидкости. Выход продукта составил 56 %.

**Тетракис-(фенилдиэтоксисилокси)гафний** (Hf-Ph-силоксан) получали из суспензии 1.64 г (0.0051 моль) хлорида гафния (IV) в 30 мл осушенного толуола и раствора 4.75 г (0.0203 моль) фенилдиэтоксисиланолята натрия в 20 мл осушенного толуола. Реакцию вели в течение 3 часов. Получили раствор, содержащий после упаривания 5,2 г бесцветной прозрачной вязкой жидкости. Выход продукта составил 80 %.

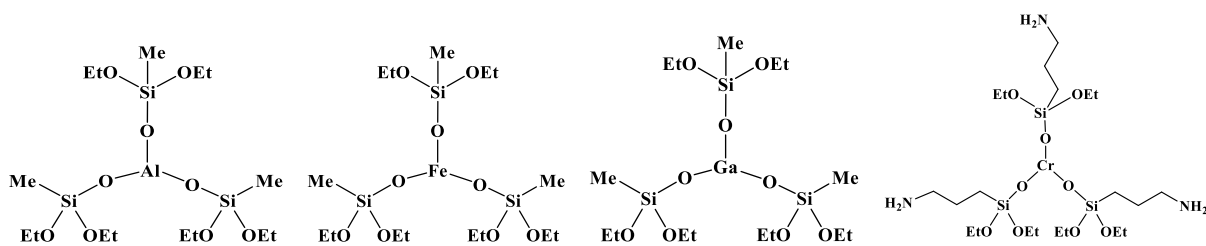
Данные элементного анализа полученных прекурсоров приведены в Таблице 2.1. На Рисунке 2.4 показан представительный ряд полученных соединений, отличающихся типом металла и количеством силоксановых звеньев, соответствующим его валентности, а также заместителем у атома кремния.

Металлоалкоксисилоксаны являются гидролитически нестабильными соединениями за счет быстрой гидролитической конденсации алкокси-групп и образования нерастворимого продукта, поэтому металлоалкоксисилоксаны хранятся только в растворах сухих растворителей и в атмосфере аргона.

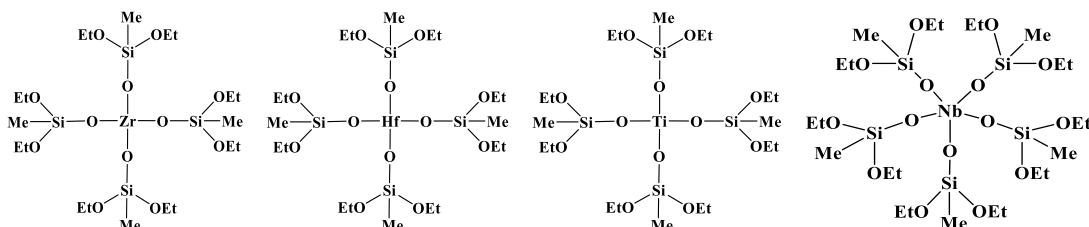
Таблица 2.1 – Результаты элементного анализа металлоалкоксисилоксанов\*

Образец	Выход целевого продукта, %	Si (%)	C (%)	H (%)	M (%)
Al-Ме- силоксан	71	17.75/18.46	37.95/35.06	8.28/7.64	5.68/6.22
Cr- силоксан	39	13.40/15.28	40.11/36.95	8.65/8.42	8.26/5.40
Fe-Ме- силоксан	95	16.74 /17.86	35.80/34.69	7.75/7.58	11.09/11.91
Ga-Ме- силоксан	75	16.29/17.76	34.84/31.81	7.54/7.26	13.48/12.76
Zr-Ме- силоксан	67	16.32/16.53	34.91/32.10	7.62/7.34	13.26/14.07
Hf-Ме- силоксан	81	14.50 /15.06	30.97/30.05	6.71/6.50	23.03/22.59
Ti-Ме- силоксан	91	17.43/19.34	37.23/33.44	8.13/7.66	7.44/8.33
Nb-Ме- силоксан	55	16.75/21.46	35.8/26.51	7.75/5.85	11.8/13.05
Zr-Ph- силоксан	56	12.00/11.88	51.30/50.85	6.46/6.29	9.74/10.08
Fe-Ph- силоксан	99	12.22/12,10	52.26/52,07	6.53/6,39	8.10/8.07
Hf-Ph- силоксан	85	10.98/10.83	46.94/46.74	5.86/5.94	17.43/17.28

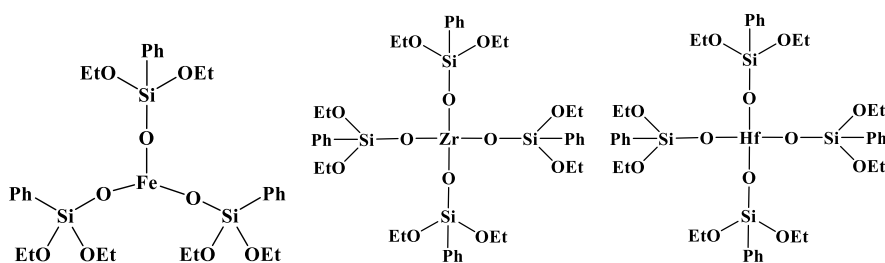
\*В числителе приведено расчетное значение, в знаменателе - экспериментальное



**Al-Me-силоксан**   **Fe-Me-силоксан**   **Ga-Me-силоксан**   **Cr-силоксан**



**Zr-Me-силоксан**   **Hf-Me-силоксан**   **Ti-Me-силоксан**   **Nb-Me-силоксан**



**Fe-Ph-силоксан**   **Zr-Ph-силоксан**   **Hf-Me-силоксан**

Рисунок 2.4 - Структурные формулы металлоалкоксисилоксанов

## 2.2. Методика получения наполненных пленок

К раствору 0,100 г полимера (полиариленэфиркетона или полиимида) в 5 мл хлороформа добавляли раствор прекурсора в хлороформе при перемешивании в токе аргона. Полученный раствор выливали в тефлоновую форму и сушили при комнатной температуре в течение 3 суток. Далее полимерную пленку термообработывали в сушильном шкафу при постепенном повышении температуры от 50 до 200°C в течение 8 час.

Завершенность процесса формирования дисперсной фазы в полиариленэфиркетонах, итоговое содержание наполнителя в полимере оценивали, исходя из теоретической и практической массы пленки (Таблица 2.2).



При анализе свойств наполненных пленок образцом сравнения служила пленка из ненаполненного полимера, полученная в идентичных условиях.

Таблица 2.2 - Составы композиций на основе полиариленэфиркетонов

Тип прекурсора	Концентрация прекурсора, мас.%	Расчетное содержание дисперсной фазы, мас.%	Завершенность процесса, %	Толщина пленки, мкм
Матричный полимер - ПАЭК-1				110
Hf-Me- силоксан	3	1,8	97	110
	7	4,3	96	130
	14	8,6	90	130
Hf-Ph- силоксан	7	5,0	94	110
	14	10,1	98	120
Матричный полимер - ПАЭК-2				100
Fe-Me- силоксан	3	1,7	91	130
	7	3,9	96	130
	14	7,8	96	130
Zr-Me- силоксан	3	1,7	92	120
	7	3,9	94	130
	14	7,9	90	130
Hf-Me- силоксан	3	1,9	89	110
	7	4,3	89	120
	14	8,6	90	110
Матричный полимер ПАЭК-3				120
Fe-Me- силоксан	3	1,7	90	130
	7	3,9	88	140
	14	7,8	95	140

Zr-Me- силоксан	3	1,8	98	140
	7	4,0	94	110
	14	7,9	93	130
Hf-Me- силоксан	3	1,8	99	150
	7	4,3	91	110
	14	8,6	93	110

## 2.3. Методы исследования нанокompозитов

### 2.3.1. Элементный анализ

Элементный анализ образцов проводили на приборе «Карло Эрба 1106» (Италия) в лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН. Ошибка определения содержания кремния, углерода и водорода (в мас. %) не превышала 0,1 % от измеряемой величины. Содержание углерода и водорода определяли путем сжигания навески образца ( $5\text{—}10 \cdot 10^{-3}$  г) в атмосфере газообразного кислорода при температуре 950°C.

### 2.3.2. Электронная микроскопия

Морфологию образцов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе LEO912 AB Omega («KarlZeiss», Германия). Предварительно получали тонкие срезы толщиной не более 100 нм, используя ультрамикротом Rechart-Jung с алмазным ножом.

Поверхность образцов исследовали с помощью растровых сканирующих электронных микроскопов JSM-7001F (JEOL, Japan) и PHENOM proX (Phenom-World, Нидерланды). В первом случае анализ образцов проводили под углом 10-15°. Элементный состав поверхности определяли, используя PHENOM proX с интегрированной системой энергодисперсионного анализа. Усреднение состава проводили по 4 разным областям образца.

### 2.3.3. Термические методы исследования

Температуру стеклования ( $T_g$ ) образцов на основе полиариленэфиркетонов определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии на термоанализаторе DSC-822e (Mettler-Toledo, Switzerland) при скорости повышения температуры 10 град/мин. За  $T_g$  образца принимали температуру, соответствующую точке перегиба на ступени расстекловывания материала при повторном сканировании температуры.

Температуру стеклования образцов на основе полиимидов определяли методом термомеханического анализа, используя прибор TMA Q400 (TA Instruments, Нью-Касл, США), в диапазоне температур от 15 до 700°C. Скорости нагрева 5 град/мин, статическая нагрузка 1 Н. За  $T_g$  образца принимали температуру, соответствующую точке перегиба на ступени расстекловывания материала.

Термогравиметрические исследования образцов проводили на приборе “Дериватограф-К” (производство фирмы MOM, Венгрия) при скорости нагревания 10 град/мин на воздухе.

### 2.3.4. Динамометрия

Деформационно-прочностные характеристики композитов определяли в режиме одноосного растяжения на универсальной испытательной машине «Autograph AGS-H» фирмы «Shimadzu» (Япония). Образцы представляли собой полоски с размером рабочей части 3x20 мм, скорость растяжения 10 мм/мин.

### 2.3.5. ИК-, КР-спектроскопия

Спектры КР в области 100-4000  $\text{см}^{-1}$  регистрировали на лазерном КР-спектрометре Jobin-Yvon LabRAM-300 (HORIBA, Япония), оснащённом микроскопом; возбуждающая линия 632.8 нм He/Ne-лазера мощностью не выше 3 мВ, точность определения частот  $\pm 2 \text{ см}^{-1}$ . Данная установка позволяет

производить микрокартирование поверхности образца с разрешением 2 мкм. Образцы помещали на предметный столик микроскопа.

ИК-Фурье-спектры записывали на Фурье-спектрофотометре Tensor 37 (Bruker, Германия) с разрешением  $2 \text{ см}^{-1}$  для пленок, помещенных на пластины KBr. Спектры ИК НПВО снимали на приборе Vertex 70v (Bruker) с использованием блока НПВО с алмазным элементом (Pike). Разрешение  $2 \text{ см}^{-1}$ . Все необходимые коррекции выполнялись с помощью пакета программ OMNIC.

### 2.3.6. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Химическую структуру поверхностного слоя образцов исследовали с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Фотоэлектронные спектры были получены с предварительно дегазированных в вакууме образцов с помощью модернизированного электронного спектрометра ЭС – 2403 (Санкт-Петербург, Россия), оснащенным анализатором энергии PNOIBOS 100-5MCD (Specs GmbH, Германия), и рентгеновским источником  $\text{MgK}_\alpha/\text{AlK}_\alpha$  XR-50 (производство SpecsGmbH, Германия). Измерения проводили при комнатной температуре. В качестве источника возбуждения применяли магниевый анод с энергией характеристического излучения  $\text{Mg K}_\alpha = 1253.6 \text{ эВ}$  с мощностью 250 Вт, выделяемой во время регистрации спектров. Остаточное давление в камере спектрометра при измерениях не превышало  $3 \cdot 10^{-6} \text{ Па}$ . Обзорный и высокоразрешающий спектры записывали с шагом 0,5 и 0,05 эВ при энергии пропускания 40 и 7 эВ соответственно. Для устранения эффекта зарядки образцов съемку спектров проводили с использованием нейтрализатора. Калибровку спектров осуществляли по состоянию C–C/C–H, выделенному в спектре C 1s, которому была приписана энергия 284.8 эВ.

### 2.3.7. Анализ термодинамической совместимости

Анализ совместимости прекурсоров с матричным полимером проводили с помощью критерия растворимости, предложенного в работе [139], используя ЭВМ-программу «Каскад». В рамках этого подхода прекурсоры рассматриваются как растворители.

Исходя из того, что полимер не растворим в прекурсоре, критерий растворимости имеет вид:

$$\frac{\delta_n^2}{\delta_p^2} > 1.374\Phi \left( \Phi - \sqrt{\Phi^2 + \frac{\gamma_n}{\gamma_p} - 2\Phi \left( \frac{\gamma_n}{\gamma_p} \right)^{0.5}} \right) \quad (2.1)$$

где  $\delta_n$  и  $\delta_p$  – параметры растворимости полимера и растворителя соответственно;  $\gamma_n$  и  $\gamma_p$  – поверхностная энергия полимера и поверхностное натяжение растворителя соответственно.

Значение параметра  $\Phi$  определяется как

$$\Phi = \frac{4(V_n \cdot V_p)^{1/3}}{(V_n^{1/3} + V_p^{1/3})^2} \quad (2.2)$$

где  $V_n$  и  $V_p$  – молярные объемы полимера и растворителя соответственно.

$V_n$  рассчитывается по уравнению:

$$V_n = \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{k} \quad (2.3)$$

где  $N_A$  – число Авогадро;  $\sum_i \Delta V_i$  – сумма Ван-дер-ваальсовых объемов атомов в повторяющемся звене полимера;  $k$  – коэффициент молекулярной упаковки (средняя величина  $k$  для жидкостей равна 0.64).

В случае расчета  $V_p$  используется уравнение, аналогичное (2.3), но в этом

случае  $\sum_i \Delta V_i$  – сумма Ван-дер-ваальсовых объем атомов в молекуле растворителя.

Ван-дер-ваальсов объем атома  $\Delta V_i$  рассчитывается по формуле:

$$\Delta V_i = \frac{4}{3} \pi R^3 - \sum_i \frac{1}{3} \pi h_i^2 (3R - h_i) \quad (2.4)$$

где  $R$  – межмолекулярный радиус атома;  $h_i$  – высота шарового сегмента, который отсекается на данном атоме соседним химически связанным с ним атомом.

Величина  $h_i$  вычисляется как

$$h_i = R - \frac{R^2 + d_i^2 - R_i^2}{2d_i} \quad (2.5)$$

где  $R_i$  – межмолекулярный радиус соседнего, химически связанного атома;  $d_i$  – длина химической связи.

Параметр растворимости рассчитывается из соотношения:

$$\delta^2 = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i \Delta V_i} \quad (2.6)$$

где  $\Delta E_i^*$  – энергия межмолекулярного взаимодействия каждого атома и типа взаимодействия (диполь-дипольное, водородные связи и т.д.).

Поверхностное натяжение жидкостей  $\gamma_p$  рассчитывается по формуле:

$$\gamma_p = A_j \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{\left( \sum_i \Delta V_i \right)^{2/3}} \quad (2.7)$$

где  $A_j = 0.0287$  для большинства органических веществ (эта величина справедлива, если  $\Delta E_i^*$  выражена в Дж/моль, а  $\sum_i \Delta V_i$  – в  $\text{Å}^3$ ).

## 2.4. Методика облучения пленок

Образцы полимерных пленок облучали пучком кислородной плазмы, формируемым в плазменном ускорителе установки, имитирующей условия на низкой околоземной орбите (Рисунок 2.5). Для получения одинаковой

экспозиции образцы крепили по окружности на вращающемся диске, размещенном нормально к потоку плазмы.

Измерение массы образцов производили вне вакуумной камеры на аналитических микровесах HR-202i с ценой деления 10 мкг до и после каждого цикла облучения потоком плазмы. По изменениям массы образцов ( $\Delta m$ ) с учетом экспонированной площади ( $S$ ) вычисляли удельные потери массы ( $\Delta m/S$ ).

Описание установки приведено в работе [140] (Рисунок 2.5). Установка состоит из вакуумной камеры, в которой размещен плазменный ускоритель. Камера, оснащена держателем образцов и аппаратурой диагностики пучка. С помощью вакуумной откачки криогенными насосами с быстротой действия  $5 \text{ м}^3 \text{ с}^{-1}$  в камере поддерживается давление  $(0,5-2) \cdot 10^{-2} \text{ Па}$  при расходе плазмообразующего газа- кислорода- $0,5 \text{ л.Па с}^{-1}$ .

Для определения интенсивности воздействия АК использовали метод эффективного флуенса (ЭФ) [140]. Эквивалентный флуенс АК ( $F$ , атом/ $\text{см}^2$ ) определяли по изменению массы эталонного образца – полиимидной пленки Kapton H (DuPont) с известным коэффициентом эрозии  $E_{\text{Kap}} = 3 \times 10^{-24} \text{ см}^3 / \text{атом}$  [140].

$$F = \frac{\Delta m_{\text{Kap}}}{S_{\text{Kap}} \rho_{\text{Kap}} E_{\text{Kap}}} \quad (2.8)$$

где  $\Delta m_{\text{Kap}}$  - потеря массы эталонного образца (г) во время воздействия АК,

$S_{\text{Kap}}$  - площадь поверхности ( $\text{см}^2$ )

$\rho_{\text{Kap}}$  - плотность эталонного образца ( $1,42 \text{ г/см}^3$ )

$E_{\text{Kap}}$  - коэффициент эрозии эталонного образца ( $3 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 / \text{атом O}$ ).

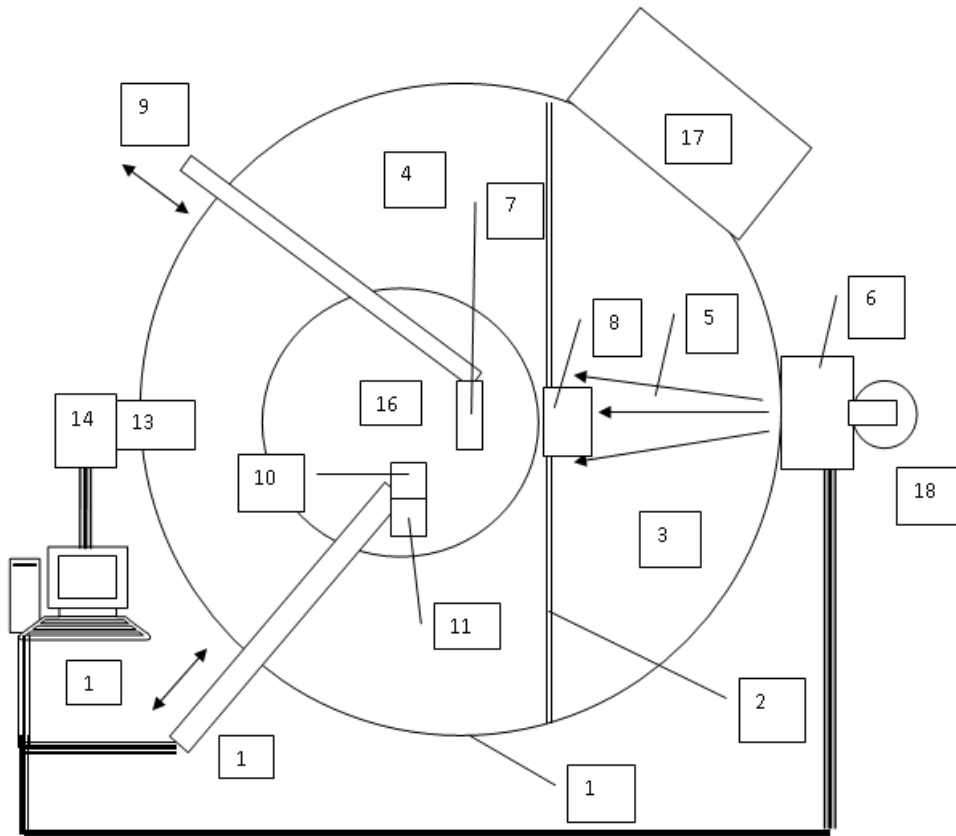


Рисунок 2.5 - Схема плазменно-пучкового стенда НИИЯФ МГУ. 1-вакуумная камера, 2-перегородка, 3-секция источника плазмы, 4-измерительная секция, 5-поток плазмы, 6-ускоритель, 7-образец, 8-сепаратор заряженных частиц, 9-держатель образца, 10-датчик ионов, 11-датчик нейтралов, 12-манипулятор датчиков 13-квадрупольный анализатор, 14-электронный блок масс-спектрометра, 15-компьютерная система регистрации, 16, 17, 18-крионасосы

Коэффициент эрозии исследуемых образцов рассчитывали по уравнению

$$E_k = \frac{\Delta m}{S\rho F} \quad (2.9)$$

где  $\Delta m$  - потеря массы образца нанокompозита (г) во время воздействия АК

$S$  - площадь поверхности ( $\text{см}^2$ )

$\rho$  - плотность образца нанокompозита ( $1,38 \text{ г/см}^3$ ).

Потери массы образцов-свидетелей определялись взвешиванием на аналитических весах после каждого цикла обработки АК.



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

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### 3.1. Золь-гель процессы металлоалкоксисилоксанов

Металлоалкоксисилоксаны – соединения с высокой реакционной способностью. Схема реакций гидролиза и конденсации этих соединений с последующим образованием разветвленных сетчатых структур представлена на Рисунке 3.1.

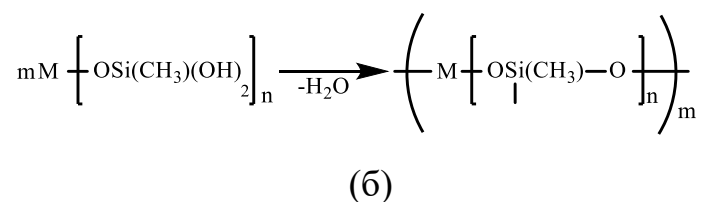
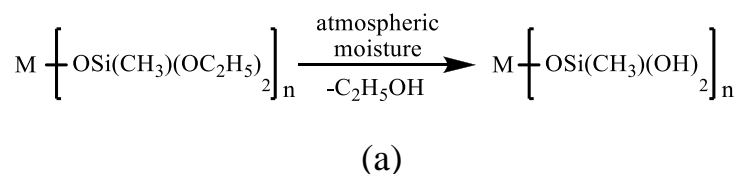


Рисунок 3.1 - Предполагаемая схемам гидролиза (а) и конденсации (б) металлоалкоксисилоксана.

Для оценки завершенности гидролитической поликонденсации прекурсоров методами КР и ИК-спектроскопии были исследованы пленки наполнителей, полученные из 100% металлоалкоксисилоксанов при температурно-временном режиме, аналогичном получению *in situ* наполненных полимеров. На Рисунке 3.2 представлен КР-спектр наполнителя на основе Zr-Me-силоксана в области валентных колебаний С-Н связей (2700-3100 см<sup>-1</sup>). Спектром сравнения служил КР-спектр триэтоксисилана, также приведенный на Рисунке 3.2. Сравнение двух спектров показывает, что в спектре пленки из Zr-Me-силоксана присутствуют только полосы, соответствующие метильным группам ( $\nu_{\text{CH}_3}$ ) при ~2910 и ~2970 см<sup>-1</sup>, и нет полосы этокси-груп. Спектры пленок на основе Al- и Nb-Me-силоксанов идентичны спектру, представленному на Рисунке 3.2. Отсутствие полос, соответствующих этокси-групам, свидетельствует об их полном расходовании на первой стадии золь-гель реакции.

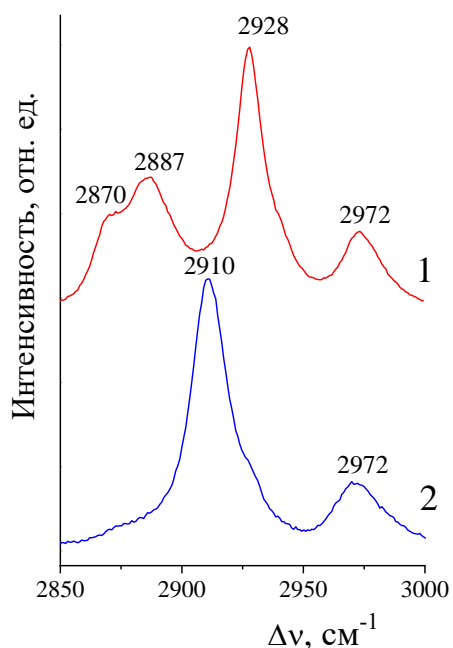


Рисунок 3.2 - КР-спектры в области валентных колебаний связей СН триэтоксисилана (1), Zr-Me-силоксана (2)

Согласно литературным данным [141], ИК-спектрам соединений, содержащих группы М-О-Si (М - атом металла), свойственно наличие очень интенсивной полосы в области 900-1100  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующей антисимметричным валентным колебаниям  $\nu^{\text{as}}_{\text{SiOM}}$ , частота которой слабо зависит от природы центрального атома металла. Конденсация силанольных групп приводит к образованию в продукте силоксановых звеньев Si-O-Si при сохранении М-О-Si, при этом колебательное проявление групп Si-O-Si ( $\nu^{\text{as}}_{\text{SiOSi}}$ ) мало отличается от М-О-Si [141]. Представляло интерес выяснить, можно ли по ИК-спектрам различить звенья Si-O-Si и М-О-Si, если они объединены (соседствуют) во фрагменте М-О-Si-O-Si.

Для решения этой проблемы был выполнен расчет частот и форм нормальных колебаний, а также ИК- и КР- интенсивностей на уровне теории TPSS/Def2-TZVP для нескольких модельных молекул. Результаты для варианта Zr-O-Si-O-Si показывают, что колебания этих двух соседних блоков взаимосвязаны и порождают несколько нормальных мод с частотами в

интервале  $900-1100\text{ см}^{-1}$ . В низкочастотных модах основной вклад вносит блок  $M-O-Si$ , а в высокочастотных, наоборот,  $Si-O-Si$ . Результаты для  $Nb-O-Si-O-Si$  аналогичны. В случае  $Al-O-Si-O-Si$  из-за близкой атомной массы  $Si$  и  $Al$  эти моды имеют несколько более высокие частоты и находятся в области  $1050-1100\text{ см}^{-1}$ . В этом случае все моды включают колебания обоих соседних фрагментов  $Al-O-Si$  и  $Si-O-Si$ , поэтому по колебательному спектру невозможно различить блоки  $Al-O-Si$  и  $Si-O-Si$ . Расчеты предсказывают очень высокую интенсивность этих мод в ИК-спектрах, но исчезающе малую интенсивность в КР.

Экспериментальные ИК- и КР-спектры хорошо согласуются с результатами расчета. КР-спектр на примере  $Zr-Me$ -силоксана представлен Рисунке 3.3. ИК-спектры, зарегистрированные для трех наполнителей, представлены на Рисунке 3.4. В отличие от спектров КР, спектры ИК содержат интенсивные полосы в области  $900-1100\text{ см}^{-1}$  ( $M = Zr, Nb$ ) и  $990-1100\text{ см}^{-1}$  ( $M=Al$ ). В ИК-спектрах  $Zr$ - и  $Nb-Me$ -силоксанов в этой широкой полосе можно выделить низкочастотную и высокочастотную составляющие. Однако, в случае  $M=Al$  эти компоненты сливаются в одну асимметричную сильную полосу (Рисунок 3.4). В ИК-спектрах также присутствует широкая полоса с центром  $\sim 3400\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{OH}$ ), что указывает на присутствие в образцах остаточных гидроксидов.

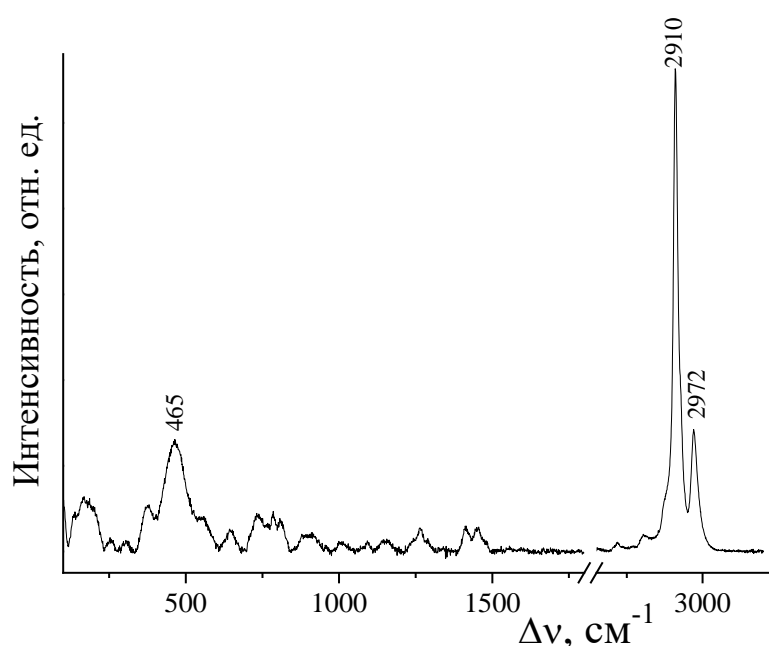


Рисунок 3.3 - КР-спектр  $Zr-Me$ -силоксана

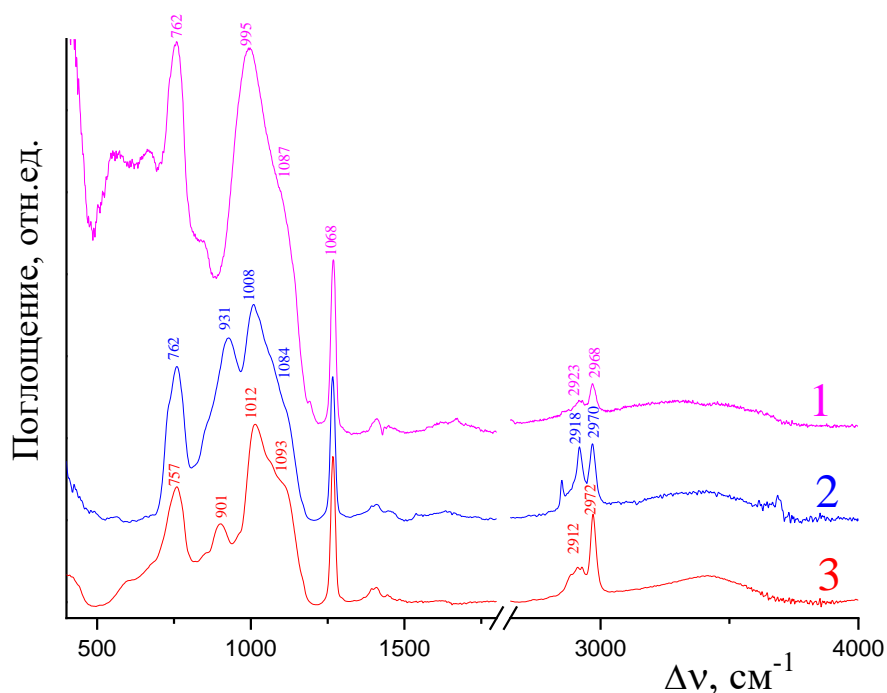


Рисунок 3.4 – ИК- спектры М-Ме-силоксанов: М = Al (1), Zr (2) и Nb (3)

Таким образом, полученные результаты показали, 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, возникающим в ходе образования и роста частиц. После прохождения гидролитической поликонденсации в наполнителе сохраняются связи М-О-Si-O-Si, т.е. формируются частицы с гибридной структурой, состоящих из ковалентно связанных между собой блоков М-О-Si и Si-O-Si.

### 3.2. Морфология композитов на основе полиарилэнэфиркетонов и металлоалкоксисилоксанов

Для получения наполненных полимерных пленок методом *in situ* наполнения обычно используют раствор полимера с прекурсором. Конечная морфология материала, а именно, формирование трехмерной неорганической сетки, наноразмерных или микроразмерных частиц дисперсной фазы композита определяется соотношением скоростей пленкообразования полимера при

испарении растворителя, реакционной активностью прекурсора и фазового разделения в системе, при этом каждая из перечисленных стадий – сложный многомаршрутный процесс. Тем не менее, реакционную активность прекурсора можно рассматривать как «основной фактор», в зависимости от которого находятся два других. В свою очередь, по аналогии с алкоксидами металлов [63], можно предположить, что реакционная способность металлоалкоксисилоксанов будет зависеть от типа центрального атома металла и химической структуры его кремнийорганического обрамления. Следовательно, факторы, предопределяющие реакционную способность прекурсора, при одинаковых условиях получения композиции могут оказать влияние на структуру получаемого материала.

Учитывая, что формирование наполнителя происходит в растворе полимера, то из-за его адсорбции на поверхностях формирующихся и растущих частиц, возможного образования водородных или ковалентных связей между полярными группами макромолекул и гидроксильными группами интермедиатов новой фазы могут измениться кинетики гидролиза и конденсации прекурсора, а сам полимер будет способен стабилизировать образующиеся наночастицы и препятствовать их агрегации [63, 62]. Вероятно, перечисленные функции матрицы могут предопределить дизайн дисперсной фазы при *in situ* наполнении полимера.

В настоящем разделе представлены результаты исследования влияния химической структуры полиариленэфиркетонов на морфологию наполнителя, образованного при использовании в качестве его предшественника металлоалкоксисилоксанов, различающихся типом центрального атома металла.

На Рисунке 3.5 приведены микрофотографии наполненных пленок на основе полиариленэфиркетонов (ПАЭК-1, ПАЭК-2 и ПАЭК-3) с разной химической структурой боковых групп и прекурсоров, различающихся типом центрального атома металла (M=Fe, Zr, Hf). Концентрация прекурсора 14 мас.% и одинакова во всех образцах.

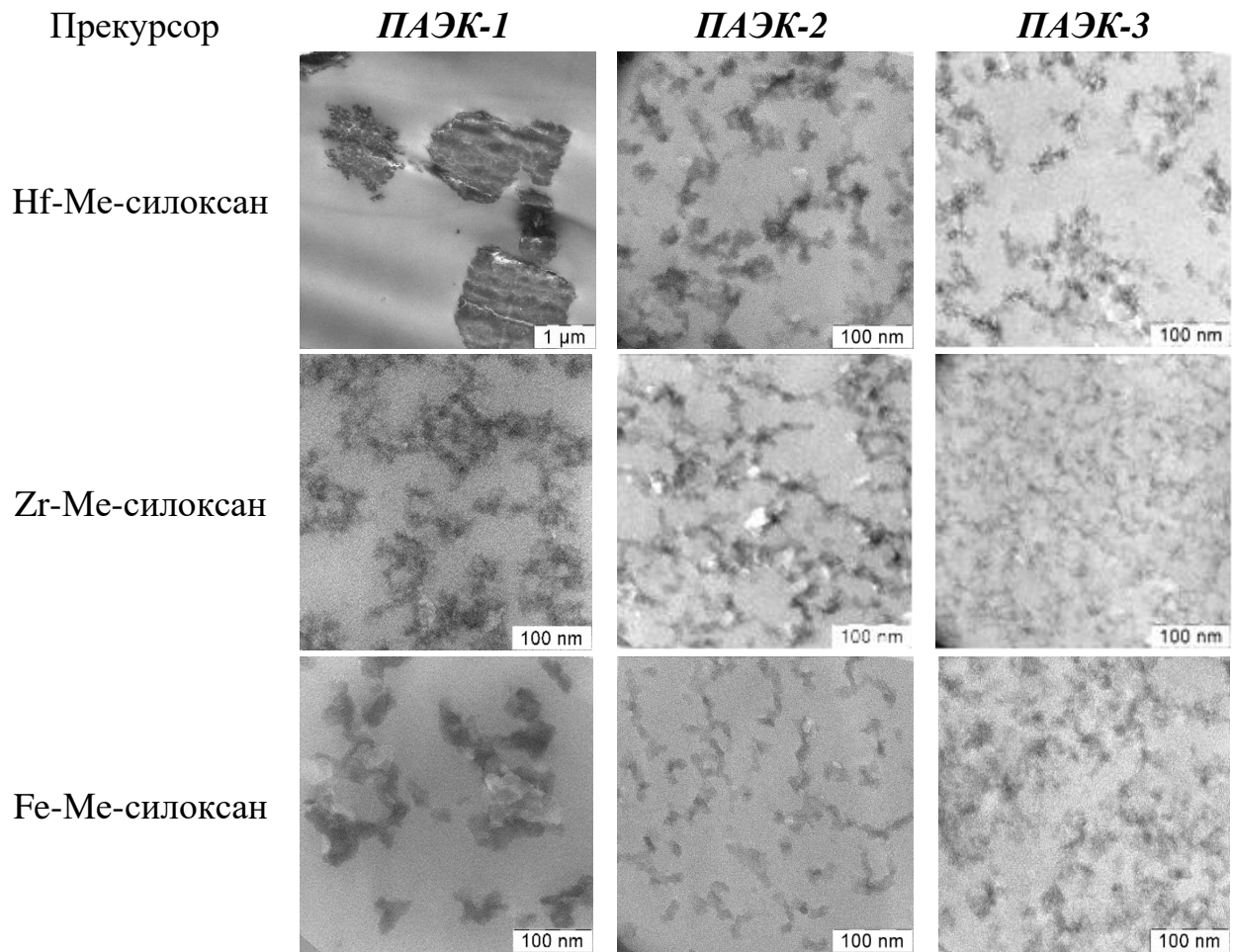


Рисунок 3.5 - ПЭМ-изображения наполненных пленок на основе полиариленэфиркетонов с разным химическим строением боковых групп и прекурсоров с разным типом центральных атомов

Анализ представленных снимков показывает, что композитные пленки на основе ПАЭК-2, ПАЭК-3 и Fe-Me-силоксана, Zr-Me-силоксана и Hf-Me-силоксана являются нанокompозитами, т.к. размеры образовавшихся частиц дисперсной фазы находятся в нанометровом диапазоне. Исключение составляет пленка ПАЭК-1 - Hf-Me-силоксан, в которой сформировались микроразмерные частицы. При использовании одного и того же прекурсора изменение химической структуры боковых групп цепи матричного полимера (ПАЭК-1 (метильные), ПАЭК-2 (концевые гидроксильные, фталидные), ПАЭК-3 (концевые гидроксильные, фталидные и фталимиридиновые)) приводит к изменению как формы, так и размера частиц наполнителя. Также при

использовании одного и того же полимера изменение типа центрального атома прекурсора влечет за собой изменение дизайна формирующейся в полимере дисперсной фазы.

Проведем более подробный анализ влияния перечисленных факторов.

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

Эффект химической структуры боковых группы матричного полимера (полиариленэфиркетона) наиболее ярко выражен для Hf-Me-силоксанового прекурсора. Так, в образце на основе ПАЭК-1 агрегаты частиц наполнителя имеют микронные размеры (до 5 мкм). В ПАЭК-2, который содержит полярные фталидные боковые группы, формируются уже наночастицы неправильной формы, размер которых не превышает 40 нм. В ПАЭК-3, содержащем как фталидные, так и фталимидиновые боковые группы, также присутствуют наночастицы с размером не более 40 нм, но, в отличие от системы на основе ПАЭК-2, явно изменяется их «плотность». Как видно из Рисунка 3.5, в образце на основе ПАЭК-3 формируется «рыхлая» фаза наполнителя.

При использовании в качестве предшественника дисперсной фазы 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. При замене ПАЭК-1 на ПАЭК-2 и затем на ПАЭК-3 размер частиц, оставаясь в нанометровом диапазоне, уменьшается. Если в ПАЭК-1 формируется ажурная сетчатая структура наполнителя, узлами которой являются кластеры наночастиц с размером не более 100 нм, то в ПАЭК-2 их размер не превышает 30-50 нм, становится меньше и ширина «ленты» в сетчатом наполнителе, не более 20 нм. Дальнейшее уменьшение размеров сетчатой структуры дисперсной фазы наблюдается в системе на основе ПАЭК-3. В этом случае ширина «лент» сетки наполнителя и размер ее «узлов» не превышает 5-10 нм соответственно.



При использовании Fe-Me-силоксана 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. Полученный результат позволяет предположить, что в случае использования Fe-Me-силоксана роль матричного полимера не ограничивается функцией стабилизации образующихся наночастиц. Кроме этого, матричный полимер способен изменить соотношение скоростей процессов гидролиза и конденсации прекурсора. Высказанное предположение основывается на известном факте зависимости морфологии кремнеземного наполнителя от соотношения скоростей гидролиза и конденсации его прекурсора. Известно, что при использовании традиционных прекурсоров (алкоксисиланов, металлоалкоксидов) в условиях кислотного катализа скорость гидролиза прекурсора превышает скорость его конденсации [1, 3, 142]. В результате формируется сетчатая структура наполнителя. В условиях основного катализа, наоборот, скорость конденсации прекурсора выше скорости его гидролиза. Как следствие, образуются дискретные частицы наполнителя. Поскольку в ПАЭК-1-Fe-Me-силоксан и в ПАЭК-2-Fe-Me-силоксан фазы наполнителей дискретны, а в ПАЭК-3-Fe-Me-силоксан наполнитель представляет собой непрерывную сетку, то, вероятно, в первых двух системах скорость конденсации прекурсора превышает скорость его гидролиза, а в последнем варианте наоборот, скорость гидролиза Fe-Me-силоксана превышает скорость его конденсации.

Обобщая результаты анализа микроструктуры наполнителя, образованного в полиариленэфиркетонах с разными боковыми группами, можно сделать вывод, что реализация матричным полимером таких функций как стабилизатор роста наночастиц, барьер их агрегации, способность изменять соотношение скоростей гидролиза и конденсации, которым способствуют полярные боковые группы макромолекулярной цепи, позволяет получить композит с равномерным распределением наноразмерного наполнителя в объеме матрицы. При последовательном изменении матричного полимера в ряду ПАЭК-1

(метильные) – ПАЭК- 2 (концевые гидроксильные, фталидные) – ПАЭК-3 (концевые гидроксильные, фталидные и фталимидиновые) уменьшается размер и плотность (рыхлость) частиц в системах полимер-прекурсор. Химическая структура боковых групп полиариленаэфиркетонов предопределяет дизайн дисперсной фазы полимерного нанокомпозита при использовании одного и того же металлоалкоксисилоксана. При использовании одного и того же полимера, выбирая в качестве прекурсора Fe-, Hf- или Zr-Me-силоксан, можно получить композит 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**

Выше отмечалось, что в системе на основе ПАЭК-1 и Hf-Me-силоксана формирующийся наполнитель имеет микронные размеры (до 5 мкм). Одна из причин образования микроразмерных частиц является низкая стабилизирующая способность матричного полимера с метильными боковыми группами. Не менее важной причиной является скорость гелеобразования (скорости гидролиза и конденсации) самого прекурсора, которая, вероятно, в случае Hf-Me-силоксана выше, чем Fe-, Zr-Me-силоксанов, применение которых позволило получить нанокомпозиты на основе того же полимера ПАЭК-1.

Известно, что от химической структуры органодиэтоксисилокси-группы прекурсора зависят кинетики реакций его гидролиза и конденсации [143-145]. В частности, “замена” в этой группе метильного заместителя на фенильный повышает стойкость к гидролизу и конденсации связей Si–O–C из-за стерических затруднений при прохождении химических реакций гелеобразования. Химическая структура кремнийорганического обрамления центрального атома металла и, в частности, тип органического заместителя у атома кремния в прекурсор определяет совместимость между полимером и

прекурсором. Перечисленные обстоятельства способны оказать влияние на размер формирующихся *in situ* частиц дисперсной фазы.

Исходя из сказанного, мы предположили, что использование Hf-Ph-силоксана вместо Hf-Me-силоксана позволит получить нанокомпозиты на основе ПАЭК-1.

На Рисунке 3.6 приведен снимок образца на основе ПАЭК-1, полученный при использовании Hf-Ph-силоксана. В отличие от композиций ПАЭК-1-Hf-Me-силоксан (Рисунок 3.5), в этих наполненных пленках образуются наноразмерные частицы. Так, в композиции на основе ПАЭК-1 с 7 мас.% Hf-Ph-силоксана наблюдаются преимущественно частицы размером от 8 до 400 нм (Рисунок 3.6), а при 14 мас.% этого прекурсора – от 8 до 500 нм (Рисунок 3.5).

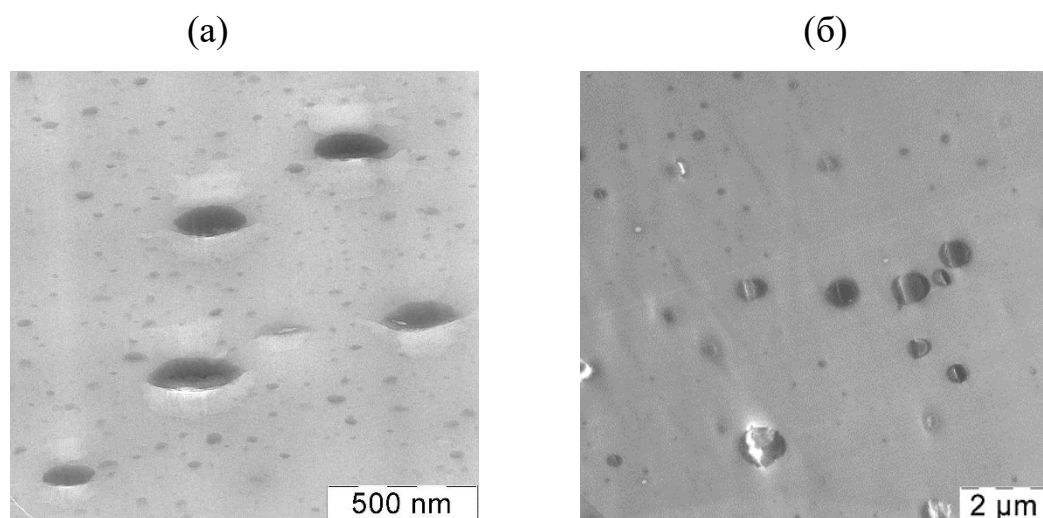


Рисунок 3.6 - ПЭМ-изображение нанокомпозита на основе ПАЭК-1 и Hf-Ph-силоксана. Концентрация прекурсора 7 (а) и 14 мас.% (б)

Заметим, что пленки на основе ПАЭК-1– Hf-Me-силоксан и ПАЭК-1– Hf-Ph-силоксан получены в идентичных условиях. Тем не менее при одинаковой концентрации прекурсора морфология этих систем различна. Очевидно, что эффект обусловлен влиянием химической структуры органического заместителя в прекурсор на кинетику гидролиза и конденсации прекурсора. Высказанное выше предположение, что уменьшение скорости гелеобразования

позволит сформироваться в матричном полимере наноразмерным частицам наполнителя оказалось верным.

Структура органического заместителя в прекурсорсe способна оказать влияние на уровень его совместимости с матричным полимером. Для проверки высказанного предположения был проведен расчет совместимости используемых прекурсоров с ПАЭК-1.

Для расчета ван-дер-ваальсова объема Hf использовали следующие параметры: длина связи Hf-O 1.92 Å; межмолекулярный радиус гафния  $R_{\text{Hf}} = 1.67$  Å;  $h_{\text{Hf-O}} = 0.46$  Å. Подставляя значения в уравнение (2.4), получаем ван-дер-ваальсов объем атома гафния,  $\Delta V_{\text{Hf}} = 15.47$  Å<sup>3</sup>. Для расчета ван-дер-ваальсова объема атома кислорода, химически связанного с атомами Hf и Si, используем величины  $h_{\text{O-Hf}}$  и  $h_{\text{O-Si}}$ , которые равны 0.35 Å и 1.32 Å соответственно. Тогда ван-дер-ваальсов объем атома кислорода равен  $\Delta V_{\text{O}} = 5.01$  Å<sup>3</sup>. Полученные значения ван-дер-ваальсовых и мольных объемов Hf-Ph-силоксана, Hf-Me-силоксана приведены в Таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Физические параметры компонентов смеси ПАЭК-1 - прекурсор

Образец	Ван-дер-ваальсов объем, $\text{Å}^3$	Молярный объем $V_M$ , $\text{см}^3/\text{моль}$	Параметр растворимости $\delta$ , $(\text{Дж}/\text{см}^3)^{0.5}$	Поверхностная энергия $\gamma$ , мН/м
ПАЭК-1	389	344	19.4	33.1
Hf-Ме-силоксан	608	572	$\delta_p = \sqrt{\frac{\Delta E_{Hf}^* + 74392}{366}}$	$\gamma_p = \frac{\Delta E_{Hf}^* + 74392}{2500}$
Hf-Ph-силоксан	810	762	$\delta_p = \sqrt{\frac{\Delta E_{Hf}^* + 133912}{488}}$	$\gamma_p = \frac{\Delta E_{Hf}^* + 133912}{3028}$

Поскольку величина межмолекулярного взаимодействия для атома гафния отсутствует в справочной литературе [145-147], соотношения для оценки  $\delta_p$  и  $\gamma_p$  представлены в Таблице 3.1 в общем виде. Молярный объем, параметр растворимости и поверхностная энергия ПАЭК также представлены в Таблице 3.1.

Используя данные Таблицы 3.1, перепишем неравенство (2.1):

*Для метил-Hf-ПАЭК*

$$\frac{137785}{(\Delta E_{Hf}^* + 74392)} > 1.3644 \left( 0.993 - \sqrt{0.986 + \frac{82762}{\Delta E_{Hf}^* + 74392} - \frac{571}{(\Delta E_{Hf}^* + 74392)^{0.5}}} \right) \quad (3.1)$$

*Для фенил-Hf-ПАЭК*

$$\frac{183664}{(\Delta E_{Hf}^* + 133912)} > 1.35 \left( 0.9825 - \sqrt{0.9653 + \frac{100211}{\Delta E_{Hf}^* + 74392} - \frac{622}{(\Delta E_{Hf}^* + 133912)^{0.5}}} \right) \quad (3.2)$$

Расчет критериев (3.1) и (3.2) проводили при разных значениях  $\Delta E_{\text{Hf}}^* - 0, 500, 1000, 1500, 2000$  и  $2500$  Дж/моль, которые находятся в интервале реальных величин для энергии межмолекулярного взаимодействия. Согласно описанию критерия растворимости [139], чем больше различие в величинах правой и левой частей неравенств (3.1) и (3.2), тем хуже совместимость компонентов при условии, если левая часть больше правой.

На Рисунке 3.7 показаны зависимости левой и правой части критериев (3.1) и (3.2) от величины  $\Delta E_{\text{Hf}}^*$ .

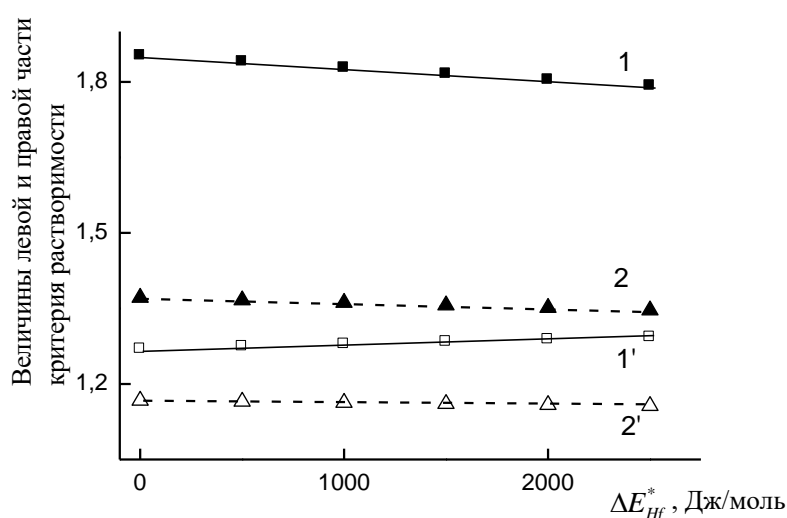


Рисунок 3.7 - Зависимость левой (1, 2) и правой (1', 2') частей неравенств (3.1) и (3.2) от величины энергии межмолекулярного взаимодействия  $\Delta E_{\text{Hf}}^*$  для систем ПАЭК-1–Hf-Me-силоксан (1, 1') и ПАЭК-1–Hf-Ph-силоксан (2, 2')

Видно, что различие левой и правой частей критерия для Hf-Me-силоксана (3.1) существенно больше при всех значениях  $\Delta E_{\text{Hf}}^*$ , чем для Hf-Ph-силоксана (3.2). Следовательно, 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 морфологией нанокомпозитов.

### **3.3. Свойства композитов на основе полиариленэфиркетонов и металлоалкоксисилоксанов**

Как было сказано выше, использование металлоалкоксисилоксановых прекурсоров дисперсной фазы таких как Fe-Me-силоксана и Zr-Me-силоксана позволяет получить нанокомпозиты на основе полиариленэфиркетонов вне зависимости от химической структуры матричного полимера. В случае Hf-Me-силоксана частицы нанометрового масштаба формируются в пленках на основе полиариленэфиркетонов с полярными боковыми группами (ПАЭК-2 и ПАЭК-3). Введение этого же прекурсора в ПАЭК-1 приводит к образованию микроразмерных частиц. Нанокомпозиты на основе ПАЭК-1 и прекурсора с Hf центральным атомом можно получить при использовании Hf-Ph-силоксана.

В Таблице 3.2 приведены температуры стеклования  $T_g$  исследуемых систем на основе ПАЭК-1, ПАЭК-2 и ПАЭК-3 и разных металлоалкоксисилоксанов.

Таблица 3.2 - Температуры стеклования композитов на основе разных полиариленэфиркетонов

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

Как следует из представленных в таблице значений  $T_g$ , величина прироста температуры стеклования композитов зависит от типа химической структуры матричного полимера и использованного прекурсора. В нанокompозитах на основе ПАЭК-1 и Fe-, Zr-Me - силоксана  $\Delta T_g$  невелико и составляет 3 град. В композите на основе этого полимера и 14 мас.% Hf-Me-силоксана формируются микроразмерные частицы, и  $\Delta T_g=3$  градуса. В нанокompозите ПАЭК-1 – 14 мас.% Hf-Ph-силоксана  $\Delta T_g$  равно 6 градусам.

В системах на основе ПАЭК-2 и Fe-Me-силоксана максимальное значение  $\Delta T_g$  составляет 12 градусов при содержании этого прекурсора 3 и 7 мас.%. При



его концентрации 14 мас.% прирост температуры стеклования становится меньше и равен 6 градусам. При использовании Zr-Me-силоксана или Hf-Me-силоксана максимальный прирост  $T_g$  составляет 6 градусов.

В нанокompозитах на основе ПАЭК-3 изменение температуры стеклования варьируется от 2 до 13 градусов.

Отсутствие какой-либо закономерности в повышении температуры стеклования композитов на основе полиариленэфиркетонов позволяет предположить, что значение  $\Delta T_g$  обусловлено в большей степени не содержанием наполнителя и конечной структурой наполненных пленок (размер и форма частиц), а процессами, проходящими при формировании дисперсной фазы. Вероятно, в ходе гидролитической поликонденсации прекурсора часть макромолекул полимера входит в структуру растущих частиц. Имобилизация полимера в смешанных блоках наполнителя приводит к уменьшению сегментальной подвижности макромолекул полимера и повышению температуры стеклования наполненной пленки. Если в системе смешанных «блоков» больше, температура стеклования композита выше, и наоборот, если меньше, то и прирост  $T_g$  меньше.

В Таблице 3.3 приведены значения температур начала термоокислительной деструкции ( $T_d$ ) исследуемых систем.

Таблица 3.3 - Температуры начала термоокислительной деструкции композиций на основе полиарилэнэфиркетонов

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

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

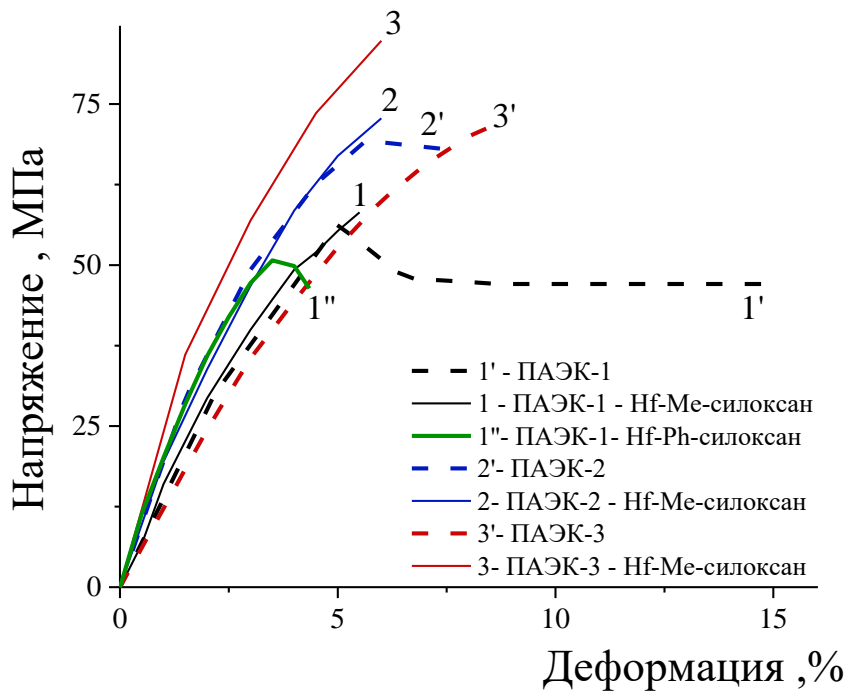
Термостойкость полиарилэнэфиркетонов уменьшается в ряду ПАЭК-1 — ПАЭК-2 — ПАЭК-3. При этом значение  $T_d$  ПАЭК-3 равно  $465^{\circ}\text{C}$ . Термостойкость наполнителей, полученных на основе используемых прекурсоров, меньше. Наибольшей термоокислительной стойкостью характеризуется Zr-Me-силоксан,  $T_d=278^{\circ}\text{C}$ .

Наполнение менее термостойкого полимера ПАЭК-3 при использовании Hf- или Zr-Me-силоксана не приводит к изменению  $T_d$  нанокомпозитов на его основе. Термоокислительная деструкция нанокомпозитов на основе более термостойких полимеров ПАЭК-1 и ПАЭК-2 и этих же прекурсоров начинается при меньшей температуре, по сравнению с матричными полимерами. Разница между значениями  $T_d$  исходного полимера и систем ПАЭК-1 - Hf-Me-силоксан и ПАЭК-2- Hf-Me-силоксан составляет 10 град, а в случае ПАЭК-1 - Zr-Me-

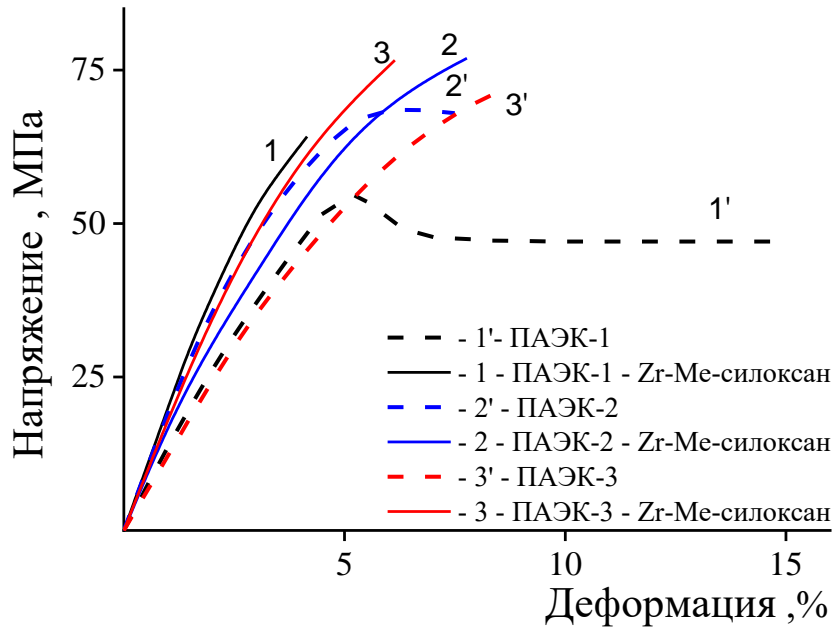
силоксан и ПАЭК-2 - Zr-Me-силоксан она равна 35 и 25 градусов соответственно. При использовании Fe-Me-силоксана  $T_d$  нанокомпозитов на основе ПАЭК-2 и ПАЭК-3 понижается на 35 град, а в случае ПАЭК-1 остается равной исходному полимеру.

По мнению авторов работы [96], исследовавших нанокомпозиты на основе полибензооксазола, именно высокая термостойкость самого полимера является причиной неповышения температуры начала термодеструкции нанокомпозитов на его основе. Тем не менее, разница в термостойкости матричного полимера и наполнителя не приводит к значимому ухудшению уникальных термических свойств полиариленэфиркетонов.

(a)



(б)



(в)

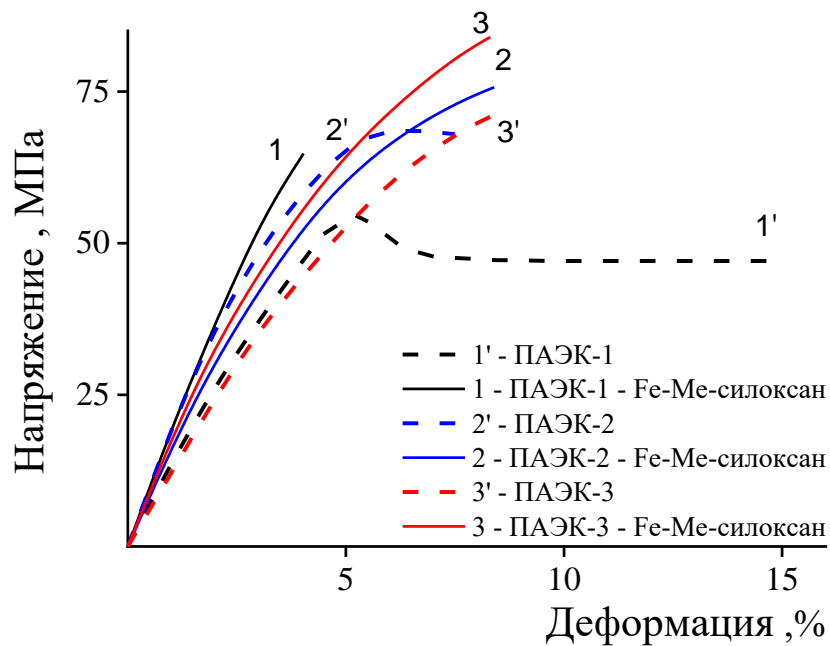


Рисунок 3.8 - Кривые растяжения образцов, полученных при использовании в качестве предшественников неорганической фазы Hf-Me-силоксана и Hf-Ph-силоксан (а), Zr-Me-силоксана (б) и Fe-Me-силоксана (в). Содержание прекурсора 14 мас.%

На Рисунке 3.8 приведены типичные кривые растяжения образцов на основе разных матричных полимеров и металлоалкоксисилоксанов. Концентрация прекурсоров одинакова и равна 14 мас.%. ПАЭК-1 разрушается на стадии роста шейки. При использовании в качестве прекурсора Hf-Me-силоксана (Рисунок 3.8 а) образование в этом полимере микроразмерных частиц наполнителя приводит к его охрупчиванию. Образцы композита разрушаются хрупко, до достижения верхнего предела текучести (Рисунок 3.8 а, кривая 1), при этом кривая растяжения наполненного ПАЭК-1 совпадает с начальным участком кривой растяжения исходного полимера (до достижения верхнего предела текучести). На Рисунке 3.8 а также представлена и кривая растяжения образца, полученного при использовании 14 мас.% Hf-Ph-силоксана (Рисунок 3.8 а, кривая 1"). В этом случае его разрушение происходит на начальной стадии формирования шейки. Следовательно, деформационное поведение композитов ПАЭК-1–Hf-Me-силоксан и ПАЭК-1–Hf-Ph-силоксан не смотря на разницу в размерах частиц наполнителя (микроразмерные в первом случае и наноразмерные во втором) схоже. Следовательно, нет явного влияния фактора размера частиц наполнителя на характер деформирования композитов на основе ПАЭК-1. Вероятно, это обусловлено механическими свойствами ПАЭК-1, который характеризуется неустойчивым ростом шейки. В этом случае, введение 1-2 частиц микронного размера достаточно для реализации хрупкого разрушения образца [148].

ПАЭК-2 разрушается на начальной стадии формирования шейки (Рисунок 3.8 а, кривая 2'). Нанокompозит на его основе и Hf-Me-силоксана разрушается хрупко (Рисунок 3.8 а, кривая 2). И в этом случае наблюдается схожесть начальных участков кривых растяжения исходного и наполненного ПАЭК-2 (до начала формирования шейки). Влияние наноразмерных частиц на прочностные свойства композита наблюдается только в случае образцов на основе ПАЭК-3. Матричный полимер, как и нанокompозит на его основе, разрушаются хрупко (Рисунок 3.8 а, кривые 3', 3). Кривая растяжения наполненного ПАЭК-3 проходит выше кривой растяжения исходного полимера.

Как отмечалось выше, образцы, полученные при использовании Zr-Ме-силоксана и трех разных полиариленэфиркетонов, являются нанокомпозитами. *In situ* наполнение ПАЭК-1 и ПАЭК-3 приводит к хрупкому разрыву образцов, при этом кривые растяжения наполненных полимеров проходят выше соответствующих кривых исходных ПАЭК-1 и ПАЭК-3 (Рисунок 3.8 б, кривые 1' и 1, 3' и 3). В случае ПАЭК-2 и нанокомпозита на его основе (Рисунок 3.8 б, кривые 2', 2), кривые растяжения исходной и наполненной пленки близки.

Схожее влияние наноразмерных частиц на деформационное поведение наполненных полимеров наблюдаются и в образцах, изготовленных путем введения в полимер Fe-Ме-силоксана (Рисунок 3.8 в). Кривые растяжения нанокомпозитов на основе ПАЭК-1 и ПАЭК-3 располагаются выше деформационных кривых исходных полимеров. Исключение составляет нанокомпозит на основе ПАЭК-2 (Рисунок 3.8 в, кривые 2', 2). Его кривая растяжения проходит несколько ниже, чем ненаполненного ПАЭК-2.

В Таблице 3.4 приведены деформационно-прочностные характеристики исследуемых наполненных пленок.

Таблица 3.4 - 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-Me-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-Me-силоксан	2			72 ± 2	7 ± 1	79 ± 2	7 ± 1
	4			78 ± 3	87 ± 1	77 ± 1	7 ± 1
	8	63 ± 2	4 ± 1	79 ± 3	7 ± 1	75 ± 2	6 ± 1
Hf-Me-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 их прочности при разрыве показывает, что максимальное её повышение (на 12%) при предельной деформации, близкой к значению для исходного полимера, наблюдается для системы ПАЭК-3-Fe-Me-силоксан (14 мас.% этого прекурсора или 8 мас.% наполнителя). Образцы ПАЭК-3-Hf-Me-силоксан и ПАЭК-3-Fe-Me-силоксан при том же содержании наполнителя имеют близкие значения прочности при разрыве. Тем не менее, при одинаковом деформационном поведении матрицы и нанокompозита на её

основе (наноккомпозиты на основе ПАЭК-3), прочность при разрыве наполненного полимера выше.

### **Заключение к разделам 3.2-3.3**

Обобщая результаты, полученные при исследовании композиционных пленок на основе разных полиариленэфиркетонов и новых прекурсоров, можно сделать следующие выводы. Применение металлоалкоксисилоксанов в качестве прекурсоров дисперсной фазы наполнителя позволяет получить пленочные наноккомпозиты, не прибегая к условиям повышенной влажности окружающей среды или введения в реакционную смесь воды, катализатора. С этой позиции металлоалкоксисилоксаны являются перспективными функциональными прекурсорами для получения *in situ* наполненных органорастовримых полимеров.

Реализация матричным полимером таких функций как стабилизатор роста наночастиц, барьер их агрегации, коррекция соотношения скоростей гидролиза и конденсации прекурсора, которой способствуют полярные боковые группы макромолекулярной цепи, позволяет получить композит с равномерным распределением наноразмерного наполнителя в объеме матрицы. При одинаковом кремнийорганическом обрамлении металлоалкоксисилоксанов путем изменения типа центрального атома металла можно варьировать морфологию наполнителя наноккомпозитов от дисперсных частиц до непрерывной сетки. При прочих равных условиях получения наполненных пленок на основе полиариленэфиркетонов 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 размерами частиц наполненной пленки.

Морфология дисперсной фазы полученных наноккомпозитов не оказывает значительного влияния на их температуру стеклования. Совокупность представленных в этом разделе результатов и известных ранее позволяет



предположить, что температура стеклования нанокompозитов, полученных при *in situ* наполнении полимера, в которых взаимодействие между матрицей и наночастицами ограничивается адсорбцией макромолекулярных цепей и частичной иммобилизации полимера на поверхности наночастиц или в смешанных блоках системы, не будет значимо отличаться от температуры стеклования исходного полимера. Решение этой проблемы требует других подходов, например, получение систем с ковалентными химическими связями между наночастицами и матрицей.

*In situ* наполнение полиариленэфиркетонов с использованием металлоалкоксисилоксанов не ухудшает их уникальные термические свойства, способствует повышению прочности при разрыве нанокompозитов на их основе. Учитывая высокие физико-механические показатели исходных полимеров, возможность варьирования дизайном дисперсной фазы, рассмотренный вариант получения нанокompозитов на их основе представляется перспективным для создания материалов с низкими коэффициентами трения, с регулируемыми диэлектрическими характеристиками или материалов, устойчивых к эрозионному воздействию, воздействию атомарного кислорода и т.д. Именно в этих направлениях необходим поиск эффективного практического использования новых нанокompозитов.

### **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 [104, 108, 149,]. Одно из научных направлений повышения стойкости полиимидов к воздействию атомарного кислорода - это введение неорганических наноразмерных частиц [8, 150], в частности, SiO<sub>2</sub> [2]. Из-за плохой растворимости ароматических полиимидов изготовление защитных покрытий на их основе осуществляют в две стадии [108]. Сначала получают

смесь полиамидокислота/наполнитель, а затем проводят имидизацию 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 карбовых группировок совместно с гибкими “мостиковыми” фрагментами, такими как  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-$  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 [151].

В настоящем разделе представлены результаты исследования нанокompозитов на основе органорастворимого карбового полиимида, ПИ-1.

Пленки на основе исходного и наполненного ПИ-1 мутные (Рисунок 3.9).

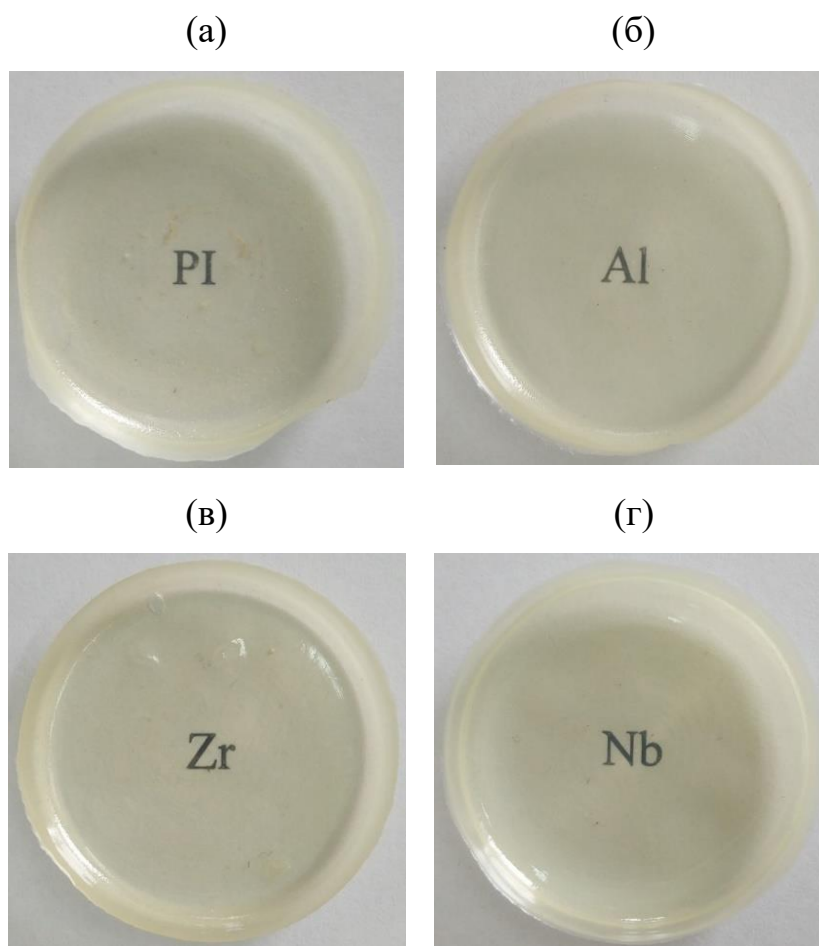


Рисунок 3.9 - Внешний вид пленок на основе исходного ПИ-1 (а) и нанокompозитов на его основе, полученных при использовании Al-Ме-силоксана (б), Zr -Ме-силоксана (в) и Nb- Ме-силоксана (г).

Концентрация прекурсора 14 мас.%

Их не удовлетворительная прозрачность, вероятно, в большей мере обусловлена поверхностными дефектами, которые образуются при испарении растворителя. Используемый раствор ПИ-1, как и полученная из него пленка, имеет бледно-бежевый цвет. Добавление к полимерному раствору бесцветных растворов Al- или Nb-Ме-силоксана не изменяет цвет итоговой пленки. Раствор Zr-Ме-силоксана желтый, соответственно, и образцы на его основе приобретают желтый оттенок.

С целью определения химической структуры наполнителя, образованного *in situ* в ПИ-1, возможного взаимодействия между полимером и наполнителем были проведены спектральные исследования образцов.

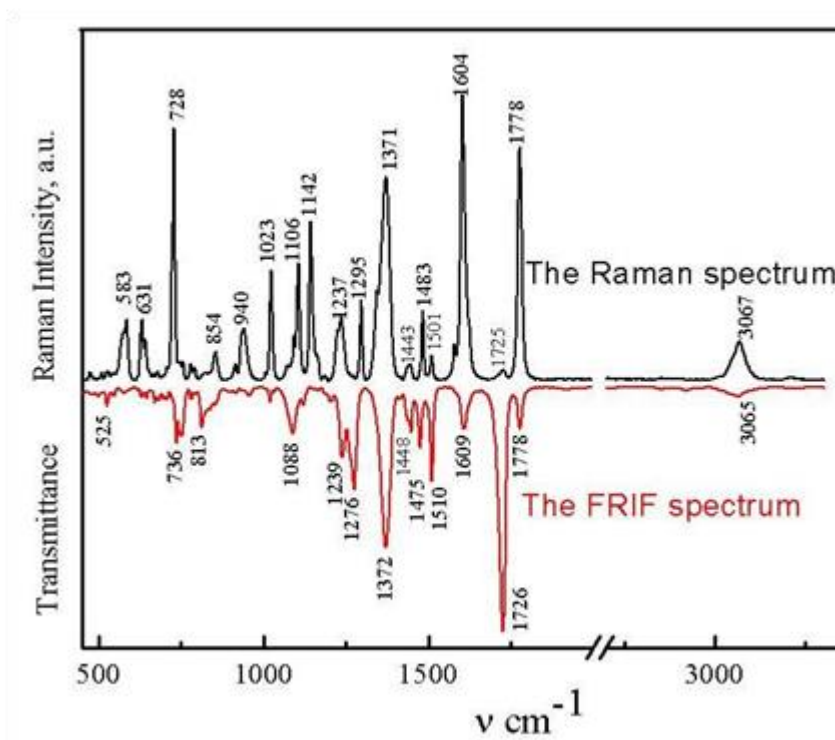


Рисунок 3.10 - Колебательные спектры ПИ-1 - пленки

Спектры КР и ИК пленки ПИ-1 представлены на Рисунке 3.10. Спектр КР этого сопряженного полимера, как и следовало ожидать, очень интенсивный. Характерными, т.е. хорошо локализованными, являются только колебания, соответствующие симметричной и антисимметричной модам  $\nu_{C=O}$  (при  $1778 \text{ cm}^{-1}$  и  $\sim 1725 \text{ cm}^{-1}$  соответственно) и модам  $\nu_{C-H}$  (сливающиеся в одну полосу при  $\sim 3065 \text{ cm}^{-1}$ ), соответствующие всем связям C–H разноразмещенных бензольных колец. Примечательно, что полимерное звено не содержит алифатических связей C–H, а только ароматические, поэтому спектральная область мод  $\nu_{C-H}$  ниже  $3000 \text{ cm}^{-1}$  свободна от каких-либо спектральных особенностей.

Мы исследовали изменение колебательных спектров после *in situ* наполнения полимера ПИ-1 металлоалкоксисилоксанами. Подробная область  $\nu_{C-H}$  спектров комбинационного рассеяния ПИ-1, ПИ-1 - М-Ме-силоксановых пленок и М-Ме-силоксанов представлены на Рисунке 3.11.

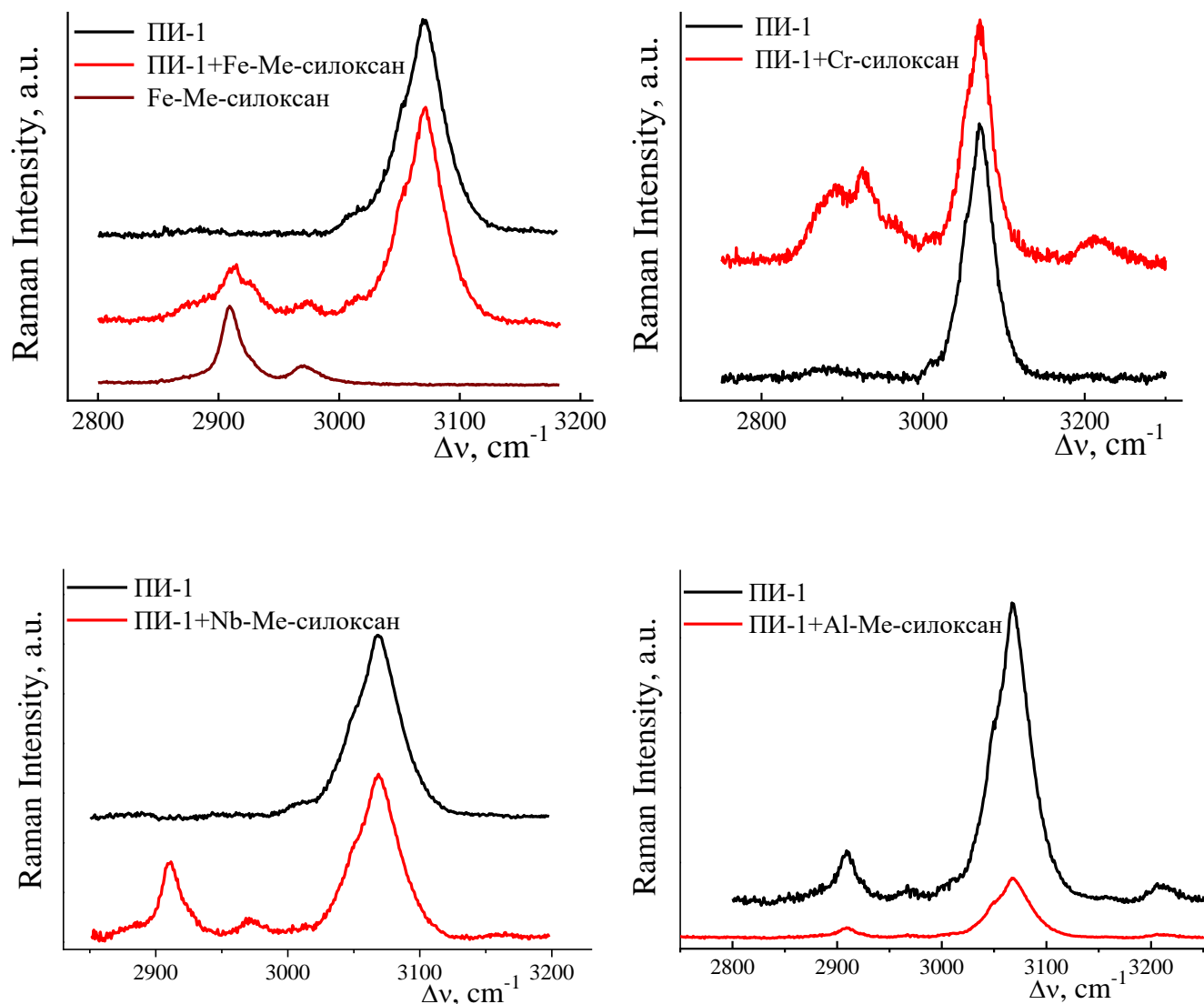
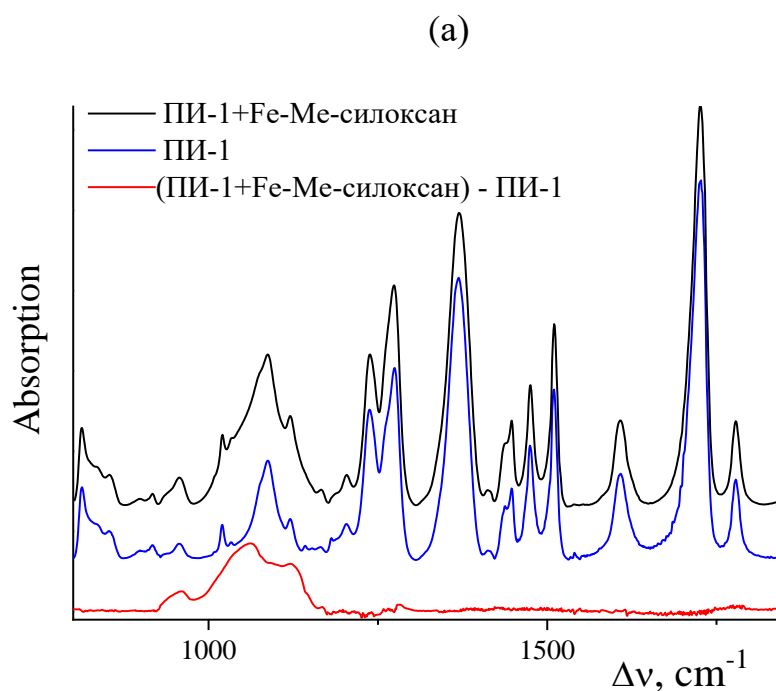


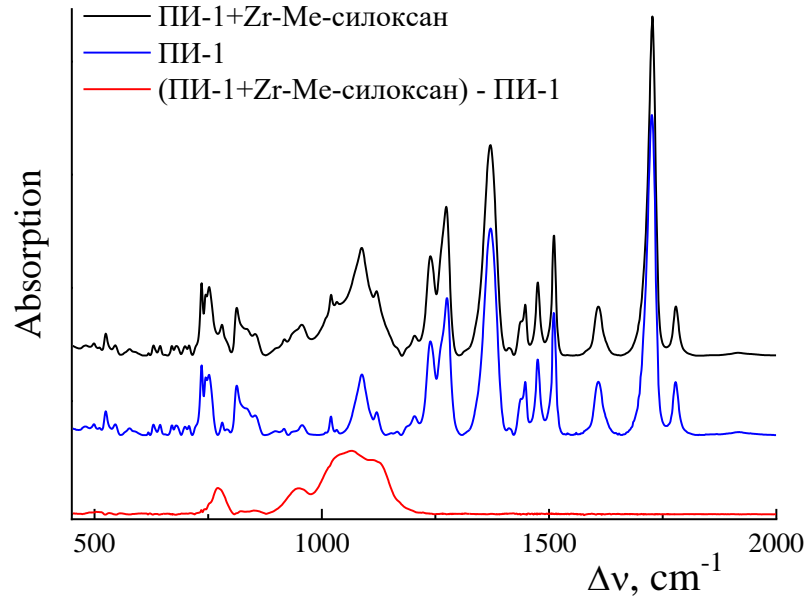
Рисунок 3.11 - Область мод  $\nu_{C-H}$  в спектрах КР ПИ-1 и композитов на его основе

Присутствие наполнителя в композитах подтверждается появлением в спектрах КР новых полос при  $\sim 2910$  и  $\sim 2970$   $\text{cm}^{-1}$ , соответствующих метильным группам при атомах Si ( $\nu_{CH_3}$ ). Сохранение  $\gamma$ -аминопропильной группы в композите ПИ-1-Сг-силоксан подтверждается спектром КР, представленным на Рисунке 3.11 (полосы  $\nu_{C-H}$  при  $\sim 2890$  и  $\sim 2925$   $\text{cm}^{-1}$  и широкая полоса  $\nu_{N-H}$  около  $\sim 3215$   $\text{cm}^{-1}$ ). Другие колебательные полосы наполнителя с его полярными скелетными связями в спектрах комбинационного рассеяния композитов слабы по сравнению с интенсивным спектром комбинационного рассеяния ПИ-1 и поэтому не обнаруживаются.

Для доказательства присутствия наполнителей в композитах информативны также ИК-спектры. Как видно из ИК-спектра, представленного на Рисунке 3.12, область полос  $\nu^{\text{as}}_{\text{SiOM}+\text{SiOSi}}$  наполнителей перекрывается с полосами ПИ-1. Только с использованием компьютерного вычитания спектров удалось непосредственно зарегистрировать в разностном ИК-спектре широкую полосу сложного контура в области 900-1150  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующую модам  $\nu^{\text{as}}_{\text{MOSiOSi}}$ . На Рисунке 3.12 приведены примеры результатов такой процедуры вычитания для ИК-спектров композитов ПИ-1-Zr-Ме-силоксан, ПИ-1 - Cr-силоксан, ПИ-1- Fe-Ме-силоксана. Правильность вычитания подтверждается прямой линией в разностных спектрах, наблюдаемой на месте полос ПИ-1 (1250-1800  $\text{cm}^{-1}$ ).



(б)



(в)

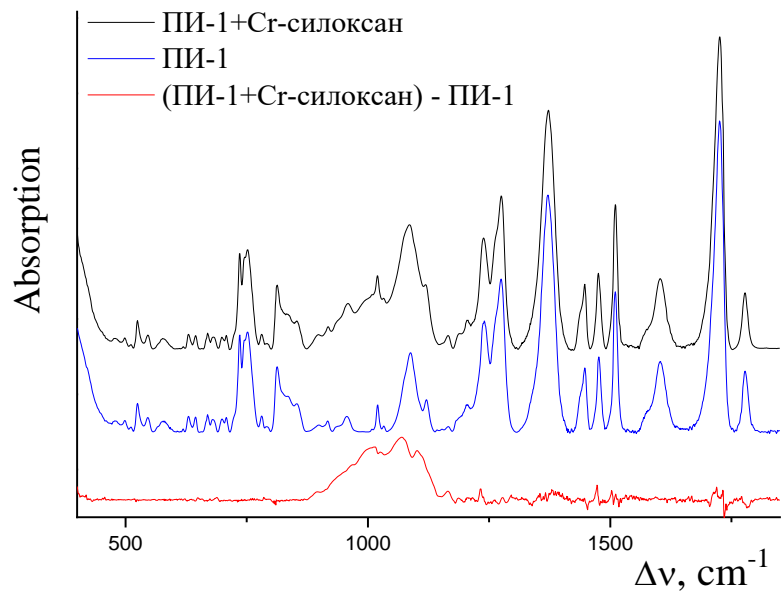


Рисунок 3.12 - ИК спектры (пленки на KBr) в области  $800-1800\text{ cm}^{-1}$  композитов ПИ-1 -М-силоксан, ПИ-1 и результат компьютерного вычитания спектров (ПИ-1 -М- силоксан)-(ПИ-1), доказывающие присутствие М-Ме-силоксана в композите (широкая полоса в области  $900-1150\text{ cm}^{-1}$  в спектре разности): М=Fe (а); Zr (б); Cr (в)

Таким образом, результаты исследований колебательных спектров композитов показали, что продукт, образующийся в результате гидролитической поликонденсации металлоалкоксисилоксанового прекурсора в объеме ПИ-1, содержит алкильные группы и звенья М-О-Si, Si-O-Si, присущие наполнителю. Примечательно, что частоты ПИ-1 в спектрах композитов не изменяются по сравнению с таковыми в спектре исходного ПИ-1. Это особенно важно для полос  $\nu_{C=O}$ , так как образование водородной связи  $OH \cdots O=C$  привело бы к заметному уменьшению этих частот. Это означает, что между ПИ-1 и наполнителем отсутствуют химические взаимодействия, в том числе водородные связи.

О сохранении связи М-О-Si в наполнителе при его *in situ* формировании в ПИ-1 свидетельствуют и результаты РФЭС. В Таблице 3.5 приведены полученные значения энергии связи ( $E_b$ ) Si 2p, Al 2p, Zr 3d<sub>5/2</sub> и Nb 3d<sub>5/2</sub> фотоэлектронных пиков наполненных образцов ПИ-1. Соответствующие спектры РФЭС приведены на Рисунке 3.13.

Таблица 3.5 - Энергии связи ( $E_b$ ) при фотоэлектронных пиках Si 2p, металлов (M= Al, Zr, Nb) и соответствующие разности энергий связи ( $\Delta E_b$ ). Концентрация прекурсора 14 мас.%

Образец	$E_b$ (Si2p), эВ	$E_b$ (M), эВ	$\Delta E_b^* = E_b$ (M)- $E_b$ (Si2p), эВ	$\Delta E_b^{**} = E_b$ (M)- $E_b$ (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.



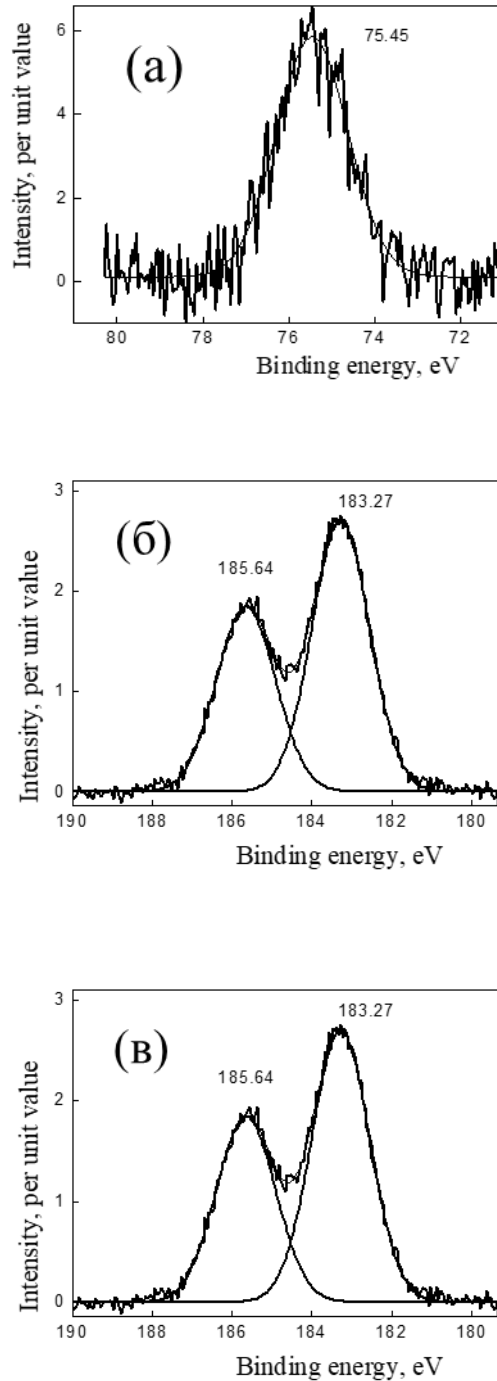


Рисунок 3.13 - РФЭС-спектры Al 2p (а), Zr 3d<sub>5/2</sub> (б) и Nb 3d<sub>5/2</sub> (в) для ПИ-1-Al-Ме-силоксана, ПИ-1-Zr-Ме-силоксана и ПИ-1-Nb-Ме-силоксана соответственно. Концентрация прекурсора составляет 14 мас.%

Измеренные значения  $E_b$  атомов металлов выше, чем у стехиометрических оксидов. Так, в  $Al_2O_3$   $E_b(Al\ 2p) = 74.4\ eV$  [152], в  $ZrO_2$   $E_b(Zr\ 3d_{5/2}) = 182.2$  [153], в  $Nb_2O_5$   $E_b(Nb\ 3d_{3/2}) = 207.5\ eV$  [154]. Согласно литературным данным, это

указывает на присутствие связей M-O-Si (Al-OSi [155, 156], Zr-O-Si [157, 158], Nb-O-Si [159, 160]), 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. Полученные экспериментальные значения  $\Delta E_b$  приведены в Таблице 3.6. Для сравнения приведены и  $\Delta E_b$ , полученные при использовании соответствующих справочных данных. Хорошее совпадение между ними является дополнительным фактом, подтверждающим правомерность вывода о наличии M-O-Si связи в анализируемых образцах.

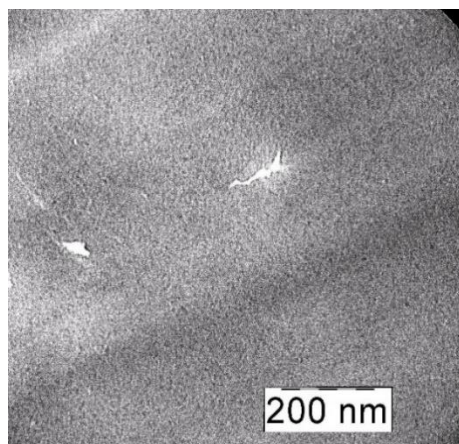
Как видно из Таблицы 3.5, энергия связи при Si 2p превышает величину, близкую к 102.5 эВ, характерную для состояния Si(-O)<sub>3</sub> [161]. Очевидно, при регистрации фотоэлектронных спектров происходит разная зарядка компонентов композиции, которая осуществляется, если между фазами полиимида и наполнителя, различающимися по проводящим свойствам, отсутствуют химические связи.

Таким образом, двумя независимыми методами доказано, что в наполнителе, являющемся продуктом гидролитической поликонденсации металлоалкоксисилана, сохраняются связи M-O-Si и образуются новые - Si-O-Si.

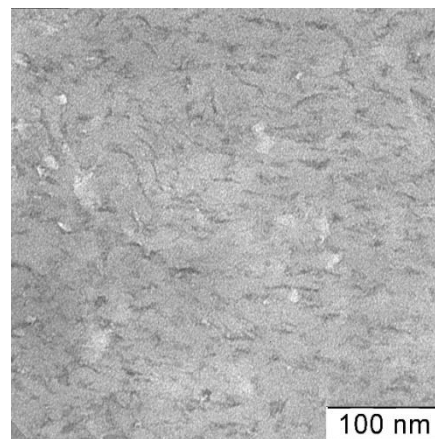
Анализ полученных образцов методом ПЭМ позволил выявить, что вне зависимости от типа используемого прекурсора *in situ* наполнение ПИ-1 привело к получению нанокompозитов. Размеры образовавшихся частиц дисперсной фазы находятся в нанометровом диапазоне.

Снимки структуры наполненных полиимидных пленок, полученных при использовании разных прекурсоров, представлены на Рисунке 3.14. Концентрация прекурсоров одинакова и равна 14 мас. %.

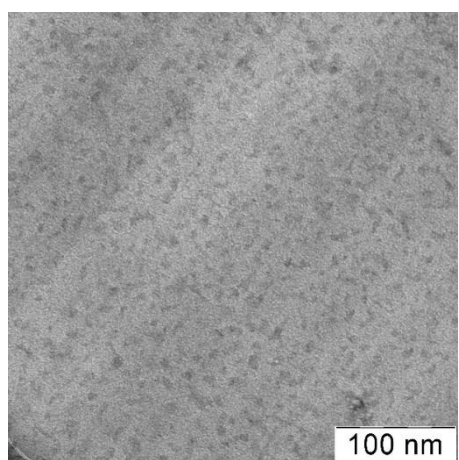
Al-Me-силоксан



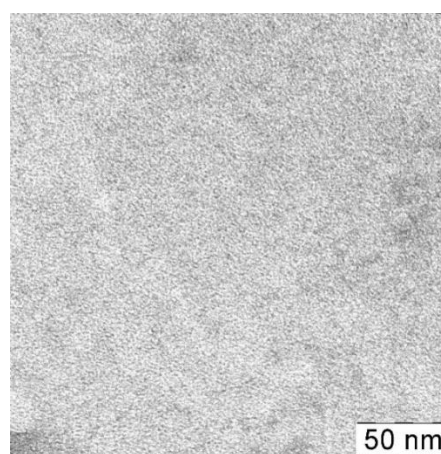
Ga-Me-силоксан



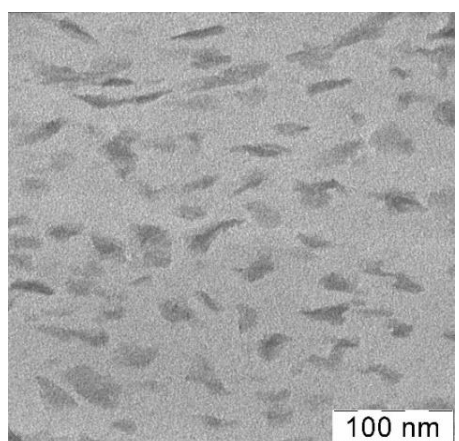
Fe-Me-силоксан



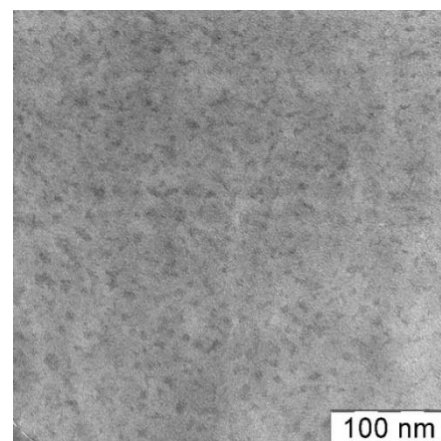
Cr-силоксан



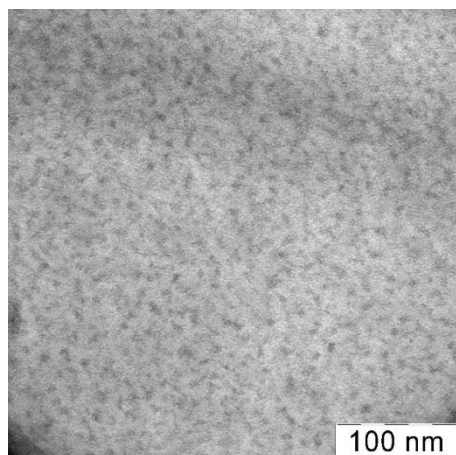
Ti-Me-силоксан



Zr-Me-силоксан



Hf-Ме-силоксан



Nb-Ме-силоксан

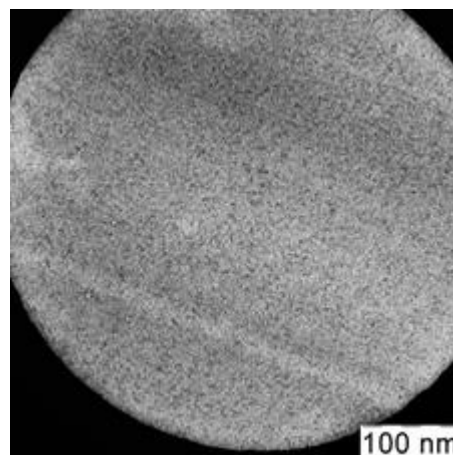


Рисунок 3.14 - ПЭМ снимки композитов на основе ПИ-1 и металлоалкоксисилоксанов. Концентрация прекурсора 14 мас.%

Размер частиц в пленках состава ПИ-1 - Al-Ме-силоксан и ПИ-1-Fe-Ме-силоксан составляет  $11 \pm 2$  и  $10 \pm 4$  нм соответственно. В образце ПИ-1-Cr-силоксан частицы меньше и их размер не превышает  $2 \pm 1$  нм. Использование Zr-Ме-силоксана приводит к образованию наночастиц диаметром  $8 \pm 3$  нм, а в случае Hf-Ме-силоксана и Nb-Ме-силоксана – к частицам размером  $5 \pm 2$  нм и  $5 \pm 1$  нм соответственно. Следует отметить, что в пленках состава ПИ-1-Zr-Ме-силоксан и ПИ-1-Hf-Ме-силоксан частицы могут объединяться, образуя наноразмерные агрегаты неправильной, вытянутой формы. Таким образом, при использовании в качестве прекурсора дисперсной фазы Cr-силоксана полиимидная пленка содержит частицы минимального размера, при использовании Al-Ме-силоксана или Fe-Ме-силоксана их размер в 5 раз больше.

В пленках ПИ-1-Ga-Ме-силоксан и ПИ-1-Ti-Ме-силоксан вид частиц отличается от упомянутых выше нанокompозитов. В первом случае образовавшиеся частицы имеют форму коротких изогнутых волокон длиной  $18 \pm 7$  нм и шириной не более 3 нм. Во втором случае в образце наблюдаются частицы в виде чешуек (флексов), длина которых изменяется от 30 до 50 нм, а ширина – от 10 до 16 нм.

В Таблице 3.6 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  $T_{dm}$ .

Таблица 3.6 - Термические свойства ПИ-1, металлоалкоксисилоксанов и нанокомпозитов 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> <sup>*</sup> , °C
Исходный полимер	0	381	497	570	-
Al-Me-силоксан	100	-	268	310	-
Fe-Me-силоксан	100	-	235	290	-
Cr-силоксан	100	-	271	367	-
Zr-Me-силоксан	100	-	278	362	-
Hf-Me-силоксан	100		247	416	
Nb-Me-силоксан	100	-	259	334	-
ПИ-1- Al-Me-силоксан	3	390		538	497
	14	390		456	497
ПИ-1-Ga-Me-силоксан	14	386		-	-
ПИ-1-Fe-Me-силоксан	3	395		476	415
	14	389		450	420
ПИ-1-Cr-силоксан	3	386		480	457
	14	371		407	445
ПИ-1-Ti-Me-силоксан	14	387		-	-
ПИ-1-Zr-Me-силоксан	3	387		550	497
	14	386		507	497
ПИ-1-Hf-Me-силоксан	3	387		548	497
	14	393		573	497
ПИ-1-Nb-Me-силоксан	3	381		566	497
	14	386		572	502

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.

Стойкость к термоокислению матричного полимера в композитах определяется типом использованного прекурсора. В случае образцов состава ПИ-1-Al-Ме-силоксан, ПИ-1-Zr-Ме-силоксан, ПИ-1-Hf-Ме-силоксан и ПИ-1-Nb-Ме-силоксан значения  $T_{dm}$  одинаковы и совпадают с температурой термоокислительной деструкции исходного ПИ-1. Значения  $T_{dm}$  пленок ПИ-1-Fe-Ме-силоксан, ПИ-1-Cr-силоксан меньше, чем  $T_{dm}$  ненаполненного ПИ-1. Наибольшее отрицательное влияние на стойкость к термоокислительной деструкции матричного полимера оказывает наполнитель на основе Fe-Ме-силоксана. В этом случае значения  $T_{dm}$  меньше на 77-85 град, чем исходного полимера. Вероятно, продукты разложения наполнителей в образцах ПИ-1-Fe-Ме-силоксан и ПИ-1-Cr-силоксан инициируют и/или способствуют термодеструкции матрицы.

В Таблице 3.6 также приведены полученные значения температур стеклования  $T_g$  образцов на основе ПИ-1. Следует отметить, что значения  $T_g$  наполненного ПИ-1 превышают температуру начала термоокислительной деструкции наполнителя ( $T_d$ ), но меньше соответствующей температуры матричного полимера ( $T_{dm}$ ). Следовательно, расстекловывание матрицы или сопровождается деструктивными процессами наполнителя или происходит по окончании его термоокислительного разложения. Сравнивая значения  $T_g$  наполненных систем с  $T_g$  исходного ПИ-1, можно сделать вывод об отсутствии отрицательного влияния наполнителя или продуктов его разложения на эту характеристику композита. Так, при использовании в качестве прекурсора Al-Ме-силоксана температуры стеклования композитов не зависят от содержания дисперсной фазы и превышают  $T_g$  исходного ПИ-1 на 9 градусов. Повышение температуры стеклования наблюдается и для систем, ПИ-1 – Ga-, Ti-, Zr-, Hf-, Nb- или Fe-Ме-силоксаны. В последнем случае максимальный её прирост

достигает 12-14 градусов. Вероятно, прохождение деструктивных процессов этих наполнителей в полимере при повышенных температурах способствует иммобилизации части матричного полимера, контактирующей с частицами дисперсной фазы, что, как следствие, приводит к повышению температуры стеклования этих систем.

Температура стеклования композитов ПИ-Cr-силоксан мало изменяется при введении 3 мас.% Cr-силоксана и уменьшается на 10 град с повышением его концентрации до 14 мас.%. В отличие от других использованных прекурсоров в химическую структуру Cr-силоксана входит  $-(\text{CH}_2)\text{-NH}_2$ -группа. Согласно авторам работы [162], аминная группа прекурсора (наполнителя) при повышенных температурах вступает в химическую реакцию с имидной группой матричного полимера, результатом которой является раскрытие имидного цикла в части мономерных звеньев полимера, что приводит к снижению жесткости цепи и, как следствие, к понижению температуры стеклования полиимида [162]. Возможно, наблюдаемое уменьшение температуры стеклования наполненной пленки ПИ-1 -14 мас.% Cr-силоксан обусловлено протеканием реакции, представленной на Рисунке 3.15.



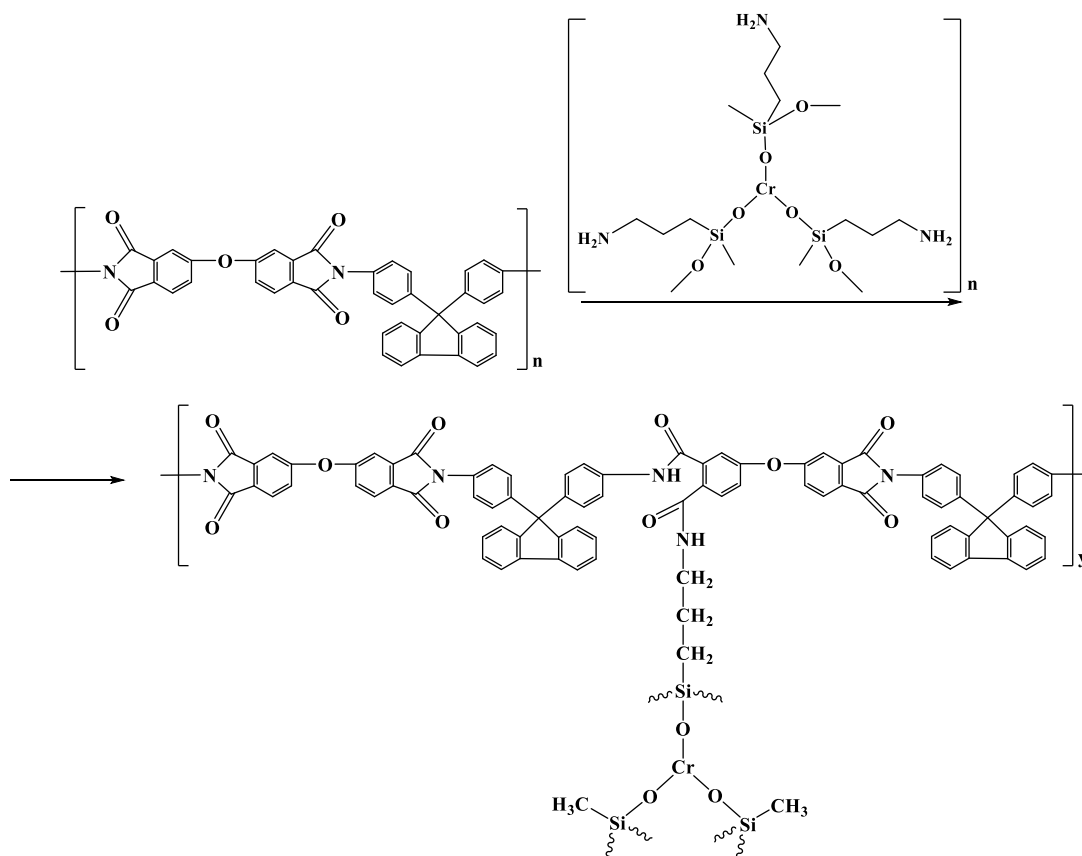


Рисунок 3.15 - Предполагаемая схема реакции прививки аминогрупп наполнителя к полиимиду

Таким образом, использование металлоалкоксисилоксанов в качестве прекурсоров дисперсной фазы ПИ-1 не ухудшает его уникальные термические свойства.

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

Параметрами, характеризующими стойкость материала к воздействию атомарного кислорода (АК), являются удельная потеря массы и коэффициент эрозии (см. часть 2).

На Рисунке 3.16 приведены зависимости изменения удельной потери массы образцов ( $\Delta m/S$ ) от флуенса АК (F) для пленок Картон Н (эталонный образец), исходного органорастворимого ПИ-1 и нанокомпозита на его основе, полученного при использовании 14 мас.% Zr-Me-силоксана.

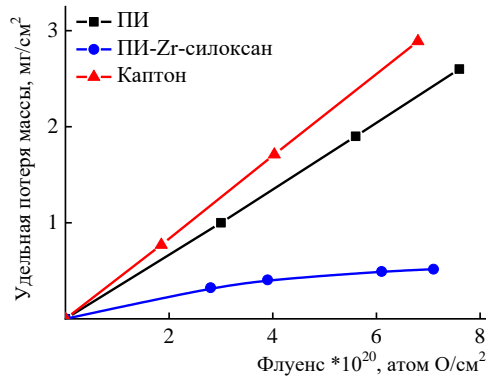


Рисунок 3.16 – Зависимости удельной потери массы для Каптон Н, ПИ-1 и нанокompозита ПИ-1-14 мас.% Zr-Ме-силоксан от флуенса атомарного кислорода

Как для Каптон Н, так и для ПИ-1 полученные результаты описываются линейными зависимостями, следовательно, скорости массо-потери образцов полимеров не изменяются по мере повышения флуенса АК. При этом ПИ-1 в меньшей степени подвергается эрозионной деструкции, чем Каптон Н. *In situ* наполнение ПИ-1 приводит к резкому уменьшению не только удельной потери массы образца, но и скорости ее изменения с увеличением  $F$ .

На Рисунке 3.17 приведены зависимости удельной потери массы нанокompозитов, полученных при использовании разных концентраций Al-Ме-силоксана и Nb-Ме-силоксана.

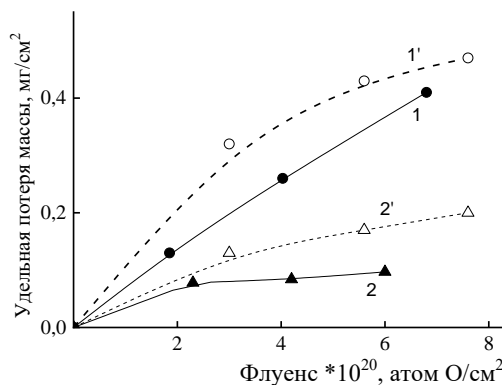


Рисунок 3.17 - Зависимости удельной потери массы от флуенса для нанокompозитов ПИ-1 – Al -Ме-силоксан (1, 1') и ПИ-1 - Nb- Ме-силоксан (2,2'). Концентрация прекурсора 3 (1', 2') и 14 мас.% (1, 2)

Видно, что введение 14 мас.% прекурсора предпочтительнее для получения пленок с большей стойкостью к воздействию АК. В дальнейших исследованиях мы использовали 14 мас.% прекурсора.

На Рисунке 3.18 приведены зависимости удельной потери массы от флуенса АК наполненных пленок на основе ПИ-1, полученных при использовании разных прекурсоров. Анализ представленных экспериментальных зависимостей показывает, что наименьшей стойкостью к воздействию АК характеризуются пленки ПИ-1–Al-Ме-силоксан, а наибольшей среди исследованных – ПИ-1-Nb-Ме-силоксан.

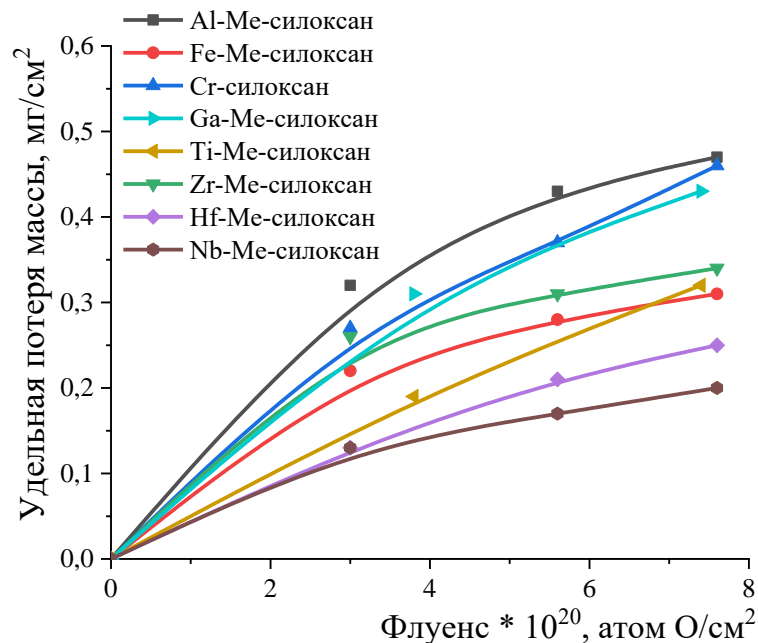


Рисунок 3.18 – Зависимости удельной потери массы от флуенса атомарного кислорода нанокмпозитов на основе ПИ-1, полученных с использованием различных прекурсоров. Концентрация прекурсора составляет 14 мас.%

На Рисунке 3.19 а приведены зависимости коэффициентов эрозии Картон Н и органорастворимого ПИ-1, а на Рисунке 3.19 б - относительных коэффициентов эрозии композитов ( $E_{от} = E_к / E_п$ , где  $E_к$  и  $E_п$  – коэффициенты эрозии наполненного и ненаполненного ПИ-1 соответственно) от флуенса АК.

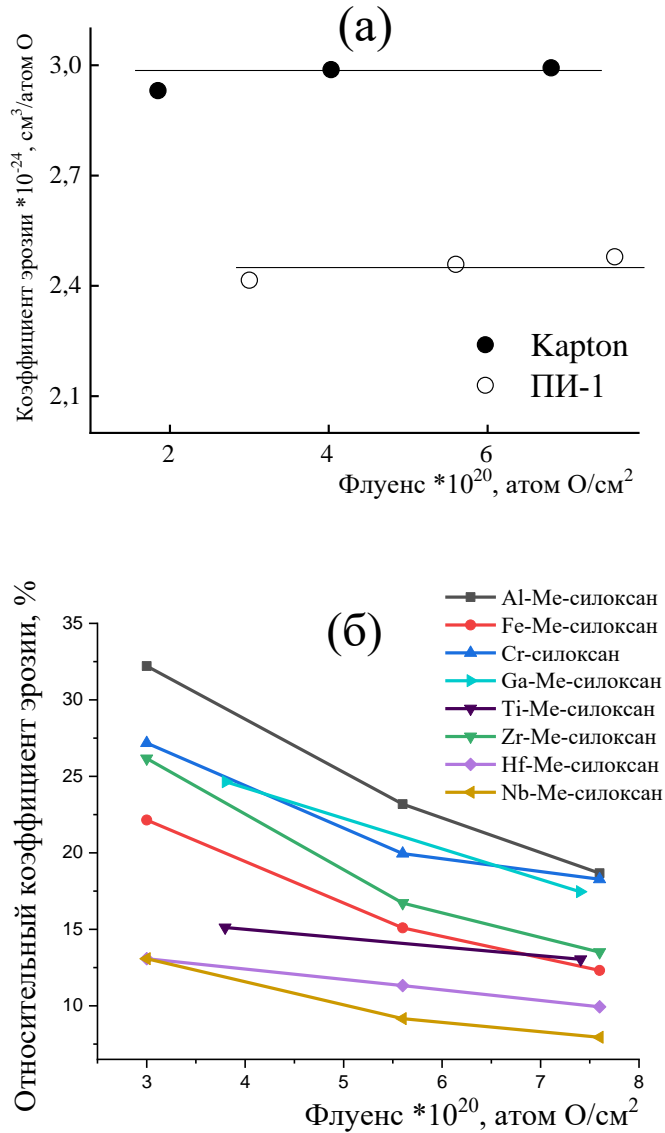


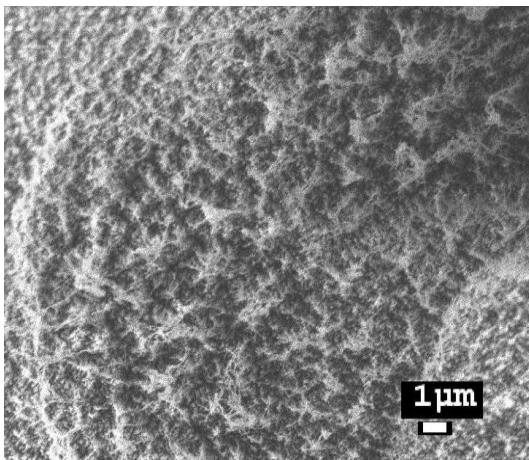
Рисунок 3.19 - Зависимости выхода эрозии Kapton H и исходного органорастворимого ПИ-1 (а) и зависимость относительных коэффициентов эрозии нанокompозитов на основе ПИ-1, полученных с использованием различных прекурсоров (б), от флуенса АК. Концентрация прекурсора составляет 14 мас.%

Для ненаполненных полимеров значения  $E_{\text{п}}$  не изменяются при повышении флуенса АК и равны  $3,0 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup>/атом О для Kapтона H и  $2,4 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup>/атом О для ПИ-1. Очевидно, что среди зависимостей  $E_{\text{от}}$  от флуенса АК, рассчитанных на основе экспериментальных данных  $\Delta m/S$  от  $F$ , также максимальное среди полученных значений  $E_{\text{от}}$  относится к ПИ-1-Al -Ме-

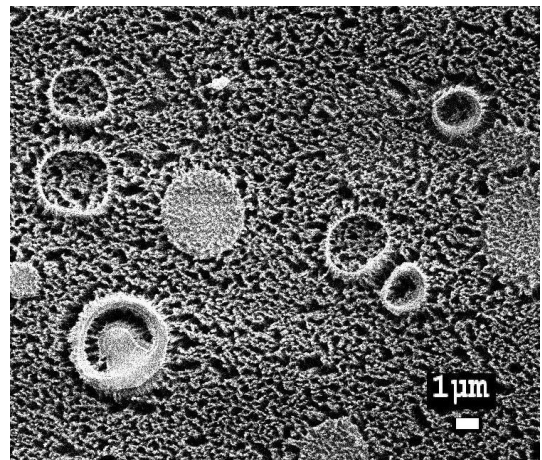
силоксан, а минимальное – к ПИ-1-Nb-Me-силоксан. В первом случае значения  $E_{от}$  с ростом флуенса АК уменьшаются до 18%, а во втором – до 8%. Следовательно, наполнение полимера частицами на основе металлоалкоксисилоксана позволяет уменьшить его коэффициент эрозии на 82-92%.

На Рисунке 3.20 приведены СЭМ-снимки исследуемых образцов после воздействия АК.

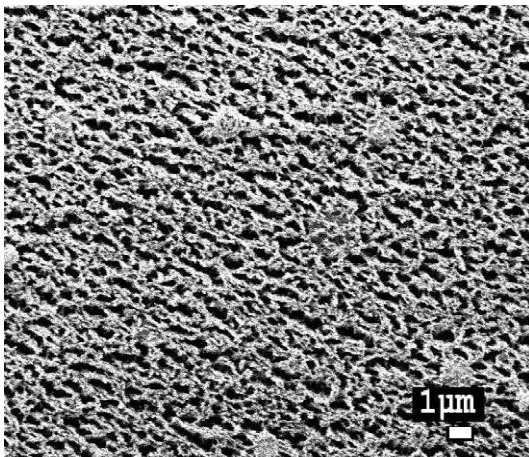
ПИ-1



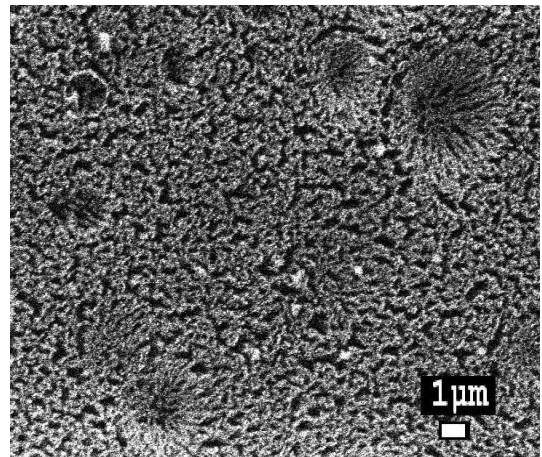
ПИ-1 – Al-Me-силоксан



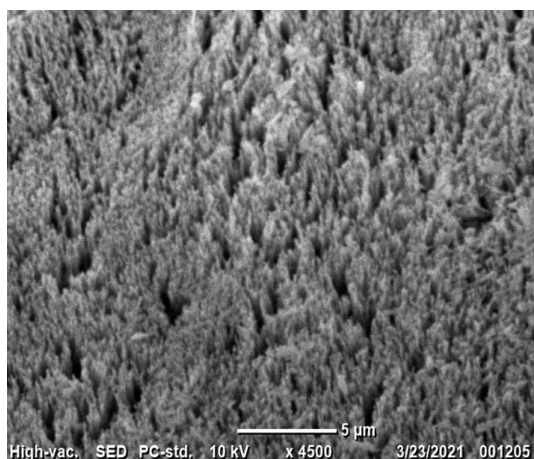
ПИ-1 - Cr-силоксан



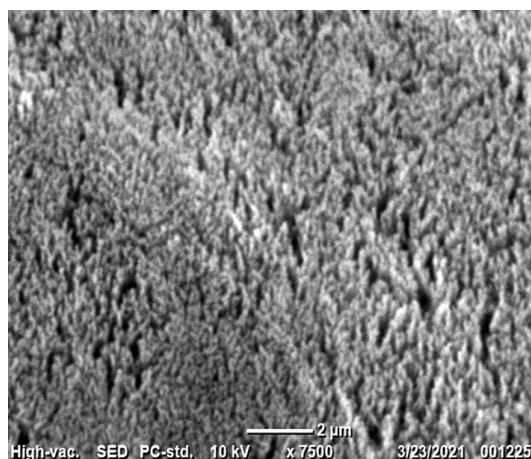
ПИ-1 - Fe-Me-силоксан



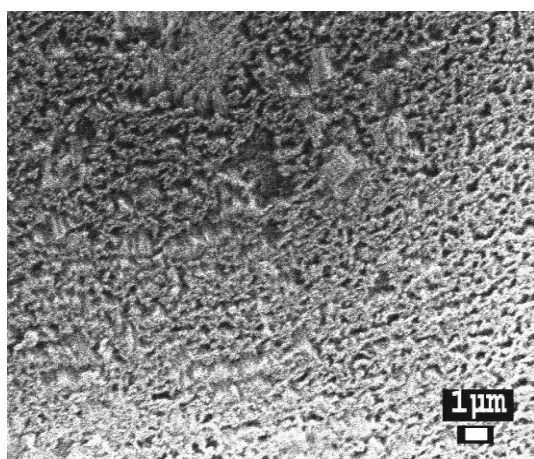
ПИ-1 - Ga-Me-силоксан



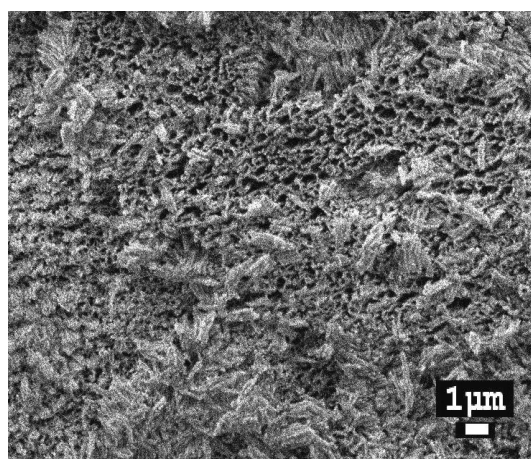
ПИ-1 - Ti-Me-силоксан



ПИ-1 - Zr-Me-силоксан



ПИ-1 - Hf-Me-силоксан



ПИ-1 - Nb-Me-силоксан

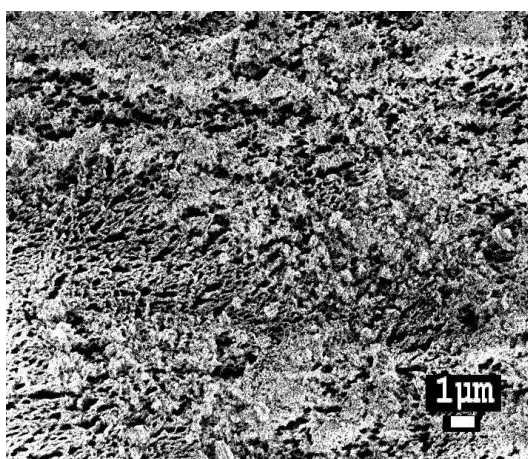


Рисунок 3.20 - СЭМ-изображения образцов на основе ПИ-1 и различных прекурсоров после воздействия АК. Концентрация прекурсора составляет 14 мас.%

Поверхность облученной ПИ-1-пленки приобрела характерную для этого полимера структуру «коврового покрытия». Наполненные пленки после

воздействия АК имеют другую морфологию. На поверхности образцов на основе ПИ-1 и Al-, Cr-, Fe-, Zr-Ме-силоксаны наблюдаются микротрещины, раскрытие которых не превышает 0,5 мкм. Пленки ПИ-1-Nf-Ме-силоксан и ПИ-1-Nb-Ме-силоксан менее повреждены. Кроме того, на их поверхности наблюдаются области с микротрещинами и области без них. Размер этих областей в случае ПИ-1- Nb-Ме-силоксан может достигать 3x5 мкм. Очевидно, что формирование неоднородной структуры поверхности под воздействием АК обусловлено разными скоростями деструкционных процессов, а именно, скорость эрозии полиимидов, наполненных частицами на основе Nf- или Nb-Ме-силоксанов, в разных локальных зонах поверхности существенно различна. Возможно, это является одной из причин более высокой стойкости этих композитов к воздействию АК, по сравнению с другими исследованными пленками.

В Таблице 3.7 приведен элементный состав поверхности образцов до и после воздействия АК на примере нанокompозитов, полученных с использованием Al-, Zr-, Nb-Ме-силоксанов.

Таблица 3.7 - Элементный состав (%) поверхности нанокompозитов до и после облучения АК

Элемент	ПИ-1		ПИ-1-Al-Ме- силоксан		ПИ-1-Zr-Ме- силоксан		ПИ-1-Nb-Ме- силоксан	
	До.	После	До.	После	До.	После	До.	После
C	24,8	22,9	22.1	5.2	19,3	6.4	19.8	7.0
O	52,3	58,9	49.2	66.4	56,2	65.4	47.5	65.4
N	22,8	18,2	12.8	4.9	13,2	5.1	12.5	5.6
Si			11.7	15.7	5,7	11.9	10.8	12.0
M			4.2	7.8	5,6	10.7	9.4	10.0
M/N			0.33	1.59	0,42	2.38	0.75	1.77
Si/N			0.91	3.20	0.43	2.54	0.86	2.14

Поскольку азот (N) присутствует только в полиимиде, а металл (M) и кремний – в наночастицах, то первый (N) может служить «репером» полимера, а вторые элементы (M, Si) – наполнителя. Отношение этих концентраций (M/N или Si/N) позволяет сравнить относительное содержание сформированного *in situ* наполнителя в верхнем слое пленки в зависимости от типа прекурсора. Как видно из представленных в Таблице 3.7 анализируемых значений, верхний слой пленки ПИ-1-Zr-Me-силоксан обеднен наполнителем, по сравнению с другими наполненными полимерами. Эрозия пленки сопровождается уносом верхнего поверхностного слоя полимера, о чем свидетельствуют данные по содержанию в нем кремния и металла. Их процентное содержание в верхнем слое облученного образца увеличилось.

Соотношение этих концентраций (M/N или Si/N) позволяет сравнить относительное содержание образовавшегося *in situ* наполнителя в верхнем слое пленки до и после воздействия АК. Как видно из представленных в таблице данных, их доля в верхнем слое облучаемого образца увеличивается. Следовательно, эрозия пленки сопровождается удалением верхнего полимерного слоя.

Обобщая полученные результаты, можно предположить следующий механизм защитного действия сформированного *in situ* наполнителя. После уноса верхнего полимерного слоя и обогащения «новой» поверхности пассивным к АК нанонаполнителем последний способен образовать плотный слой, который затрудняет проникновение атомарного кислорода во внутренние слои полимера (как это происходит в ненаполненном ПИ-1). Наполнитель в этом слое, являясь армирующим элементом, препятствует эрозионному износу полимера при воздействии АК [73, 123-125, 129, 130, 163]. Кроме того, поверхность наночастиц способна обрывать цепь радикального процесса окислительной деструкции полимера из-за гибели на ней образовавшихся радикалов. Перечисленные функции наполнителя снижают степень деструктивного воздействия АК на материал, что приводит к резкому

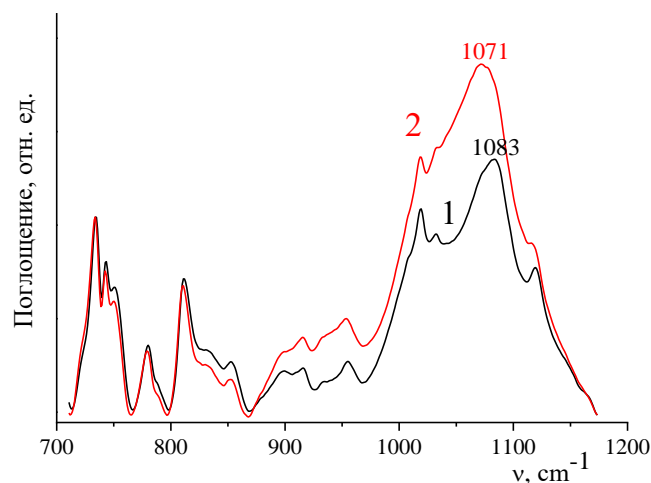


уменьшению скорости его эрозии (скорости массопотерь образцов при облучении АК, коэффициентов эрозии).

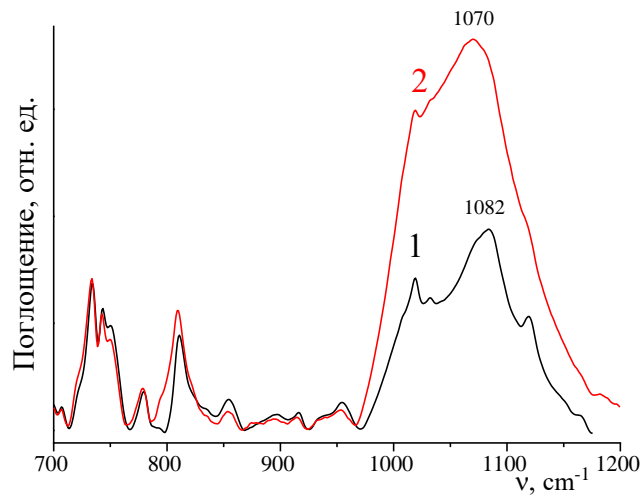
Согласно [129, 164, 165], АК способствует прохождению реакции конденсации Si-OH-групп наполнителя. В результате образуются новые Si-O-Si-связи, которые «залечивают» образующиеся в защитном слое дефекты. Косвенным подтверждением самозалечивания защитного слоя является монотонное снижение коэффициента эрозии с ростом флуенса АК для *in situ* наполненных ПИ-1.

Изменения структуры композита в результате АК-обработки изучали также методом колебательной спектроскопии. Эксперименты по рамановскому микрокартированию не выявили различий между исходными композитами и композитами, обработанными АК. Однако, как видно из Рисунке 3.21, эти изменения хорошо прослеживаются на ИК спектрах, где отчетливо изменяются положение и контур наиболее интенсивной полосы в области 900-1100 см<sup>-1</sup>. Это говорит о перестройках в системе связей M-O-Si и Si-O-Si в результате воздействия АК и свидетельствует о протекании реакций постконденсации в наполнителе.

(a)



(б)



(в)

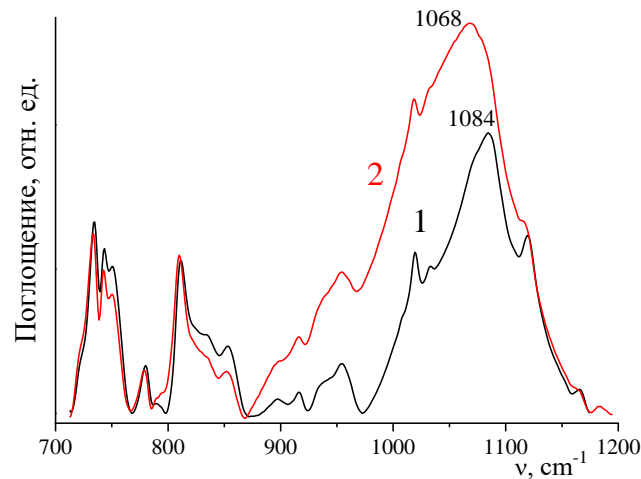


Рисунок 3.21 - ИК спектры композитов до (1) и после (2) АК обработки: ПИ-1-Nb-Ме-силоксан (а), ПИ-1- Al-Ме-силоксан (б), ПИ-1 -Zr-Ме-силоксан (в)

По совокупности этих результатов, можно высказать предположение, что воздействие АК на частицы наполнителя, которые представляют собой продукты гидролитической поликонденсации, является фактором, способствующим «совершенствованию» их структуры. Неполная конверсия Si-ОН- групп интермедиатов обеспечивает «запас его прочности».

Очевидно, что эффективность защиты полимера наполнителем зависит от числа «защитных элементов» в полиимиде и их состава. В качестве

количественной характеристики «числа защитных элементов» ПИ-1-пленки можно использовать число молей образующегося органо-неорганического полимера, формирующего дисперсную фазу в полимере. Так, при близком весовом содержании наполнителя «количество вещества» дисперсной фазы на основе исследуемых прекурсоров разное из-за разных молярных масс мономерных звеньев органо-неорганического полимера структурной формулы  $(M(OSi(R)-O-)_n)_m$  (см. Рисунок 3.1). На Рисунке 3.22 коэффициенты эрозии нанокompозитов приведены от концентрации наполнителя, выраженной в ммоль/г (число ммоль наполнителя на 1 г ПИ-1).

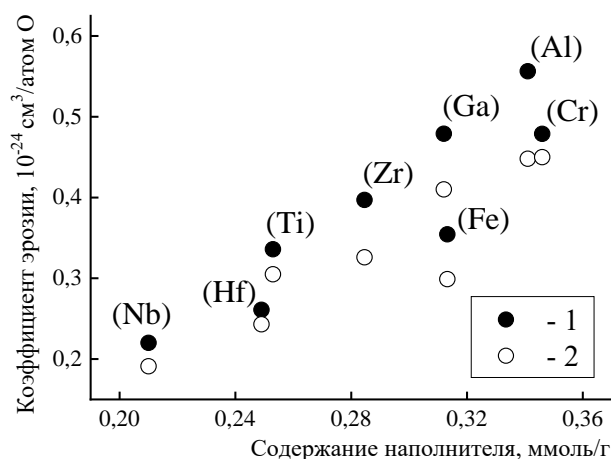


Рисунок 3.22 - Зависимость коэффициента эрозии композитов от содержания наноразмерного наполнителя на основе металлоалкоксисилоксанов при флуенсах АК 5.6 (1) и 7.6 (2)  $\cdot 10^{20}$  атом O/см<sup>2</sup>

При близком весовом содержании частиц концентрации наполнителя в ммоль/г различаются. Так, для пленок составов ПИ-1-Al-Me-силоксан и ПИ-1-Nb-Me-силоксан концентрации наполнителя в ммоль/г отличаются в 1.5 раза. Как видно из Рисунка 3.22, каждая из исследованных систем ПИ-1-металлоалкоксисилоксан содержит разное число ммолей в 1 г ПИ-1, а, следовательно, и число «защитных элементов», 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 в качестве прекурсора дисперсной фазы Nb-Me-силоксана. Эффективность использования Al-Me-силоксана, по сравнению с ним, в решении задачи повышения эрозионной стойкости полиимидных покрытий, меньше. При увеличении в 1,5 раза числа «защитных элементов» полимера коэффициент эрозии этого нанокompозита в 2.5 раза выше.

Таким образом, наполнение полимера гибридными частицами повышает его стойкость к воздействию АК. Относительные коэффициенты эрозии нанокompозитов при флуенсе  $7.60 \cdot 10^{20}$  атом O/см<sup>2</sup> меньше, чем исходного полимера, более чем на 80-90%.

При одинаковом кремнийорганическом окружении природа центрального атома металла гибридного наполнителя влияет на эрозионную стойкость наполненных ПИ-1 - пленок, подвергающихся воздействию АК. Концентрация наполнителя в полимере, выраженная в ммоль/г (полимера), позволяет сравнивать эффективность различных наноразмерных наполнителей.

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

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

В настоящем разделе представлены результаты исследования влияния химической структуры органического окружения атома металла прекурсора на морфологию и стойкость к воздействию АК наполненных пленок на основе ПИ-1.

Расчет совместимости используемых в работе прекурсоров с ПИ-1 проводили на примере Hf-Me-силоксана и Hf-Ph-силоксана. Ван-дер-

ваальсовые и молярные объемы этих веществ приведены в Таблице 3.1. Расчетные значения ван-дер-ваальсового и молярного объемов, параметра растворимости и поверхностной энергии ПИ-1 равны:  $\sum_i \Delta V_i = 540 \text{ \AA}^3$ ,  $V_m = 478 \text{ см}^3/\text{моль}$ ,  $\delta = 21.0 \text{ (Дж/см}^3\text{)}^{0.5}$ ,  $\gamma = 39.4 \text{ мН/м}$ . Величина  $\Phi$  для смеси ПИ-1-Нf-Ме-силоксан равна 0.999, а для ПИ-1-Нf-Rh-силоксан 0.994.

Используя данные Таблицы 3.1, преобразуем неравенство (2.1) для смесей ПИ-1 с используемыми прекурсорами в следующий вид:

*Для ПИ-1-Нf-Ме-силоксан*

$$\frac{161406}{(\Delta E_{Hf}^* + 74392)} > 1.3726 \left( 0.999 - \sqrt{0.998 + \frac{98500}{\Delta E_{Hf}^* + 74392} - \frac{627.1}{(\Delta E_{Hf}^* + 74392)^{0.5}}} \right) \quad (3.3)$$

*Для ПИ-1-Нf-Rh-силоксан*

$$\frac{215208}{(\Delta E_{Hf}^* + 133912)} > 1.366 \left( 0.994 - \sqrt{0.988 + \frac{119303}{\Delta E_{Hf}^* + 133912} - \frac{686.66}{(\Delta E_{Hf}^* + 133912)^{0.5}}} \right) \quad (3.4)$$

Расчет критериев (3.3) и (3.4) проводили при разных значениях  $\Delta E_{Hf}^*$  в интервале от 0 до 2500 Дж/моль. На Рисунке 3.23 показаны зависимости левой и правой части неравенств (3.3) и (3.4) от величины  $\Delta E_{Hf}^*$  для анализируемых систем.

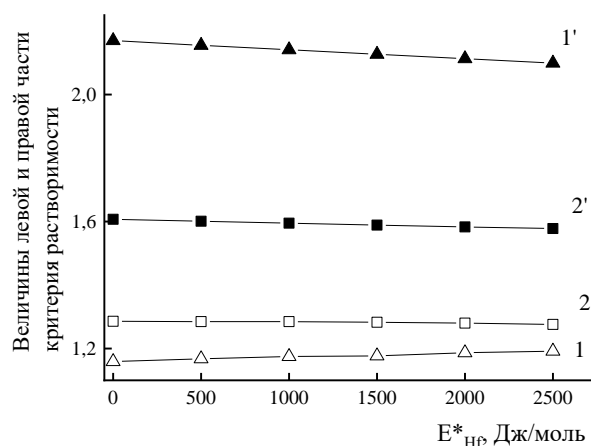


Рисунок 3.23 - Зависимости левой (1, 2) и правой (1', 2') частей неравенств (3.3) и (3.4) от величины энергии межмолекулярного взаимодействия  $\Delta E_{Hf}^*$  для систем ПИ-1 -Hf-Me-силоксан (1, 1') и ПИ-1-Hf-Ph-силоксан (2, 2')

При всех значениях  $\Delta E_{Hf}^*$  различие между ними для ПИ-1-Hf-Me-силоксан существенно больше, чем для ПИ-1-Hf-Ph-силоксан. Следовательно, совместимость ПИ-1 с прекурсором Hf-Me-силоксан, а в общем случае с прекурсором с метильными группами при атоме кремния, хуже, чем с Hf-Ph-силоксаном (прекурсор с фенильными группами). Можно сделать вывод, что как прекурсоры M-Me-силоксаны, так и наполнители на их основе хуже совместимы с ПИ-1, чем прекурсоры M-Ph-силоксаны и наполнители на их основе.

Совместимость между полимером и прекурсором предопределяет условия формирования *in situ* дисперсной фазы. Кроме того, от химической структуры органодиэтоксисилокси-группы прекурсора зависят кинетики реакций его гидролиза и конденсации [144]. Эти обстоятельства способны оказать влияние на размер формирующихся *in situ* частиц дисперсной фазы.

На Рисунке 3.24 приведены ПЭМ-снимки наполненных полиимидных пленок, дисперсная фаза которых образована из прекурсоров с разными заместителями при атоме кремния.

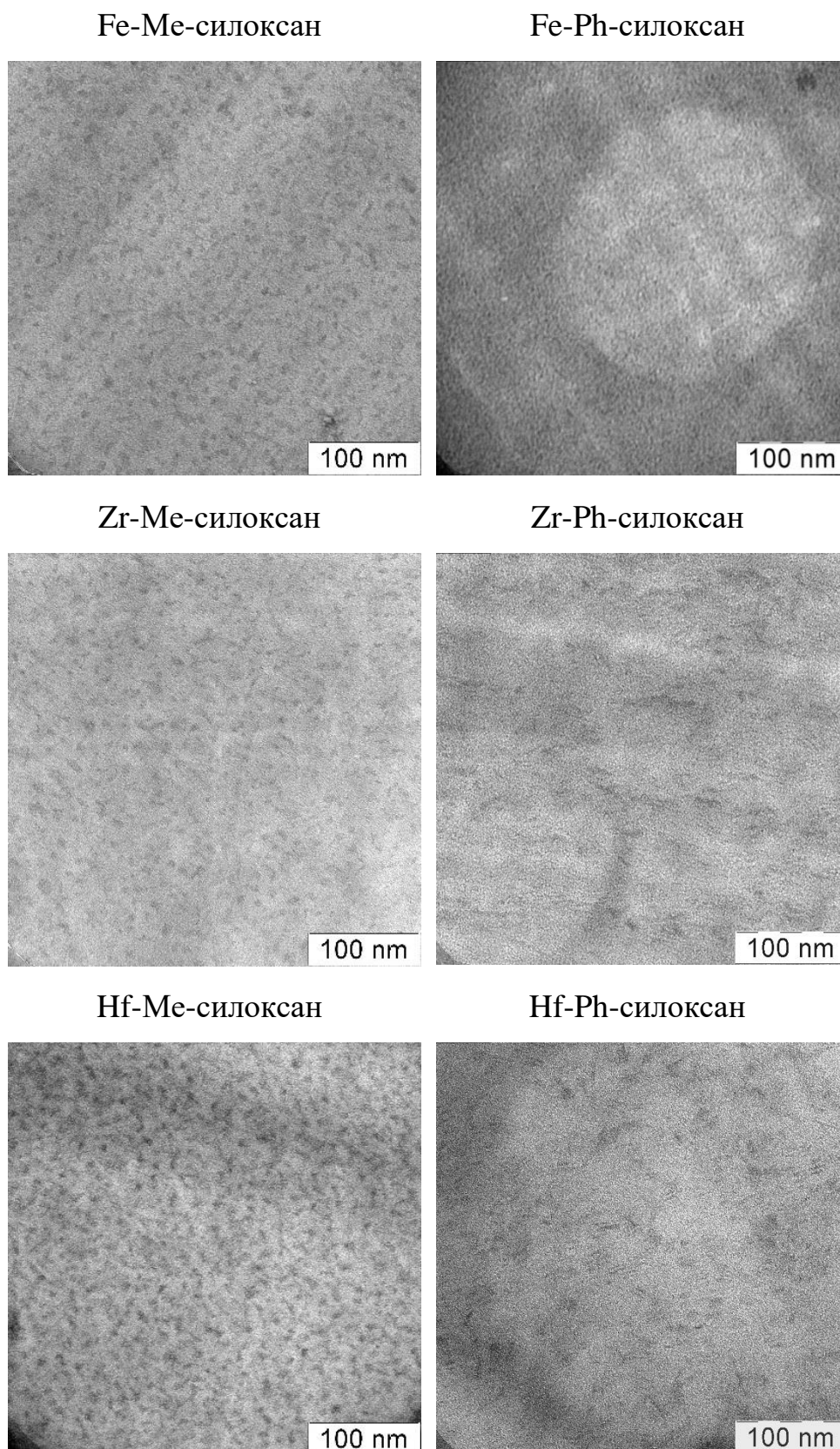


Рисунок 3.24 - ПЭМ-изображения пленок нанокompозитов на основе ПИ-1. Концентрация прекурсора составляет 14 мас.%

Во всех случаях наполнение ПИ-1 *in situ* привело к получению нанокомпозитов, поскольку размеры образовавшихся частиц находятся в нанометровом диапазоне. В наполненных пленках, полученных при введении в полимер Fe-Ph-силоксана частицы имеют ту же форму, что и в наполненной пленке ПИ-1-Fe-Me- силоксан, но с меньшими размерами, от 3 до 5 нм. В отличие от этих нанокомпозитов в пленках состава ПИ-1-Zr-Ph-силоксан и ПИ-1-Hf-Ph-силоксан дизайн частиц другой. Они представляют собой «стрепни» шириной от 2 до 5 нм и длиной от 15 до 30 нм.

Таким образом, эффект органического заместителя при атоме кремния в М-Me-силоксанах в случае прекурсоров с  $M = Fe$  проявляется в изменении размера наночастиц, а в вариантах прекурсоров с центральным атомом Zr или Hf - в изменении формы наночастиц. Влияние фактора совместимости прекурсора с матричным полимером на размер частиц дисперсной фазы мал. Применение метильных или фенильных производных металлосилоксанов приводит к образованию наноразмерных частиц в ПИ-1.

В Таблице 3.8 приведены температуры стеклования  $T_g$  исследуемых образцов.



Таблица 3.8 – Состав и свойства пленок композитов на основе ПИ-1

Образец	Вес раствора прекурсора, Г*	Концентрация наполнителя		T <sub>g</sub> , °С	Скорость потери массы пленки при облучении АК, мг/атом О
		мас.%	ммоль/Г**		
ПИ-1	-	-		381	3.4*10 <sup>-21</sup>
ПИ-1- Fe-Ме-силоксан	0.329	8.1	0.31	389	2,0*10 <sup>-22</sup>
ПИ-1- Zr-Ме-силоксан	0.390	10.0	0.28	386	1.8*10 <sup>-22</sup>
ПИ-1- Hf-Ме-силоксан	0.325	10.7	0.25	393	2.6*10 <sup>-22</sup>
ПИ-1- Fe-Ph-силоксан	0.331	10.1	0.24	397	3.9*10 <sup>-22</sup>
ПИ-1- Zr-Ph-силоксан	0.318	9.8	0.17	409	3.6*10 <sup>-22</sup>
ПИ-1- Hf-Ph-силоксан	0.367	11.5	0.18	410	4.9*10 <sup>-22</sup>

\*вес 5 мас.% раствора прекурсора в хлороформе, добавленного к 0.10 г полимера, растворенного в 4 мл хлороформа.

\*\*ммоль наполнителя на 1 г полимера

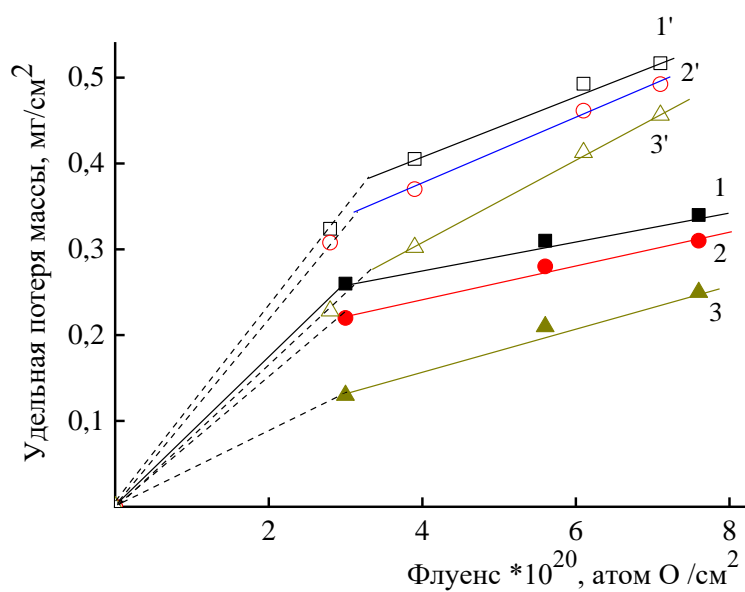
При использовании в качестве прекурсоров М-Ме-силоксанов наибольший прирост значения T<sub>g</sub> (на 12 градусов) достигается для ПИ-1-Нf-Ме-силоксан. Для пленок, в которых дисперсная фаза формировалась на основе фенильных производных металлосилоксанов, максимальное различие больше и достигает 29 градусов для ПИ-1-Нf-Ph-силоксан. Возможно, лучшая совместимость между полимером и прекурсором, частицами на его основе способствует иммобилизации части матричного полимера, что приводит к повышению температуры стеклования этих систем. Кроме того, объемные

фенилсилоксановые фрагменты не только сами менее подвижны, но и затрудняют сегментальную подвижность макромолекул ПИ-1, благодаря более высокому сродству к матрице, а также  $\pi$ - $\pi$ -стекингу между фенильными группами полимера и наполнителя. Все эти факторы способствуют формированию частиц смешанного состава, в которые входят цепи полимера.

Таким образом, *in situ* наполнение термостойкого полиимида не только не ухудшает его термические свойства, но и способствует повышению  $T_g$  композитов на его основе.

На Рисунке 3.25 а приведены зависимости  $\Delta m/S$  от флуенса АК пленок ПИ-1, наполненных разными прекурсорами. Экспериментальные значения для каждого образца нанокompозита можно описать двумя прямыми линиями с разными углами наклона. В интервале флуенсов АК от 0 до  $3 \cdot 10^{20}$  атом  $O/cm^2$  в большей степени происходит «приработка» или «очистка» поверхности образца под воздействием АК. Анализ полученных зависимостей корректно проводить при  $F \geq 3 \cdot 10^{20}$  атом  $O/cm^2$ . При этих флуенсах АК значения  $\Delta m/S$  больше для образцов, полученных при использовании металлофенилсилоксанов, по сравнению с ПИ-1 с дисперсными частицами на основе металлометилсилоксанов, вне зависимости от типа центрального атома металла прекурсора.

(a)



(б)

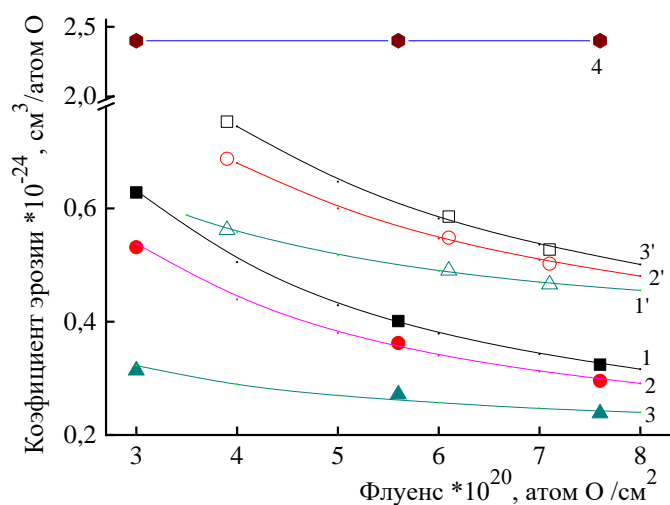


Рисунок 3.25 - Зависимости потери массы (а), коэффициентов эрозии (б) пленок нанокompозитов на основе ПИ-1 с Zr-Me-силоксаном (1), Zr-Ph-силоксаном (1'), Fe-Me-силоксаном (2), Fe-Ph-силоксан (2'), Hf-Me-силоксан (3), Hf-Ph-силоксан (3') и ПИ-1-пленки (4) от флуенса АК

Сравнивая зависимости  $\Delta m/S$  от флуенса  $F$  для пленок, полученных с использованием металлометилсилоксанов с разными центральными атомами металлов, можно отметить, что потеря массы образца состава ПИ-1-Hf-Me-

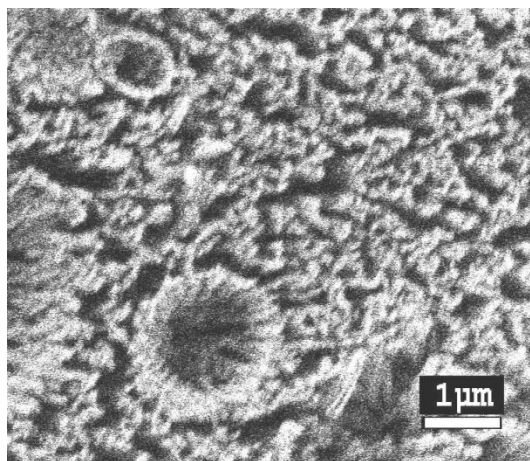
силоксан меньше, чем композитов ПИ-1-Zr-Me-силоксан и ПИ-1-Fe-Me-силоксан, т.е. применение прекурсора Hf-Me-силоксан позволяет получить пленку с большей эрозионной стойкостью к АК. Аналогичная ситуация наблюдается и для систем ПИ-1-M-Ph-силоксан.

В Таблице 3.8 приведены скорости потери массы наполненных пленок в интервале  $3 \cdot 10^{20} \leq F < 8 \cdot 10^{20}$  атом О/см<sup>2</sup>. По сравнению с исходным ПИ-1 их значения на порядок меньше. Скорости потери массы образцов на основе ПИ-1 и металлофенилсилоксанов почти в 2 раза больше, чем ПИ-1 с М-Me-силоксанами. Анализируя приведенные в Таблице 3.8 значения для композитов составов ПИ-1-M-Me-силоксан, ПИ-1-M-Ph-силоксан, можно отметить, что в обоих случаях они возрастают в следующем порядке изменения типа центрального атома металла: Zr- < Fe- < Hf-R-силоксан (здесь R= Me, Ph).

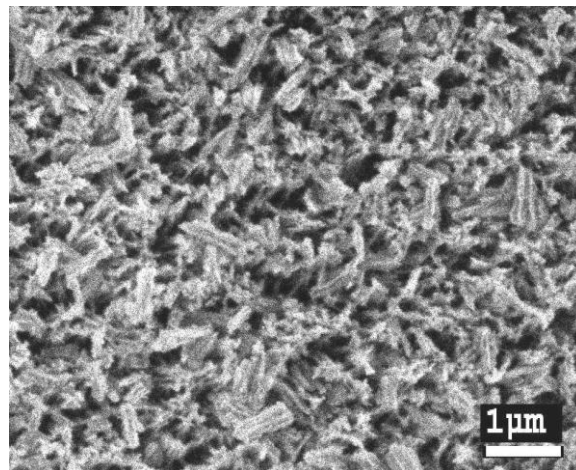
На Рисунке 3.25 б приведены зависимости коэффициента эрозии (E) ПИ-1 и наполненных пленок на его основе от флуенса АК. Значения E композитов монотонно уменьшаются с ростом F и более чем на 70% меньше исходного ПИ-1. Наполненные полиимиды, полученные при использовании М-Me-силоксана, где M=Fe, Zr, Hf характеризуются меньшими значениями E, чем при использовании М-Ph-силоксана.

На Рисунке 3.26 представлены СЭМ-снимки облученных АК образцов.

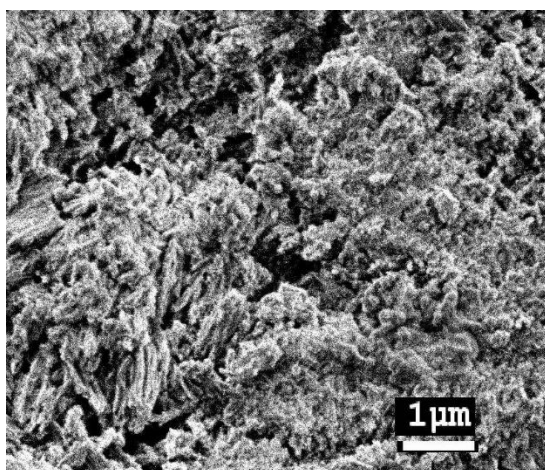
Fe-Me-силоксан



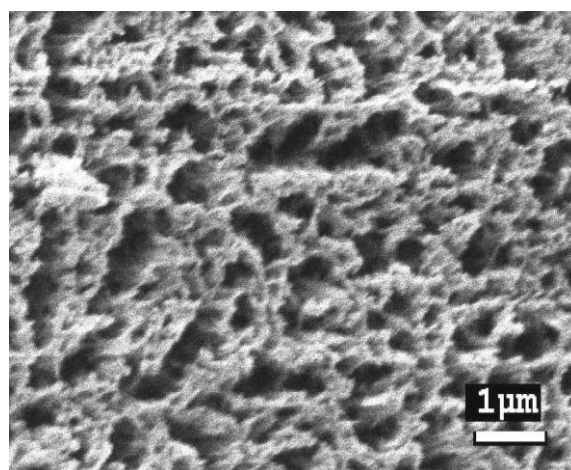
Fe-Ph-силоксан



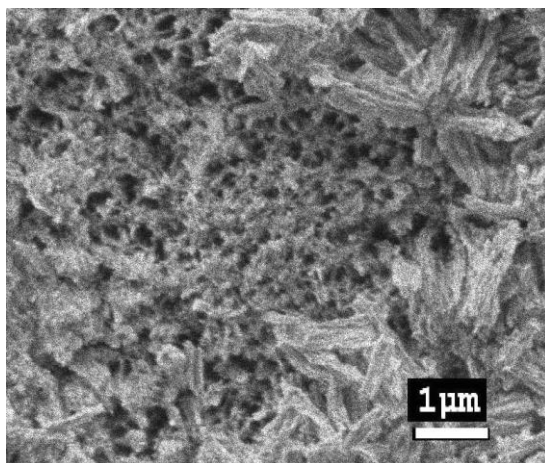
Zr-Me-силоксан



Zr-Ph-силоксан



Hf-Me-силоксан



Hf-Ph-силоксан

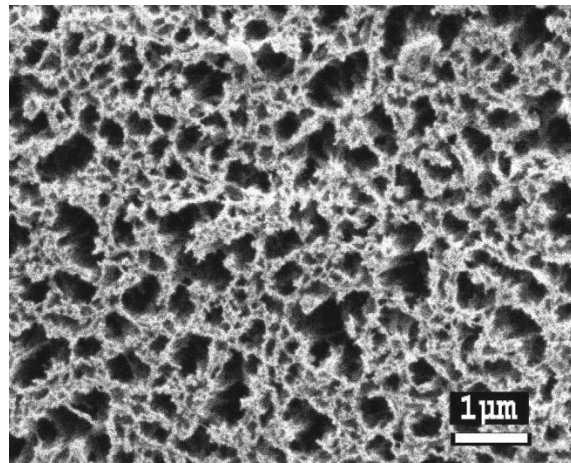


Рисунок 3.26 - СЭМ-изображения образцов после воздействия АК. Для М-метил-силоксанов  $F=7,1 \cdot 10^{20}$  атом  $O/cm^2$ , а для М-фенил-силоксанов -  $7,6 \cdot 10^{20}$  атом  $O/cm^2$

На поверхности образцов наблюдаются каверны (микротрещины) и области между ними, ширина которых может достигать более 1 мкм. Очевидно, что формирование этой структуры поверхности обусловлено разными скоростями деструкционных процессов, вызванных АК, а именно, скоростью эрозии наполненных образцов полиимида в разных локальных зонах его поверхности различна. Любопытно отметить, что морфологии поверхности облученных нанокомпозитов с одинаковой формой частиц похожи, при этом поверхности образцов с наночастицами в виде «стержней» имеют вид «ажурной сетки».

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что эрозионная стойкость *in situ* наполненного ПИ-1 определяется химической структурой кремний-органического окружения центрального атома металла прекурсора (соответственно, и частиц на его основе), а именно, органическим заместителем у атомов кремния в составе прекурсора. Очевидно, что эффективность защиты полимера наполнителем зависит от числа частиц дисперсной фазы. При отсутствии существенной разницы в размере наноразмерных частиц на основе разных прекурсоров, в качестве количественной характеристики «числа защитных элементов» полимерной пленки может выступить число молей дисперсной фазы. В Таблице 3.8 приведены концентрации наполнителя в ПИ-1, выраженные в единицах ммоль наполнителя на 1 г ПИ (моль/г). Для пленок составов ПИ-1-Hf-Me-силоксан и ПИ-1-Hf-Ph-силоксан при близком весовом содержании частиц концентрации наполнителя в ммоль/г отличаются в 1.4 раза. В этом случае анализ эффективности защитных свойств наполнителя на основе метильных и фенильных производных прекурсора корректно проводить, используя удельные значения коэффициентов эрозии  $E_{уд}$ , рассчитанные как  $E_{уд} = E_k/C_f$ . Здесь  $C_f$  – концентрация дисперсной фазы, ммоль/г(ПИ). Полученные значения  $E_{уд}$  приведены в Таблице 3.9. Вне зависимости от типа центрального атома металла прекурсора удельные значения коэффициента эрозии нанокомпозитов, наполненных частицами на основе метильных производных прекурсора, меньше. Следовательно, защитные функции наполнителя на их

основе выше, чем на основе фенильных производных, что, вероятно, является отражением снижения доли органической составляющей в составе наполнителя. Удельные коэффициенты эрозии нанокompозитов 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.

В Таблице 3.9 также приведены удельные коэффициенты эрозии образцов на основе ПИ-1 и M-Me-силоксанов (M=Al, Cr, Ga, Ti, Nb) (см. раздел 3.4.1). Видно, что степень влияния типа центрального атома металла прекурсора на величину  $E_{уд}$  меньше по сравнению с эффектом заместителя у атома кремния в составе прекурсора.

Таблица 3.9 – Удельный коэффициент эрозии нанокompозитов на основе ПИ-1

Образец	Удельный коэффициент эрозии, ( $\text{см}^3 \cdot \text{г}$ )/(атом $\text{O} \cdot \text{ммоль}$ )	
	$F=5.6 \cdot 10^{20}$ атом $\text{O}/\text{см}^2$	$F=7.6 \cdot 10^{20}$ атом $\text{O}/\text{см}^2$
ПИ-1 - Fe-Me-силоксан	$1.1 \cdot 10^{-24}$	$1,0 \cdot 10^{-24}$
ПИ-1 - Fe-Ph-силоксан	$2.4 \cdot 10^{-24}$	$2,0 \cdot 10^{-24}$
ПИ-1 - Zr-Me-силоксан	$1.4 \cdot 10^{-24}$	$1,2 \cdot 10^{-24}$
ПИ-1 - Zr-Ph-силоксан	$3.6 \cdot 10^{-24}$	$3,0 \cdot 10^{-24}$
ПИ-1 - Hf-Me-силоксан	$1.1 \cdot 10^{-24}$	$1,0 \cdot 10^{-24}$
ПИ-1 - Hf-Ph-силоксан	$2.8 \cdot 10^{-24}$	$2,6 \cdot 10^{-24}$
ПИ-1 - Al-Me-силоксан	$1.6 \cdot 10^{-24}$	$1.3 \cdot 10^{-24}$
ПИ-1 - Cr-силоксан	$1.4 \cdot 10^{-24}$	$1.3 \cdot 10^{-24}$
ПИ-1 - Ga-Me-силоксан	$1.5 \cdot 10^{-24}$	$1.3 \cdot 10^{-24}$
ПИ-1 - Ti-Me-силоксан	$1.3 \cdot 10^{-24}$	$1.2 \cdot 10^{-24}$
ПИ-1 - Nb-Me-силоксан	$1.0 \cdot 10^{-24}$	$0.9 \cdot 10^{-24}$

Таким образом, величина удельного коэффициента эрозии позволяет корректно оценить не только эффективность наполнителя в целом, но и выявить ключевые факторы направленного повышения эрозионной стойкости материала. 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 нанокompозитов к АК. Природа центрального атома металла прекурсора относится к вторичным факторам. Его изменение позволяет уменьшить удельный коэффициент эрозии покрытий на основе полиимида и разветвленных функциональных металлосилоксановых олигомеров не более чем в 1,5 раза.



### 3.5. Структура и свойства нанокompозитов на основе ПИ-2 и металлоалкоксисилоксанов

В отличие от ПИ-1, ПИ-2 является сополимером (см. Рисунок 2.2). Полученные пленки наполненного *in situ* ПИ-2 являются нанокompозитами. Размеры образовавшихся в полимере частиц находятся в нанометровом диапазоне. На Рисунке 3.27 приведены ПЭМ-снимки исследованных образцов на основе ПИ-2 и Ga-Me-силоксана, Ti-Me-силоксана.

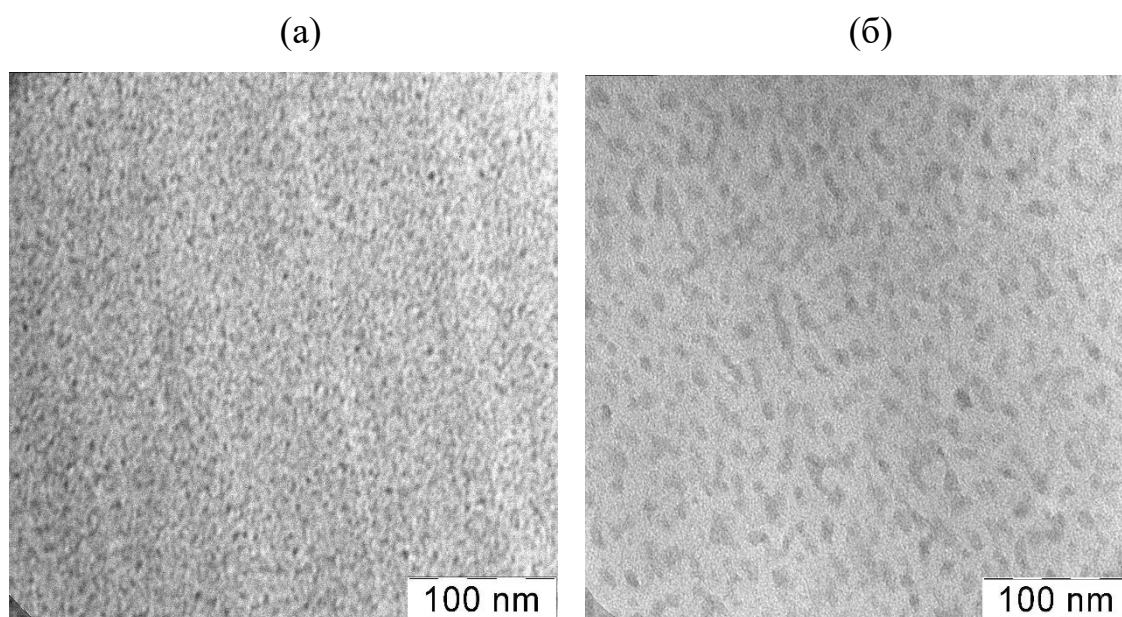


Рисунок 3.27 - ПЭМ снимки наполненных пленок на основе ПИ-2 и Ga-Me-силоксана (а) и Ti-Me-силоксана (б). Концентрация прекурсора 14 мас.%

Видно, что размер и форма частиц наполнителя зависят от типа прекурсора. Введение Ti-Me-силоксана в ПИ-2 приводит к образованию частиц неправильной формы преимущественно в виде вытянутых «капель», длина которых находится в интервале от 10 до 15 нм. В случае ПИ-2-Ga-Me-силоксан наблюдаются частицы по форме близкие к сферам с диаметром  $5 \pm 3$  нм. Сравнивая геометрические размеры частиц наполнителя, образованные в матрице ПИ-2, с наполненными *in situ* ПИ-1 (Рисунок 3.14), можно отметить, что они меньше, чем в ПИ-1.

Выше отмечалось, что различия в дизайне наночастиц в наполненных *in situ* полимерных пленках обусловлены такими факторами как природа центрального атома металла прекурсора, которая оказывает влияние на кинетику его гидролитической поликонденсации и скорость роста частиц дисперсной фазы, а также 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 [139]. Возможно, это обстоятельство является причиной формирования частиц меньшего размера в ПИ-2, чем в ПИ-1 при использовании одного типа прекурсора.

В Таблице 3.10 приведены температуры стеклования ( $T_c$ ) исходного ПИ-2 и нанокомпозитов на его основе. Видно, что введение наполнителя не оказывает влияние на эту характеристику полимерной матрицы.

Таблица 3.10 - Свойства нанокомпозитов на основе ПИ-1 и ПИ-2

Образец	Концентрация прекурсора, мас. %	Концентрация наполнителя, мас. %	Температура стеклования, °C
ПИ-2	-	-	248
ПИ-2-Cr-силоксан	14	9,9	247
ПИ-2-Ga-Me-силоксан	14	9,1	251
ПИ-2-Ti-Me-силоксан	14	8,7	246

На Рисунке 3.28 а приведены зависимости удельной потери массы ( $\Delta m/S$ ) от флуенса АК (F) пленок Картон Н (эталонный образец) и ПИ-2.

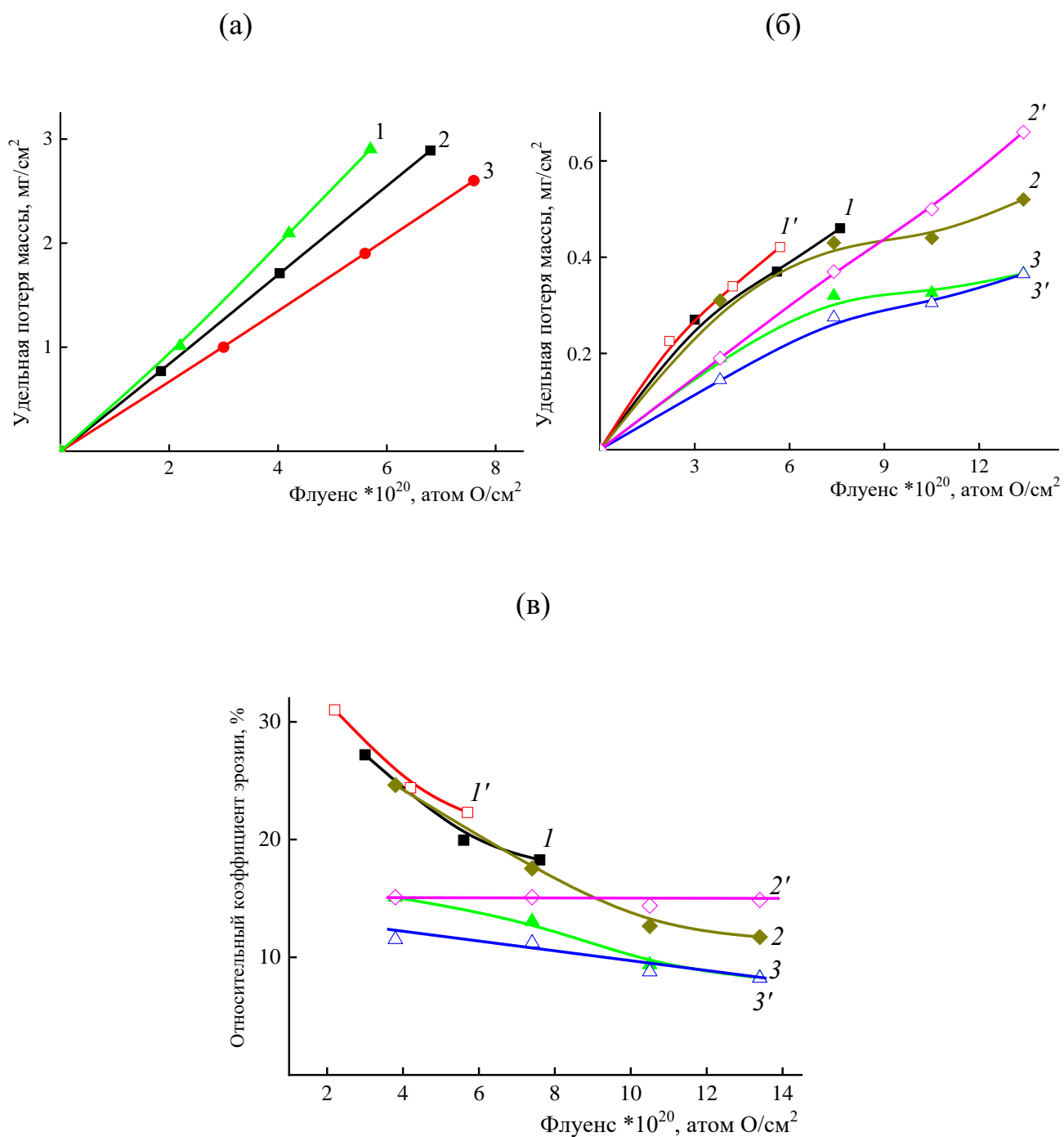


Рисунок 3.28 - Зависимость удельной потери массы образцов исходных полимеров (а): ПИ-2 (1), Каптон (2), ПИ-1 (3) и нанкомпозитов на их основе (б), а также зависимости их относительного коэффициента эрозии (в). Состав композиций: ПИ-1-Сг-силоксан (1), ПИ-2-Сг-силоксан (1'), ПИ-1-Га-Ме-силоксан (2), ПИ-2-Га-Ме-силоксан (2'), ПИ-1-Тi-Ме-силоксан (3), ПИ-2-Тi-Ме-силоксан (3'). Концентрация прекурсора 14 мас.%

Зависимости для ПИ-2 и эталонного образца линейны, при этом ПИ-2, в отличие от ПИ-1, характеризуется меньшей стойкостью к воздействию АК, чем эталонный образец. Полученный результат является довольно предсказуемым. Согласно подходу, предложенному Tennyson R. C [105], для сравнительной оценки стойкости разных карбоцепных полимеров можно использовать расчетное значение коэффициента  $\gamma$  ( $\gamma = N_T / (N_C - N_O)$ , где  $N_T$  – общее число атомов в повторяющемся звене полимера,  $N_C$  и  $N_O$  – число атомов углерода и кислорода соответственно). Для ПИ-1  $\gamma = 1.94$ , а для ПИ-2  $\gamma = 2.18$ . Следовательно, можно ожидать, что ПИ-2 будет менее стоек к воздействию АК, чем ПИ-1, что и наблюдается в действительности.

*In situ* наполнение ПИ-2 приводит к резкому уменьшению эрозии образцов под воздействием АК (Рисунок 3.28 б). Значения  $\Delta m/S$  композита ПИ-2-Сг-силоксана при флуенсе  $5,6 \cdot 10^{20}$  О атом/см<sup>2</sup> в 7 раз меньше, чем исходного ПИ-2. На Рисунке 3.28 в приведены зависимости относительных коэффициентов эрозии нанокompозитов от флуенса АК, рассчитанных как  $E_{от} = E_k / E_{п}$ , где  $E_k$  и  $E_{п}$  – коэффициенты эрозии наполненного и ненаполненного полимера соответственно. Для ненаполненного полимера значение  $E_{п}$  не изменяется при повышении флуенса АК и равен  $3,6 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup>/О атом. Наполнение полимера частицами на основе металлоалкоксисилоксанов позволяет уменьшить его коэффициент эрозии. Так, использование Ti-Ме-силоксана для получения нанокompозита на основе ПИ-2 приводит к снижению  $E_{от}$  на 89%.

Для удобства сравнения композитов на основе ПИ-2 и ПИ-1 на Рисунке 3.28 б, в приведены соответствующие зависимости и для нанокompозитов на основе ПИ-1. Анализ представленных экспериментальных зависимостей показывает, что стойкость к воздействию АК определяется преимущественно типом использованного прекурсора, а химическая структура матричного полимера мало влияет на эту характеристику образцов. Так, зависимости  $\Delta m/S$  и  $E_{от}$  от флуенса для ПИ-1-Сг-силоксан практически совпадают с соответствующими кривыми для ПИ-2-Сг-силоксан. То же наблюдается и в

случае этих же зависимостей для композиций ПИ-1-Ti-Ме-силоксан и ПИ-2-Ti-Ме-силоксан. Исключение составляет ПИ-2-Ga-Ме-силоксан. Зависимость удельной потери массы от флуенса для этого образца линейна (Рисунок 3.28 б), что более свойственно ненаполненным полиимидам (Рисунок 3.28 а). Как следствие, с ростом  $F$  значение  $E_{от}$  для него остается постоянным. Сравнивая зависимости  $(\Delta m/S)$  и  $E_{от}$  от флуенса АК для ПИ-1-Ga-Ме-силоксан и ПИ-2-Ga-Ме-силоксан можно заметить, что при  $F < 9 \cdot 10^{20}$  О атом/см<sup>2</sup> упомянутые зависимости для ПИ-2-Ga-Ме-силоксан проходят ниже, чем для ПИ-1-Ga-Ме-силоксан. При дальнейшем повышении флуенса наблюдается обратная ситуация. Для объяснения необычного поведения наполненных пленок на основе ПИ-2 и Ga-силоксана при воздействии АК требуются дальнейшие исследования.

На Рисунке 3.29 приведены типичные СЭМ-снимки исследуемых образцов после воздействия АК. Их сравнительный анализ показывает, что не смотря на близкие значения  $E_{от}$  (ПИ-1-Ti-Ме-силоксан или ПИ-2-Ti-Ме-силоксан, ПИ-1-Ga-Ме-силоксан или ПИ-2-Ga-Ме-силоксан) образованная под воздействием АК поверхность образцов на основе ПИ-2 менее повреждена.

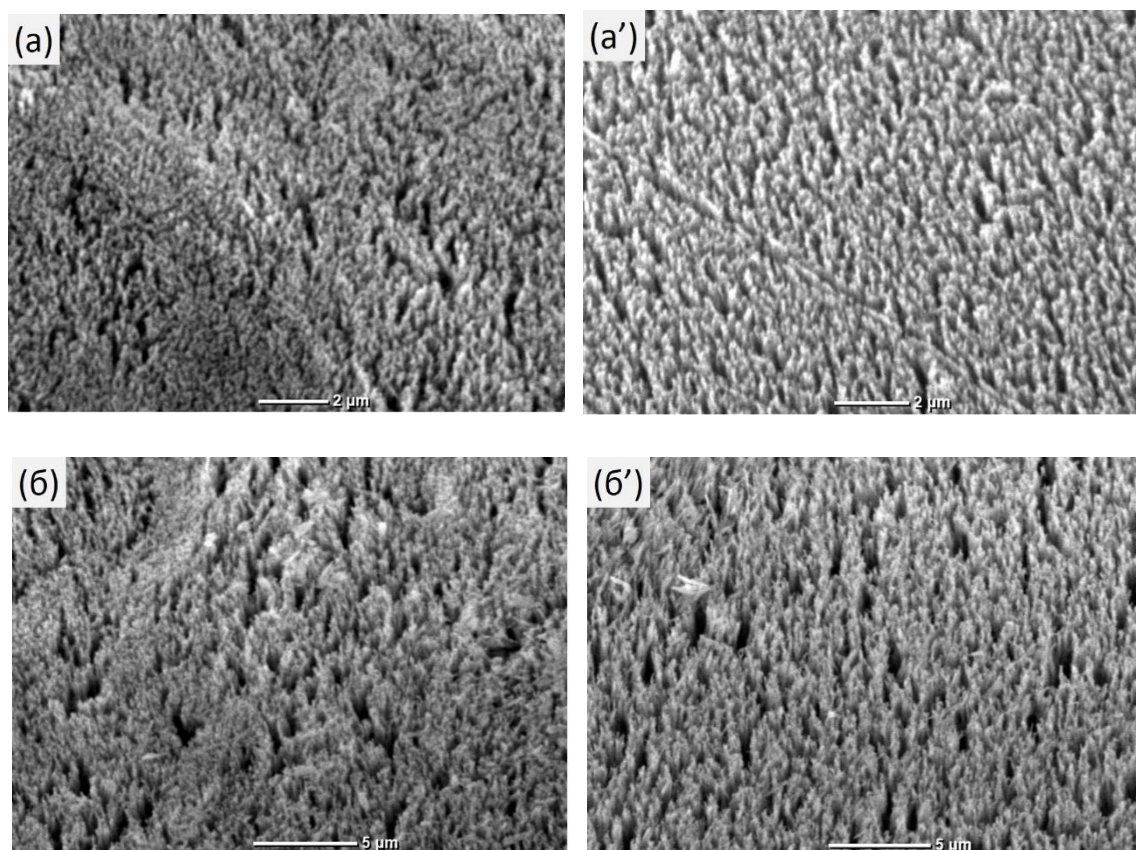


Рисунок 3.29 - СЭМ-снимки поверхности облученных АК образцов нанокompозитов состава ПИ-1-Ti-Me-силоксан (а), ПИ-2-Ti-Me-силоксан (а'), ПИ-1-Ga-Me-силоксан (б), ПИ-2-Ga-Me-силоксан (б'). Величина флуенса  $13,4 \cdot 10^{20}$  О атом/см<sup>2</sup>

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

### **Заключение к разделам 3.4-3.5**

Обобщая результаты, полученные при исследовании нанокompозитных пленок на основе разных полиимидов и новых прекурсоров, можно сделать следующие выводы. Высокая реакционная способность металлоалкоксисилоксанов как прекурсоров дисперсной фазы позволяет

получать нанокompозитные пленки (или покрытия) на основе органорастворимых полиимидов методом «one-step» без дополнительного применения воды и катализаторов. Химическая структура полиимида предопределяет дизайн и размер дисперсной фазы нанокompозита на его основе при использовании одного и того же металлоалкоксисилоксанового прекурсора.

*In situ* наполнение органорастворимого полиимида не ухудшает его уникальные термические свойства, сохраняет высокую стабильность к термоокислению матричного полимера. Наполнение полиимидов наночастицами на основе металлоалкоксисилоксановых прекурсоров позволяет на порядок уменьшить скорость потери массы полиимидной пленки под воздействием АК, что позволяет рассматривать их как перспективные материалы для использования в качестве защитных, АК эрозионно стойких покрытий космических аппаратов, эксплуатирующихся в условиях низких околоземных орбит.

При одинаковом кремнийорганическом окружении центрального атома металла в наполнителе его природа влияет на эрозионную стойкость наполненных ПИ-пленок, подвергающихся воздействию АК. Учитывая, что выбор центрального атома наполнителя (прекурсора) позволяет «корректировать» стойкость к АК нанокompозитов без изменения весового содержания наполнителя, исследуемые прекурсоры дисперсной фазы полимера являются перспективными для использования в решении проблем получения функциональных материалов.

Сравнительный анализ эффективности наполнителей разной химической структуры, выполняющих в полимере защитную функцию от воздействия АК, корректно проводить, используя их мольное содержание и удельные коэффициенты эрозии нанокompозитов. Концентрация дисперсной фазы, выраженная как число моль (ммоль) образующегося *in situ* наполнителя, на единицу массы матричного полимера, характеризует число «защитных элементов» в составе нанокompозита, способных снизить отрицательное влияние АК на материал. Величина удельного коэффициента эрозии позволяет

корректно оценить не только эффективность наполнителя в целом, но и выявить ключевые факторы направленного повышения эрозионной стойкости материала. 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 и разветвленных функциональных металлосилоксановых олигомеров не более чем в 1,5 раза.

Способность полиимидных нанокомпозитов противостоять эрозионному воздействию набегающей кислородной плазмы обусловлен в большей мере наночастицами дисперсной фазы. Вклад химической структуры матрицы как одного из фактора защиты поверхности материала от воздействия АК незначителен.

Защитная функция наночастиц в полиимиде определяется их гибридной структурой в целом, а не отдельными блоками (блоками M-O-Si или Si-O-Si). Вероятный механизм защитного действия наноразмерного наполнителя на основе металлоалкоксисилоксанов включает несколько процессов: предотвращение проникновения атомарного кислорода во внутренние слои полимера; армирование поверхностного слоя и предотвращение эрозии материала при АК-облучении; разрыв цепи радикального процесса окислительной деструкции полимера за счет гибели образовавшихся радикалов на поверхности наночастиц; самовосстановление защитного слоя под действием АК при пост-реакционной конденсации гидроксильных групп, катализатором которой является атом металла в сшитой органо-неорганической полимерной композиции, а регулятором её скорости – химическая (в частности, углеводородная) группа при атоме кремния в гибридной структуре наночастицы.



## 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 полиариленэфиркетон 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.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность академику Азизу Мансуровичу Музафарову за помощь и советы по работе.

Автор искренне благодарит Тебеневу Надежду Андреевну за помощь в освоении методики синтеза металлоалкоксисилоксанов. Признательность выражается сотрудникам лаборатории полиариленов и лаборатории высокомолекулярных соединений ИНЭОС имени А.Н. Несмеянова РАН за предоставление полимерных матриц, а также к сотрудникам НИИЯФ имени Д. В. Скобельцына МГУ за проведение опытов по облучению композиционных материалов. Автор благодарит Букалова Сергея Сергеевича, Айсина Рината Равильевича (ИНЭОС РАН) за съемку и помощь в интерпретации ИК- и КР-спектров; Бузина Михаила Игоревича и Афанасьева Егора Сергеевича (ИНЭОС РАН) за помощь в проведении исследований термических свойств новых соединений.

Автор особенно благодарит всех сотрудников лаборатории синтеза элементоорганических полимеров ИСПМ имени Н.С. Ениколопова РАН за доброе отношение и поддержку во время выполнения диссертационного исследования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Owens, G.J.** Sol-gel based materials for biomedical applications / G.J. Owens, R.K. Singh, F. Foroutan et al. // *Prog. Mater. Sci.* – 2016. – V. 77. – P. 1-79.
2. **Mallakpour, S.** Polymer/SiO<sub>2</sub> nanocomposites: production and applications / S. Mallakpour, M. Naghdi // *Prog. Mater. Sci.* – 2018. – V. 97. – P. 409-447.
3. **Schubert, U.** Simple and yet complicated sol-gel-chemistry / U. Schubert // *Chem. Unserer Zeit.* – 2018. – V. 52. – P. 18-25.
4. **Bounor-Legare, V.** In situ synthesis of organic-inorganic hybrids organocomposites from sol-gel chemistry in molten polymers / V. Bounor-Legare, P. Cassagnau // *Prog. Polym. Sci.* – 2014. – V. 39. – P. 1473-1497.
5. **Kchaou, M.** Enhanced hydrophobicity and reduced water transport properties in alkylalkoxysilane modified Poly (butylene terephthalate) using reactive extrusion / M. Kchaou, E. Torres, N. Ylla et al. // *Mater. Chem. Phys.* – 2019. – V. 223. – P. 597-606.
6. **Wahyu, S.P.** From SiO<sub>2</sub> to Alkoxysilanes for the Synthesis of Useful Chemicals / S.P. Wahyu, V. Ya. Lee et al. // *ACS Omega.* – 2021. – V. 6. – P. 35186-35195.
7. **Семенов, В.В.** Гибридные органо-неорганические соединения, получаемые методом золь-гель химии из органоалкоксисиланов и металлокомплексов / В.В. Семенов. // *Вестник ЮУрГУ. Сер. Хим.* – 2021. – Т. 13. – № 4. – С. 19-54.
8. **Singh, L.P.** Sol-gel processing of silica nanoparticles and their applications / L.P. Singh, S.K. Bhattacharyya, R. Kumar et al. // *Adv. Colloid Interf. Sci.* – 2014. – V 214. – P. 17-37.
9. **Monton, M.R.N.** Tailoring sol-gel derived silica materials for optical biosensing / M.R.N. Monton, E.M. Forsberg, J.D. Brennan // *Chem. Mater.* – 2012. – V. 24. – P. 796-811.

10. **Pandey, S.** Sol-gel derived organic-inorganic hybrid materials: synthesis, characterizations and applications / S. Pandey, S.B. Mishra // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2011. – V. 59. – P. 73-94.
11. **Ogoshi, T.** Organic-inorganic polymer hybrids prepared by the sol-gel method / T. Ogoshi, C. Yoshiki // *Compos. Interfaces.* – 2005. – V. 11. – P. 539-566.
12. **Takeuchi, K.** Sol-gel synthesis of nano-sized silica in confined amorphous space of polypropylene: Impact of nano-level structures of silica on physical properties of resultant nanocomposites // K. Takeuchi, M. Terano, T. Taniike // *Polymer.* – 2014. – V. 55. – P. 1940-1947.
13. **Issa, A.A.** Kinetics of Alkoxysilanes and Organoalkoxysilanes Polymerization: A Review / A.A. Issa, A.S. Luyt // *Polymers.* – 2019. – V. 11. – P. 537-578.
14. **Андропова, У.С.** Влияние структуры гафнийалкоксисилоксанового прекурсора дисперсной фазы на морфологию нанокompозитов на основе полиариленэфиркетона / У.С. Андропова, Н.А. Тебенева, А.Н. Тарасенков и др. // *Высокомолек. Соед. Сер. Б.* – 2017. – Т. 59. – № 2. – С. 154-161.
15. **Помогайло А.Д.** Гибридные полимер-неорганические нанокompозиты / А.Д. Помогайло. // *Успехи химии.* – 2000. – Вып. 69. – № 1. – С. 60-89.
16. **Yeh, J.M.** Organic base-catalyzed sol-gel route to prepare PMMA-silica hybrid materials / J.-M. Yeh, C.-F. Hsieh, C.-W. Yeh et al. // *Polym Int.* – 2007. – V. 56. – P. 343-349.
17. **Yeh, J.M.** Organic-Acid-Catalyzed Sol-Gel Route for Preparing Poly(methyl Methacrylate)-Silica Hybrid Materials / J.-M. Yeh, K.-Y. Huang, C.-F. Dai et al. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2008. – V. 110. – P. 2108-2114.
18. **Ni, L.** Organic-inorganic tandem route to polymer nanocomposites: kinetic products versus thermodynamic products / L. Ni, N. Moreau, A. Chemtob, C. Croutxe-Barghorn // *J. Sol-Gel Sci Technol.* – 2012. – V. 64. – P. 500-509.

19. **Rajan, G.S.** Preparation and Characterization of Some Unusually Transparent Poly(dimethylsiloxane) Nanocomposites / G.S. Rajan, G.S. Sur, J.E. Mark et al. // *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* – 2003. – V. 41. – P. 1897-1901.
20. **Miloskovska, E.** In situ silica-EPDM nanocomposites obtained via reactive processing / E. Miloskovska, D. Hristova-Bogaerds, M.V. Duin, G.D. With // *Eur. Polym. J.* – 2015. – V. 69. – P. 260-272.
21. **Bokobza, L.** Reinforcement of natural rubber: use of in situ generated silicas and nanofibres of sepiolite / L. Bokobza, J.-P. Chauvin // *Polymer.* – 2005. – V. 46. – P. 4144-4151.
22. **Bignott, F.** Interrelation Between Preparation Conditions, Structure, and Mechanical Reinforcement in Isoprene Rubber Filled with In Situ Generated Silica / F. Bignotti, S. Borsacchi, R.D. Santis et al. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2012. – V. 125. – P. E398-E412.
23. **Bandyopadhyay, A.** Polymer/Silica Hybrid Nanocomposites / A. Bandyopadhyay, M. De Sarkar, A. K. Bhowmick // *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* – 2005. – V. 43. – №. 17. – P. 2399-2412.
24. **Landry, C. J. T.** Poly (vinyl acetate)/silica-filled materials: material properties of in situ vs fumed silica particles / C. J. Landry, B. K. Coltrain, M. R. Landry et al. // *Macromolecules.* – 1993. – V. 26. – №. 14. – P. 3702-3712.
25. **Romero-Hernández, N.** Preparation of functional poly (vinyl acetate)-Silica nanocomposites by hybrid sol-gel process / N. Romero-Hernández, N. G. Moreno, J. H. Mata et al. // *Ceram. Int.* – 2022. – V. 48. – №. 5. – P. 6097-6102.
26. **Juangvanich, N.** Polyethersulfone–[silicon oxide] hybrid materials via in situ sol–gel reactions for tetra-alkoxysilanes / N. Juangvanich, K. A. Mauritz // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1998. – V. 67. – №. 10. – P. 1799-1810.

27. **Tchicaya-Bouckary, L.** Hybrid polyaryletherketone membranes for fuel cell applications / L. Tchicaya-Bouckary, D. J. Jones, J. Roziere // *Fuel Cells*. – 2002. – V. 2. – №. 1. – P. 40-45.
28. **Arakawa, M.** Organic–inorganic hybrid materials. II. Preparation and properties of higher silica containing polycarbonate–silica hybrid materials / M. Arakawa, K. Sukata, M. Shimada, Y. Agari // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2006. – V. 100. – №. 6. – P. 4273-4279.
29. **Jang, J.** Formation and structure of polyacrylamide–silica nanocomposites by sol–gel process / J. Jang, H. Park // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2002. – V. 83. – №. 8. – P. 1817-1823.
30. **Chruściel, J. J.** Modification of epoxy resins with functional silanes, polysiloxanes, silsesquioxanes, silica and silicates / J. J. Chruściel, E. Leśniak // *Prog. Polym. Sci.* – 2015. – V. 41. – P. 67-121.
31. **Adnan, M. M.** In situ synthesis of epoxy nanocomposites with hierarchical surface-modified SiO<sub>2</sub> clusters / M. M. Adnan, E. G. Tveten, R. Miranti et al. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2020. – V. 95. – №. 3. – P. 783-794.
32. **Semenova, A.** Synthesis and Characterization of Polyethylenimine–Silica Nanocomposite Microparticles / A. Semenova, M. L. P. Vidallon, B. Follink, et al. // *Langmuir*. – 2022. – V. 38. – P. 191–202.
33. **Yamada, N.** Formation Behavior and Optical Properties of Transparent Inorganic-Organic Hybrids Prepared from Metal Alkoxides and Polydimethylsiloxane / N. Yamada, I. Yoshinaga, S. Katayama // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2000. – V. 17. – P. 123-130.
34. **Kaur, H.** Hydrolysis and Condensation of Tetraethyl Orthosilicate at the Air-Aqueous Interface: Implications for Silica Nanoparticle Formation / H. Kaur, S. Chaudhary, H. Kaur et al. // *ACS Appl. Nano Mater.* – 2022. – V. 5. – №. 1. – P. 411-422.

35. **Yoshinaga, I.** Synthesis of inorganic-organic hybrids by incorporation of inorganic components into organic polymer using metal alkoxides / I. Yoshinaga, S. Katayama // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 1996. – V. 6. – №. 2. – P. 151-154.
36. **Pourhashem, S.** Polymer/Inorganic nanocomposite coatings with superior corrosion protection performance: A review / S. Pourhashem, F. Saba, J. Duan // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2020. – V. 88. – P. 29-57.
37. **Помогайло, А.Д.** Металлополимерные гибридные наноконпозиты / А. Д. Помогайло, Г. И. Джардималиева // М.: Наука, 2015. – 494 с.
38. **Schubert, U.** Heterobimetallic sol–gel precursors and intermediates / U. Schubert // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2016. – V. 79. – №. 2. – P. 249-261.
39. **Simon, S. M.** Recent advancements in multifunctional applications of sol-gel derived polymer incorporated  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  composite coatings: A comprehensive review / S. M. Simon, G. George, M. S. Sajna et al. // *Appl. Surf. Sci. Adv.* – 2021. – V. 6. – P. 100173.
40. **Guermeur, C.** Hybrid polydimethylsiloxane-zirconium oxo nanocomposites. Part 1 Characterization of the matrix and the siloxane-zirconium oxo interface / C. Guermeur, J. Lambard, J. F. Gerard, C. Sanchez // *J. Mater. Chem.* – 1999. – V. 9. – №. 3. – P. 769-778.
41. **Armelaio, L.** Structural Evolution upon Thermal Heating of Nanostructured Inorganic– Organic Hybrid Materials to Binary Oxides  $\text{MO}_2\text{-SiO}_2$  (M= Hf, Zr) as Evaluated by Solid-State NMR and FTIR Spectroscopy / L. Armelaio, S. Gross, K. Müller et al. // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18. – №. 25. – P. 6019-6030.
42. **Armelaio, L.** Zr and Hf oxoclusters as building blocks for the preparation of nanostructured hybrid materials and binary oxides  $\text{MO}_2\text{-SiO}_2$  (M= Hf, Zr) / L. Armelaio, H. Bertagnolli, S. Gross // *J. Mater. Chem.* – 2005. – V. 15. – №. 19. – P. 1954-1965.



43. **Mendez-Vivar, J.** Control of the polymerization process of multicomponent (Si, Ti, Zr) sols using chelating agents / J. Mendez-Vivar, R. Mendoza-Serna, L. Valdez-Castro // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2001. – V. 288. – P. 200-209.
44. **Левицкий, М.М.** Химия металлоорганосилоксанов. Современные тенденции развития и новые концепции / М.М. Левицкий, Б.Г. Завин, А.Н. Биляченко // *Успехи химии.* – 2007. – Т. 79. – № 9. – С. 907-926.
45. **Davis, R.J.** Titania–Silica: A Model Binary Oxide Catalyst System / R.J. Davis, Z. Liu // *Chem. Mater.* – 1997. – V. 9. – № 11. – P. 2311-2324.
46. **Завин, Б.Г.** Исследование структуры нанокompозитов, полученных разложением металлосилоксанов в полимерных матрицах / Б.Г. Завин, Н.В. Черкун, Н.В. Сергиенко и др. // *Известия РАН. Сер. Физ.* – 2012. – Т. 76. – № 9. – С. 1118-1121.
47. **Terry, K.W.** Tris (tert-butoxy) siloxy complexes as single-source precursors to homogeneous zirconia and hafnia-silica materials. An alternative to the sol-gel method / K.W. Terry, C.G. Lugmair, T.D. Tilley // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119. – № 41. – P. 9745-9756.
48. **Williams, P.A.** Novel mononuclear zirconium and hafnium alkoxides; improved precursors for the MOCVD of  $ZrO_2$  and  $HfO_2$  / P.A. Williams, J.L. Roberts, A.C. Jones et al. // *Mater. Chem.* – 2002. – V. 12. – P. 165-167.
49. **Coles, M.P.** Titania-Silica Materials from the Molecular Precursor  $Ti[OSi(OtBu)_3]_4$ : Selective Epoxidation Catalysts / M.P. Coles, C.G. Lugmair, K.W. Terry, T.D. Tilley // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12. – P. 122-131.
50. **Terry, K.W.** Tris (tert-butoxy) siloxy Complexes and Their Thermolytic Conversion to Copper–Silica and Copper Oxide–Silica Nanocomposites / K.W. Terry, C.G. Lugmair, P.K. Gantzel, T.D. Tilley et al. // *Chem. Mater.* – 1996. – V. 8. – № 1. – P. 274-280.

51. **Muzafarov, A.M.** (Monosodiumoxy)organoalkoxysilanes (Rebrov Salts) – Polyfunctional Monomers for Silicone Syntheses. Chapter 13 in Efficient Methods for Preparing Silicon Compounds/ H.W. Roesky – Academic Press, 2016. – P. 179-181 (541 P.).
52. **Патент № 2296767 Российская Федерация, МПК C07F 7/02 (2006.01).** Функциональные металлосилоксаны и способ их получения : № 2005141184/04 : заявл. 29.12.2005 : опубл. 10.04.2007 / Музафаров А.М., Тебенева Н.А., Ребров Е.А., Василенко Н.Г., Бузин М.И., Николаева Н.В. – 7 с.
53. **Tebeneva, N.A.** Polyfunctional branched metallosiloxane oligomers and composites based on them / N.A. Tebeneva, I.B. Meshkov, A.N. Tarasenkov et al. // J. Organomet. Chem. – 2018. – V. 868. – P. 112-121.
54. **Тебенева, Н.А.** Структура и свойства органо-неорганических нанокompозитов на основе полиариленэфиркетона // Н.А. Тебенева, А.Н. Тарасенков, М.И. Бузин и др. // Известия Академии наук. Сер. Хим. – 2016. – № 4. – С. 1097-1103.
55. **Yashas, S.R.** Potentiality of polymer nanocomposites for sustainable environmental applications: A review of recent advances / S.R. Yashas, B. Shahmoradi, K. Wantala, H.P. Shivaraju // Polymer. – 2021. – V. 233. – P. 124-184.
56. **Idumah, C.I.** Understanding interfacial influence on properties of polymer nanocomposites / C.I. Idumah, C.M. Obele // Surf. Interfaces. – 2021. – V. 22. – 100879.
57. **Bahloul, W.** Structural characterisation and antibacterial activity of PP/TiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by an in situ sol-gel method / W. Bahloul, F. Melis; V. Bounor-Legare, P. Cassagnau // J. Material and Physics. – 2012. – V. 134. – № 1. – P. 399-406.

58. **Besancon, M.** Non-hydrolytic sol-gel synthesis of polypropylene/TiO<sub>2</sub> composites by reactive extrusion / M. Besancon, Y. Wang, N. Ylla et al. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2021. – V. 99. – P. 39-54.
59. **Sievers, N.V.** In situ synthesis of nanosized TiO<sub>2</sub> in polypropylene solution for the production of films with antibacterial activity / N.V. Sievers, L.D. Pollo, G. Corcao et al. // *Mater. Chem. Phys.* – 2020. – V. 246. – 122824.
60. **Sengupta, R.** Polyamide-6,6/in situ silica hybrid nanocomposites by sol-gel technique: synthesis, characterization and properties / R. Sengupta, A. Bandyopadhyay, S. Sabharwal et al. // *Polymer.* – 2005. – V. 46. – №. 10. – P. 3343-3354.
61. **Barlier, V.** TiO<sub>2</sub>: polymer bulk-heterojunction thin films made from a miscible new carbazole based TiO<sub>2</sub> precursor with poly(N-vinylcarbazole) for enhanced charge transfer properties / V. Barlier, V. Bounor-Legare, G. Boiteux et al. // *J. Mater. Chem. Phys.* – 2009. – V. 115. – № 1. – P. 429-433.
62. **Elbasuney, S.** Sustainable steric stabilization of colloidal titania nanoparticles / S. Elbasuney // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – V. 409. – P. 438-447.
63. **Помогайло, А.Д.** Наночастицы металлов в полимерах / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000. – 672 С.
64. **Ågren, P.** A light and X-ray scattering study of the acid catalyzed silica synthesis in the presence of polyethylene glycol / P. Ågren, J. Counter, P. Laggner // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2000. – V. 261. – №. 1-3. – P. 195-203.
65. **Xu, Y.** Effect of polyvinylpyrrolidone on the ammonia-catalyzed sol-gel process of TEOS: Study by in situ <sup>29</sup>Si NMR, scattering, and rheology / Y. Xu, D. Wu, Y. Sun et al. // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2007. – V. 305. – №. 1-3. – P. 97-104.
66. **Brus, J.** Polyacrylate effects on tetraethoxysilane polycondensation / J. Brus, P. Kotlík // *Chem. Mater.* – 1996. – V. 8. – №. 12. – P. 2739-2744.

67. **Díez-Pascual, A.M.** High-performance nanocomposites based on polyetherketones / A.M. Díez-Pascual, M. Naffakh, C. Marco, et al. // *Prog. Mater. Sci.* – 2012. – V. 57. – №. 7. – P. 1106-1190.
68. **Sattari, M.** Nonisothermal crystallization behavior and mechanical properties of PEEK/SCF/nano-SiO<sub>2</sub> composites / M. Sattari, A. Molazemhosseini, M.R. Naimi-Jamal, A. Khavandi // *Mater. Chem. Phys.* – 2014. – V. 147. – №. 3. – P. 942-953.
69. **Roy, P.** Mechanical, thermal and bio-compatibility studies of PAEK-hydroxyapatite nanocomposites / P. Roy, R.R.N. Sailaja // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* – 2015. – V. 49. – P. 1-11.
70. **Салазкин, С. Н.** Полиариленэфиркетоны – термо-, тепло-и хемостойкие термопласты и перспективы создания различных материалов на их основе / Салазкин С. Н., Шапошникова В. В // *Высокомолекулярное соединение. Серия С.* – 2020. – Т. 62. – №. 2. – С. 108-121.
71. **Андропова, У.С.** Структура и свойства нанокомпози́тов на основе полиариленэфиркетонов и металлоалкоксисилоксанов / У.С. Андропова, М.С. Паршина, Н.А. Тебенева и др. // *Изв. Ак. наук. Серия хим.* – 2018. – №. 2. – С. 230-237.
72. **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 et al. // *Mater. Des.* – 2018. – V. 160. – P. 1052-1058.
73. **Andropova, U.** Atomic oxygen erosion resistance of polyimides filled hybrid nanoparticles / U. Andropova, O. Serenko, N. Tebeneva et al. // *Polym. Test.* – 2020. – V. 84. – P. 106404.
74. **Серенко, О.А.** Воздействие потока кислородной плазмы на полиимидные нанокомпози́ты / О.А. Серенко, У.С. Андропова, Д.А. Сапожников и др. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* – 2020. – №. 3. – С. 71-76.

75. **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 et al. // *Materials*. – 2020. – V. 13. – №. 14. – P. 3204.
76. **Andropova, U.** New oligomeric metallosiloxane-polyimide nanocomposites for anti-atomic-oxygen erosion / U. Andropova, O. Serenko, N. Tebeneva et al. // *Polym. Degrad. Stab.* – 2021. – V. 183. – P. 109424.
77. **Krasnov, A.P.** Cardo Copolymers: A Friction–Chemical Structure Relationship / A.P. Krasnov, M.V. Goroshkov, V.V. Shaposhnikova et al. // *J. Frict. Wear.* – 2019. – V. 40. – №. 1. – P. 17-26.
78. **Iyer, S.B.** Sliding wear and friction characteristics of polymer nanocomposite PAEK-PDMS with nano-hydroxyapatite and nano-carbon fibres as fillers / S.B. Iyer, A. Dube, N.M. Dube et al. // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* – 2018. – V. 86. – P. 23-32.
79. **Joshi, M.** Polymer nanocomposite: an advanced material for aerospace applications / M. Joshi, U. Chatterjee // *Advanced composite materials for aerospace engineering*. – Woodhead Publishing. - 2016. – P. 241-264.
80. **Ma, J.** Polyimide/mesoporous silica nanocomposites: characterization of mechanical and thermal properties and tribochemistry in dry sliding condition / J. Ma, X. Qi, Y. Zhao, et al. // *Mater. Des.* – 2016. – V. 108. – P. 538-550.
81. **Смирнова, В.Е.** Механические свойства и надмолекулярная структура ориентированных полиимидных пленок, наполненных углеродными нановолокнами / В.Е. Смирнова, Н.Н. Сапрыкина, В.К. Лаврентьев др. // *Высокомогл. соед. Серия А*. – 2021. – Т. 63. – №. 3. – С. 210-220.
82. **Bae, W.J.** Towards colorless polyimide/silica hybrids for flexible substrates / W.J. Bae, M.K. Kovalev, F. Kalinina et al. // *Polymer*. – 2016. – V. 105. – P. 124-132.

83. **Leimhofer, L.** Green one-pot synthesis and processing of polyimide–silica hybrid materials / L. Leimhofer, B. Baumgartner, M. Puchberger et al. // *J. Mater. Chem A.* – 2017. – V. 5. – №. 31. – P. 16326-16335.
84. **Tsai, C. L.** Highly transparent polyimide hybrids for optoelectronic applications / C. L. Tsai, H. J. Yen, G. S. Liou // *React. Funct. Polym.* – 2016. – V. 108. – P. 2-30.
85. **Wang, L.** Microstructure and properties of organosoluble polyimide/silica hybrid films / L. Wang, Y. Tian, H. Ding, J. Li // *Eur. Polym. J.* – 2006. – V. 42. – №. 11. – P. 2921-2930.
86. **Ismail, W.N.W.** Sol–gel technology for innovative fabric finishing—a review / W.N.W. Ismail // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2016. – V. 78. – №. 3. – P. 698-707.
87. **Loste, J.** Transparent polymer nanocomposites: An overview on their synthesis and advanced properties / J. Loste, J.M. Lopez-Cuesta, L. Billon et al. // *Prog. Polym. Sci.* – 2019. – V. 89. – P. 133-158.
88. **Li, S.** Synthesis and evaluation of highly dispersible and efficient photocatalytic TiO<sub>2</sub>/poly lactic acid nanocomposite films via sol-gel and casting processes / S. Li, G. Chen, S. Qiang et al. // *Int. J. Food Microbiol.* – 2020. – V. 331. – P. 108763.
89. **Leung, S.N.** Thermally conductive polymer composites and nanocomposites: Processing-structure-property relationships / S.N. Leung // *Compos. B: Eng.* – 2018. – V. 150. – P. 78-92.
90. **Wang, X.** Recent advances in construction of hybrid nano-structures for flame retardant polymers application / X. Wang, W. Guo, W. Cai et al. // *Appl. Mater. Today.* – 2020. – V. 20. – P. 100762.
91. **Kesmez, Ö.** Preparation of hybrid nanocomposite coatings via sol-gel method for hydrophobic and self-cleaning properties / Ö. Kesmez // *J. Mol. Struct.* – 2020. – V. 1205. – P. 127572.
92. **Kyriakos, K.** Dielectric and thermal studies of the segmental dynamics of poly (methyl methacrylate)/silica nanocomposites prepared by the sol–gel method / K.

Kyriakos, K.N. Raftopoulos, P. Pissis et al. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2013. – V. 128. – №. 6. – P. 3771-3781.

93. **Svehla, J.** Sol–gel processing at increased temperatures: the formation of polyester nanocomposites / J. Svehla, B. Feichtenschlager, T. Schmidt et al. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2011. – V. 57. – №. 3. – P. 287-298.

94. **He, J.P.** In situ preparation of poly (ethylene terephthalate)–SiO<sub>2</sub> nanocomposites / J. P. He, H. M. Li, X. Y. Wang, Y. Gao // *Eur. Polym. J.* – 2006. – V. 42. – №. 5. – P. 1128-1134.

95. **Idris, A.** Polycarbonate/silica nanocomposite membranes: Fabrication, characterization, and performance evaluation / A. Idris, Z. Man, A.S. Maulud // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2017. – V. 134. – №. 38. – P. 45310.

96. **Lee, P.I.** Preparation and properties of polybenzoxazole–silica nanocomposites via sol–gel process / P.I. Lee, S.L.C. Hsu // *Eur. Polym. J.* – 2007. – V. 43. – №. 2. – P. 294-299.

97. **Sarwar, M.I.** Poly (ether amide) and silica nanocomposites derived from sol–gel process / M.I. Sarwar, S. Zulfiqar, Z. Ahmad // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2008. – V. 45. – №. 1. – P. 89-95.

98. **Grossman, E.** Space environment effects on polymers in low earth orbit / E. Grossman, I. Gouzman // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B: Beam Interact. Mater. At.* – 2003. – V. 208. – P. 48-57.

99. **Shuvalov, V.A.** Synergetic effect of the action of atomic oxygen and vacuum ultraviolet radiation on polymers in the Earth's ionosphere / V.A. Shuvalov, N.P. Reznichenko, A.G. Tsokur, S.V. Nosikov // *High Energy Chem.* – 2016. – V. 50. – №. 3. – P. 171-176.

100. **Li, G.** Effects of low earth orbit environments on atomic oxygen undercutting of spacecraft polymer films / G. Li, X. Liu, T. Li // *Compos. B: Eng.* – 2013. – V. 44. – №. 1. – P. 60-66.

101. **Iskanderova, Z.** Critical Evaluation of Testing Results for Russian and Western Space Materials in Ground-based Simulator Facilities and in Space Experiments / Z. Iskanderova, J. Kleiman, V. Issouпов et al. // Protection of Materials and Structures from Space Environment Astrophysics and Space Science Proceedings. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. – V. 32. – P. 115-132.
102. **Gordo, P.** System for space materials evaluation in LEO environment / P. Gordo, T. Frederico, R. Melicio et al. // Adv. Space Res. – 2020. – V. 66. – P. 307-320.
103. **Verker, R.** Ground testing of an on-orbit atomic oxygen flux and ionizing radiation dose sensor based on material degradation by the space environment / R. Verker, A. Bolker, Y. Carmiel et al. // Acta Astronaut. – 2020. – V. 173. – P. 333-343.
104. **Gouzman, I.** Advances in Polyimide-based materials for space / I. Gouzman, E. Grossman, R. Verker et al. // Appl. Adv. Mater. – 2019. – V. 31. – P. 1807738.
105. **Tennyson, R.C.** Protection of polymeric materials from atomic oxygen // R.C. Tennyson // High Perform. Polym. – 1999. – V. 11. – P. 157-165.
106. **Bond, D.K.** Evaluating the effectiveness of common aerospace materials at lowering the whole body effective dose equivalent in deep space / D.K. Bond, B. Goddard, R. Singleterry et al. // Acta Astronaut. – 2019. – V. 165. – P. 68-95.
107. **Chen, J.** Organic polymer materials in the space environment / J. Chen, N. Ding, Z. Li, W. Wang // Progr. Aerosp. Sci. – 2016. – V. 83. – P. 37-56.
108. **Liaw, D.J.** Polyimide Materials: Syntheses, Physical Properties and Applications / D.J. Liaw, K.L. Wang, Y.C. Huang et al. // Advanced. Prog. Polym. Sci. – 2012. – V. 37. – P. 907-74.
109. **Qi, H.** Studies on Atomic Oxygen Erosion Resistance of Deposited Mg-alloy Coating on Kapton / H. Qi, Y. Qian, J. Xu, M. Li // Corros. Sci. – 2017. – V. 124. – P. 56-62.



110. **Qi, H.** An AZ31 magnesium Alloy Coating for Protecting Polyimide from Erosion Corrosion by Atomic Oxygen / H. Qi, Y. Qian, J. Xu et al. // *Corros. Sci.* – 2018. – V. 138. – P. 170-177.
111. **Chunbo, W.** Atomic Oxygen Effects on Silvered Polyimide Films and their Surface Modification by Poly(siloxane amic acid) Ammonium Salts / W. Chunbo, L. Liaoliao, J. Haifu et al. // *RSC Adv.* – 2018. – V. 8. – P. 21728-21734.
112. **Cooper, R.** Protection of Polymer from Atomic-oxygen Erosion using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Atomic Layer Deposition Coatings // R. Cooper, H.P. Upadhyaya, T.K. Minton et al. // *Thin Solid Films* – 2008. – V. 516. – P. 4036-4039.
113. **Liu, K.** Improved Adhesion between SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Coating and Polyimide Film and its Applications to Atomic Oxygen Protection / K. Liu, H. Mu, M. Shu et al. // *Colloids Surf. A.* – 2017. – V. 529. – P. 356-362.
114. **Man, Y.** Surface Treatment of 25- $\mu$ m Kapton Film by Ammonia for Improvement of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Coating's Adhesion / Y. Man, Z. Li, M. Shu et al. // *Surf. Interface Anal.* – 2017. – V. 49. – P. 843-849.
115. **Gouzman, I.** Thin Film Oxide Barrier Layers: Protection of Kapton from Space Environment by Liquid Phase Deposition of Titanium Oxide / I. Gouzman, O. Girshevitz, E. Grossman et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2010. – V. 2. – P. 1835-1843.
116. **Gotlib-Vainstein, K.** Liquid Phase Deposition of a Space-Durable, Antistatic SnO<sub>2</sub> Coating on Kapton / K. Gotlib-Vainstein, I. Gouzman, O. Girshevitz et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. – V. 7. – P. 3539-3546.
117. **Sheng, J.** Flexible and High-Performance Amorphous Indium Zinc Oxide Thin-Film Transistor Using Low-temperature Atomic Layer Deposition / J. Sheng, H.-J. Lee, S. Oh, J.-S. Park // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2016. – V. 8. – P. 33821-33828.

118. **Reddy, M.R.** Atomic Oxygen Protective Coatings for Kapton Films: a review / M.R. Reddy, N. Srinivasamurthy, B.L. Agrawal // Surf. Coat. Technol. – 1993. – V. 58. – P. 1-17.
119. **Mu, H.** Preparation and Atomic Oxygen Erosion Resistance of SiO<sub>x</sub> Coating Formed on Polyimide Film by Plasma Polymer Deposition / H. Mu, X. Wang, Z. Li et al. // Vacuum. – 2019. – V. 165. – P. 7-11.
120. **Shu, M.** Surface Modification of Poly (4,4-oxydiphenylene pyromellitimide) (Kapton) by Alkali Solution and its Applications to Atomic Oxygen Protective Coating / M. Shu, Z. Li, Y. Man et al. // Corros. Sci. – 2016. – V. 112. – P. 418-425.
121. **Iskanderova, Z.A.** Erosion Resistance and Durability Improvement of Polymers and Composites in Space Environment by Ion Implantation / Z.A. Iskanderova, J. Kleiman, W.D. Morison, R.C. Tennyson // Mater. Chem. Phys. – 1998. – V. 54. – P. 91-97.
122. **Watson, K.A.** Space Environmentally Stable Polyimides and Copolyimides Derived from [2,4-Bis(3-aminophenoxy)phenyl]diphenylphosphine Oxide / K.A. Watson, F.L. Palmieri, J.W. Connel // Macromolecules. – 2002. – V. 35. – P. 4968-4974.
123. **Qian, M.** Resistance of POSS Polyimide Blends to Hyperthermal Atomic Oxygen Attack / M. Qian, V.J. Murray, W. Wei et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2016. – V. 8. – P. 33982-33992.
124. **Lia, X.** Substantially Enhanced Durability of Polyhedral oligomeric silsesquioxane – Polyimide Nanocomposites against Atomic Oxygen Erosion / X. Lia, A. Al-Ostaz, M. Jaradat et al. // Eur. Polym. J. – 2017. – V. 92. – P. 233-249.
125. **Minton, T.K.** Atomic Oxygen Effects on POSS Polyimides in Low Earth Orbit / T.K. Minton, M.E. Wright, S.J. Tomczak et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2012. – V. 4. – P. 492-502.

126. **Wang, X.** Mechanically Robust Atomic Oxygen-Resistant Coatings Capable of Autonomously Healing Damage in Low Earth Orbit Space Environment / X. Wang, Y. Li, Y. Qian et al. // *Adv. Mater.* – 2018. – V. 30. – P. 1803854.
127. **Zhao, Y.** AO-resistant Properties of Polyimide Fibers Containing Phosphorous Groups in Main Chains / Y. Zhao, G.-M. Li, X.-M. Dai et al. // *Chin. J. Polym. Sci.* – 2016. – V. 34. – P. 1469-1478.
128. **Zhao, Y.** Atomic Oxygen Resistance of Polyimide Fibers with Phosphorus-containing Side Chains / Y. Zhao, Z. Dong, G. Li et al. // *RSC Adv.* – 2017. – V. 7. – P. 5437-5444.
129. **Lei, X.-F.** Space Survivable Polyimides with Excellent Optical Transparency and Self-Healing Properties Derived from Hyperbranched Polysiloxane / X.-F. Lei, Y. Chen, H.-P. Zhang et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2013. – V. 5. – P. 10207-10220.
130. **Lei, X.-F.** Improved space survivability of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polyimides fabricated via novel POSS-diamine / X.-F. Lei, M.-T. Qiao, L.-D. Tian et al. // *Corros. Sci.* – 2015. – V. 90. – P. 223-238.
131. **Lei, X.-F.** Evolution of surface chemistry and morphology of hyperbranched polysiloxane polyimides in simulated atomic oxygen environment / X.-F. Lei, M.-T. Qiao, L.-D. Tian et al. // *Corros. Sci.* – 2015. – V. 98. – P. 560-572.
132. **Yang, Z.** AO-resistant shape memory polyimide/silica composites with excellent thermal stability and mechanical properties / Z. Yang, Q. Wang, Y. Bai, T. Wang // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. – P. 72971-72980.
133. **Zhang, J.** Hollow silica nanosphere/polyimide composite films for enhanced transparency and atomic oxygen resistance Materials / J. Zhang, L. Ai, X. Li et al. // *Mater. Chem. Phys.* – 2019. – V. 222. – P. 384-390.

134. **Lv, M.** Effects of atomic oxygen exposure on the tribological performance of ZrO<sub>2</sub>-reinforced polyimide nanocomposites for low earth orbit space / M. Lv, Q. Wang, T. Wang, Y. Liang // *Compos. B: Eng.* – 2015. – V. 77. – P. 215-222.
135. **Tsai, M.-H.** Synthesis and characteristics of polyimide/titanianano hybrid films / M.-H. Tsai, S.-J. Liu, P.-C. Chiang // *Thin Solid Films.* – 2006. – V. 515. – P. 1126-1131.
136. **Mekuria, T.D.** The effect of thermally developed SiC@SiO<sub>2</sub> core-shell structured nanoparticles on the mechanical, thermal and UV-shielding properties of polyimide composites / T.D. Mekuria, C. Zhang, D.E. Fouad // *Compos. B Eng.* – 2019. – V. 173. – P. 106917.
137. **Виноградова, С.В.** Кардовые полигетероарилены. Синтез, свойства и своеобразие / С.В. Виноградова, В.А. Васнев, Я.С. Выгодский // *Успехи химии.* – 1996. – Т. 65. – № 3. – С. 266-295.
138. **Rebrov, E.A.** Sodiumorganoalcoxysilanolates as reagents for the directed synthesis of functional organosiloxanes / E.A. Rebrov, A.M. Muzafarov, A.A. Zhdanov // *Doklady akademii nauk SSSR.* – 1988. – V. 302. – №. 2. – P. 346-348.
139. **Askadskii, A.A.** *Computational Materials Science of Polymers* / Cambridge: Cambridge Int. Sci. Publ., 2003. – 650 P.
140. ASTM E. 2089-00 Standard Practices for Ground Laboratory Atomic Oxygen Interaction Evaluation of Materials for Space Applications // *Annual book of ASTM standards.* – 2000.
141. **Voigt, A.** Infrared and <sup>29</sup>Si NMR spectroscopic investigations on metallasiloxanes derived from organosilanetriols / A. Voigt, R. Murugavel, U. Ritter, H.W. Roesky, // *J. Organomet. Chem.* – 1996. – V. 521. – №. 1-2. – P. 279-286.
142. **Lewandowska-Łańcucka, J.** Design and characterization of silicone micromaterials: A systematic study / J. Lewandowska-Łańcucka, M. Staszewska, M. Szuwarzyński et al. // *Mater. Des.* – 2018. – V. 146. – P. 57-68.

143. **Altmann, S.** The hydrolysis/condensation behaviour of methacryloyloxyalkylfunctional alkoxysilanes: Structure-reactivity relations / S. Altmann, J. Pfeiffer // *Monatsh. Chem.* – 2003. – V. 134. – №. 8. – P. 1081-1092.
144. **Moriones, P.** Comprehensive Kinetics of Hydrolysis of Organotriethoxysilanes by  $^{29}\text{Si}$  NMR / P. Moriones, G. Arzamendi, A. Cornejo, et al. // *J. Phys. Chem.* – 2019. – V. 123. – №. 48. – P. 10364-10371.
145. **Seisenbaeva, G.A.** Precursor directed synthesis—“molecular” mechanisms in the Soft Chemistry approaches and their use for template-free synthesis of metal, metal oxide and metal chalcogenide nanoparticles and nanostructures / G.A. Seisenbaeva, V. G. Kessler // *Nanoscale.* – 2014. – V. 6. – №. 12. – P. 6229-6244.
146. **Malucelli, G.** Hybrid organic/inorganic coatings through dual-cure processes: State of the art and perspectives / G Malucelli // *Coatings.* – 2016. – V. 6. – №. 1. – P. 10.
147. **Gross, S.** Oxocluster-reinforced organic–inorganic hybrid materials: effect of transition metal oxoclusters on structural and functional properties / S. Gross // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – №. 40. – P. 15853-15861.
148. **Serenko, O.A.** Effect of temperature on deformation behavior and fracture of the composites based on of polyethylene / O.A. Serenko, A.V. Efimov // *INEOS OPEN.* – 2020. - V. 3. - № 2. – P. 75-79.
149. **Chen, J.** Organic polymer materials in the space environment / J. Chen, N. Ding, Z. Li, W. Wang // *Prog. Aero. Sci.* – 2016. – V. 83. – P. 37-56.
150. **Son, G.** Protective effect of nanocomposite film from the low earth orbit environment / G. Son, C.G. Kim // *J. Compos. Mater.* – 2015. – V. 49. – №. 19. – P. 2297-2306.
151. **Kazama, S.** Carbon dioxide and nitrogen transport properties of bis (phenyl) fluorene-based cardo polymer membranes / S. Kazama, T. Teramoto, K. Haraya // *J. Membr. Sci.* – 2002. – V. 207. – №. 1. – P. 91-104.

152. **Kundu, M.** Interface stability during the growth of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films on Si (001) / Kundu M., Miyata N., Ichikawa M. // *J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 93. – №. 3. – P. 1498-1504.
153. **Zhu, J.** Structure and dielectric properties of ultra-thin ZrO<sub>2</sub> films for high-*k* gate dielectric application prepared by pulsed laser deposition / J. Zhu, Z.G. Liu // *Appl. Phys. A.* – 2004. – V. 78. – №. 5. – P. 741-744.
154. **Chastain, J.** Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / J. Chastain, Jr R.C. King // Perkin-Elmer Corporation. – 1992. – V. 40. – P. 221.
155. **Fan, X.** Multi-functional ECR plasma sputtering system for preparing amorphous carbon and Al–O–Si films / X. Fan, D. Diao, K. Wang, C. Wang // *Surf. Coat. Technol.* – 2011. – V. 206. – №. 7. – P. 1963-1970.
156. **Komatsu, N.** Characterization of Si-added aluminum oxide (AlSiO) films for power devices / N. Komatsu, K. Masumoto, H. Aoki, et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – V. 256. – №. 6. – P. 1803-1806.
157. **Lee, S.H.** Nanoparticle-dispersed high-*k* organic–inorganic hybrid dielectrics for organic thin-film transistors / S.H. Lee, S. Jeong, J. Moon // *Org. Electron.* – 2009. – V. 10. – №. 5. – P. 982-989.
158. **Sulim, I.Y.** Influence of silica matrix morphology on characteristics of grafted nanozirconia / I.Y. Sulim, M.V. Borysenko, O.M. Korduban, V.M. Gun'ko // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – V. 255. – №. 17. – P. 7818-7824.
159. **Francisco, M.S.P.** Local order structure and surface acidity properties of a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> mixed oxide prepared by the sol–gel processing method / M. S. P. Francisco, R. Landers, Y. Gushikem // *J. Solid State Chem.* – 2004. – V. 177. – №. 7. – P. 2432-2439.
160. **Boffa, V.** Microporous niobia–silica membranes: Influence of sol composition and structure on gas transport properties / V. Boffa, J.E. Elshof, R. Garcia, D.H. Blank // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2009. – V. 118. – №. 1-3. – P. 202-209.

161. **Dietrich, P.M.** Synchrotron-radiation XPS analysis of ultra-thin silane films: Specifying the organic silicon / P.M. Dietrich, S. Glamsch, C. Ehlert et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2016. – V. 363. – P. 406-411.
162. **Chen, X.Y.** Diamino-organosilicone APTMDS: A new cross-linking agent for polyimides membranes / X.Y. Chen, D. Rodrigue, S. Kaliaguine // *Sep. Purif. Technol.* – 2012. – V. 86. – P. 221-233.
163. **Pippin, H.G.** Mechanisms of atomic oxygen induced materials degradation / H.G. Pippin // *Surf. Coat. Technol.* – 1989. – V. 39. – P. 595-598.
164. **Fong, H.** Self-passivation of polymer-layered silicate nanocomposites / H. Fong, R.A. Vaia, J.H. Sanders, et al. // *Chem. Mater.* – 2001. – V. 13. – №. 11. – P. 4123-4129.
165. **Günthner, M.** Advanced coatings on the basis of Si (C) N precursors for protection of steel against oxidation / M. Günthner, T. Kraus, A. Dierdorf et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 29. – №. 10. – P. 2061-2068.

**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.