

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ И СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ ТРАВЛЕНИЕМ КИСЛОРОДНОЙ ПЛАЗМОЙ

Вернигоров К.Б.¹, Чугунова А.А.¹, Алентьев А.Ю.^{1,2}, Мешков И. Б.³,
Музафаров А.М.³, Новиков Л.С.⁴, Черник В.Н.⁴

¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет (konstantin_verni@mail.ru);
Москва, Ленинские горы, д.1 стр. 11, МГУ, Химический факультет, кафедра
Химической Технологии и Новых Материалов, 119991)

² Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

³ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва

⁴ Научно-исследовательский институт ядерной физики МГУ имени М.В. Ломоносова

Одной из задач первостепенной важности является разработка эффективных способов защиты полимеров, используемых в авиакосмической промышленности, в частности полиимидов, от воздействия атомарного кислорода (АК) [1]. В настоящее время основной тенденцией в этой области является создание органо-неорганических композиций с помощью введения в полимерный материал неорганических наполнителей, или силоксансодержащих модификаторов.

Объектами исследования в данной работе являлись полиимиды двух структур: полиимид на основе резорцинового диамина и оксидифталевого диангидрида (ПИ1), а также активно применяемый в авиакосмической промышленности полипиромеллитимид (ПИ2). Структуры исследуемых полиимидов представлены на рис. 1.

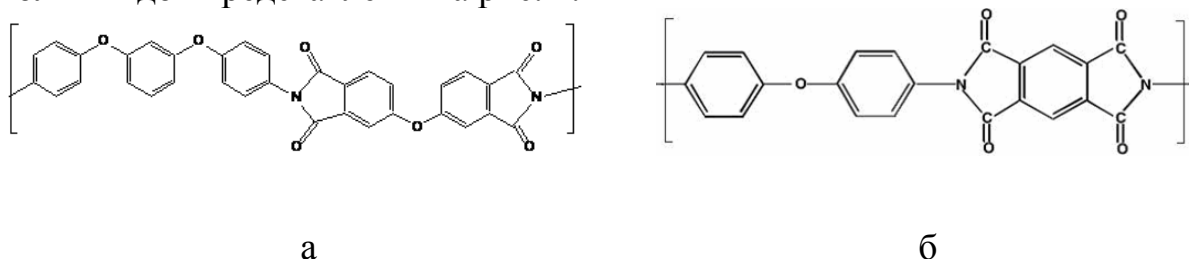


Рис.1. Структура элементарного звена исследуемых полиимидов: а – ПИ1; б – ПИ2

В качестве модификаторов, способных увеличить стойкость полимеров к воздействию АК, использовались вещества, относящиеся к классу сверхразветвленных полиорганосилоксанов: сверхразветвленный полиэтоксисилоксан (СПЭС), а также получаемый в процессе его гидролиза силиказоль (СЗ) [2]. Схематично структуры модификаторов представлены на рис. 2.



Рис. 2. Структуры сверхразветвленных полиорганосилоксанов: а – СПЭС; б – СЗ

Как видно, из представленного рисунка СПЭС представляет из себя глобулярную сильно-разветвленную структуру, практически не содержащую циклических фрагментов, с высоким содержанием этоксигрупп (OC_2H_5), способных к дальнейшим превращениям. СЗ в свою очередь характеризуется наличием более плотного ядра за счет образования в структуре связей Si-O-Si , а также поверхностью, функционализированной OH -группами, образующимися в процессе гидролиза СПЭС.

Композиции ПИ1 и ПИ2 с различным содержанием сверхразветвленных полиорганосилоксанов изготавливались смешением модификаторов с полиамидокислотами (прекурсорами полиимидов ПИ1 и ПИ2 соответственно) и последующим отверждением смесевых композиций по заданным температурным режимам. Полученные образцы облучались потоком кислородной плазмы на магнитоплазмадинамическом ускорителе. По изменению массы и толщины образцов были рассчитаны объемные (R_v) и массовые (R_m) коэффициенты эрозии, характеризующие устойчивость материала к воздействию АК [3]. В табл. 1 представлены результаты расчетов.

Из табл. 1 видно, что введение в полиимиды сверхразветвленных полиорганосилоксанов, как для ПИ1, так и для ПИ2, позволяет существенно повысить устойчивость к воздействию АК.

Морфология поверхности образцов после облучения была исследована методом сканирующей электронной микроскопии в сочетании с элементным анализом поверхности (СЭМ). СЭМ-изображения поверхности некоторых из исследуемых объектов, после облучения кислородной плазмой, представлены на рис. 3. В случае полиимидов ПИ1 и ПИ2 поверхность образцов после облучения приобретает ворсообразную морфологию (рис. 3а,б), типичную для большинства облученных полимеров. Деструкция поверхностного слоя сопровождается образованием участков повышенной эрозии (элементы свободного объема и участки пониженной плотности в исходной полимерной структуре) – областей наиболее интенсивного взаимодействия кислородной плазмы с

веществом, или областей с повышенной скоростью химической деструкции. На изображениях они имеют вид черных участков, окруженных темно-серым ореолом. В большинстве случаев такие участки накладываются друг на друга, образуя протяженные области. При этом области с повышенной устойчивостью к воздействию АК (возможно, кристаллиты или домены с высокой упорядоченностью полимерных цепей) имеют светлую окраску, заметно контрастирующую с темными участками высокой эрозии.

Таблица 1. Коэффициенты эрозии полимеров после облучения потоком кислородной плазмы

Тип образца	$R_m \cdot 10^{-24}$, г/атомО	$R_v \cdot 10^{-24}$ см ³ /атом О
Образцы с ПИ1		
ПИ1	3,9	3,5
ПИ1-СПЭС		
ПИ1-3%СПЭС	2,68	2,14
ПИ1-10%СПЭС	1,94	1,07
ПИ1-СЗ		
ПИ1-3%СЗ	2,46	1,5
ПИ1-10%СЗ	1,61	0,72
Образцы с ПИ2		
ПИ2	4,4	2,85
ПИ2-СПЭС		
ПИ2-3%СПЭС	2,29	1,95
ПИ2-8%СПЭС	1,57	1,2
ПИ2-СЗ		
ПИ2-3%СЗ	1,19	0,86
ПИ2-10%СЗ	0,2	0,14

Для композиций ПИ1 и ПИ2 со сверхразветвленными полиорганосилоксанами было установлено, что снижение значений R_m и R_v достигается за счет образования в процессе облучения частиц SiO_2 , распределенных в объеме полимерной матрицы (рис. 3в, 3г). Обладая высокой устойчивостью к АК, частицы SiO_2 экранируют нижележащий полимер от воздействия частиц кислородной плазмы, имитирующей АК, повышая тем самым устойчивость материала. Средний размер частиц увеличивался от 0,5 до 2,5 мкм по мере увеличения концентрации СЗ и СПЭС, при этом для композиций с содержанием СПЭС более 5%, как для ПИ1, так и для ПИ2, на поверхностях образцов на фоне частиц модификатора, имеющих средний размер 2 мкм, отчетливо выделялись конгломераты размером до 5-10 мкм. При содержании СПЭС 1% также наблюдались одиночные конгломераты размером около 4,5 мкм.

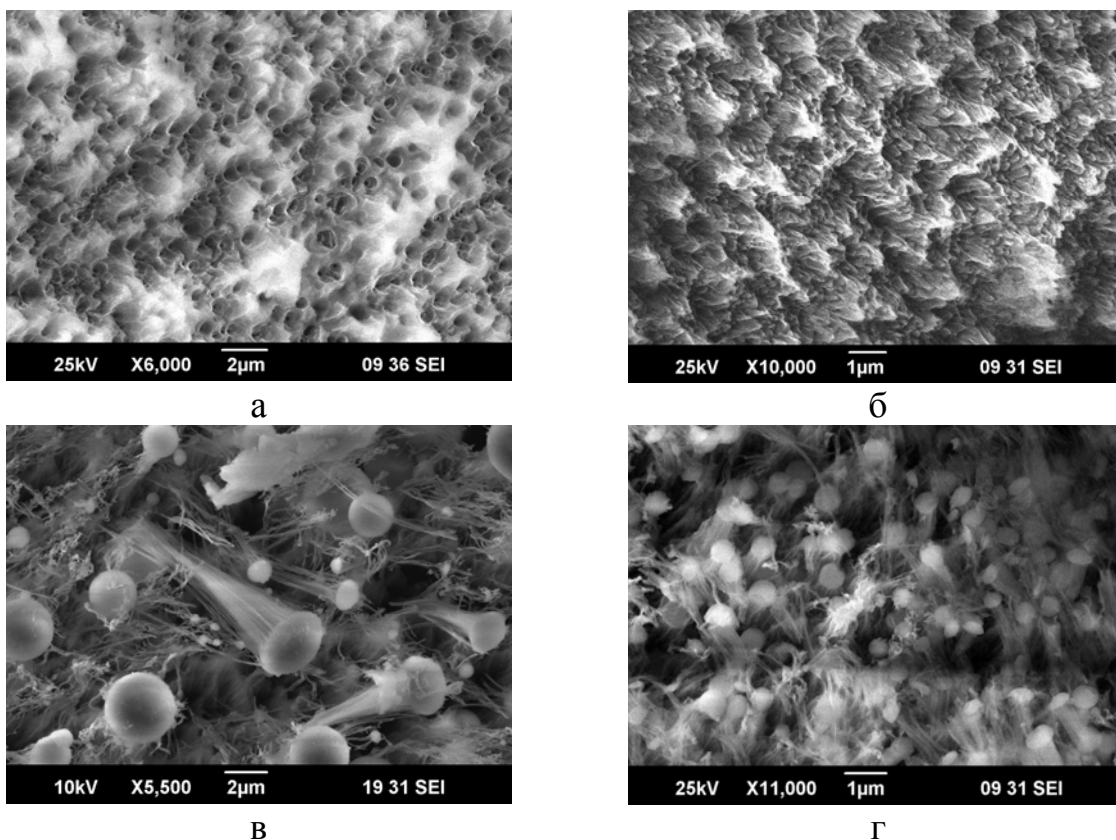


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхностей полимерных композиций после облучения кислородной плазмой: а - ПИ1; б - ПИ2; в - ПИ1-3% С3; г - ПИ2-3%С3

Стоит отметить, что наиболее равномерное распределение агрегатов частиц наполнителя по размерам, а также распределение в объеме полиимидной матрицы наблюдалось при содержании СПЭС и С3 в соотношении 1, 3 % масс.

Помимо практического интереса – создания функциональных материалов с повышенной устойчивостью к воздействию АК, не менее важным вопросом является изучение структурных изменений в полиимидах после введения различных наполнителей. Ранее, нами была показана возможность использования методики глубокого травления полимеров кислородной плазмой не только для изучения устойчивости материалов к воздействию АК, но и для установления их структурных особенностей. Так, в работе [4] данная методика в комплексе с методом СЭМ и количественным анализом изображений поверхности была использована для изучения особенностей пространственного распределения полимерного модификатора в объеме эпоксидного связующего.

В данной работе, в ходе детального анализа СЭМ-изображений поверхностей полимерных композиций после травления кислородной плазмой, возникло предположение, что помимо защитного эффекта, создаваемого частицами SiO_2 , незначительное повышение устойчивости образцов к воздействию АК может быть достигнуто за счет образования

вокруг агрегатов частиц модификатора областей с повышенной упорядоченностью полимерных цепей ПИ1 или ПИ2. Так, практически на всех СЭМ-изображениях полимерных композиций после облучения, от образовавшихся частиц SiO₂ отходят нитевидные «хвосты» (рис. 3в, г). Элементным анализом поверхности показано, что наблюдаемые «хвосты» не содержат Si и, по-видимому, имеют полимерную природу.

Данные образования, предположительно, представляют собой области структурной упорядоченности молекул ПИ1 и ПИ2, так как из литературы [1] известно, что при глубоком травлении материалов кислородной плазмой, меньшим коэффициентом эрозии обладают области материала с повышенной степенью кристалличности. Однако этот вопрос остается открытым и требует дальнейшего изучения с привлечением дополнительных методов структурного анализа, например, метода малоуглового рентгеновского рассеяния.

1. Shimamura H., Nakamura T. Mechanical properties degradation of polyimide films irradiated by atomic oxygen. *Polymer Degradation and Stability*. - 2009 - v. 94. - p. 1389–1396.
2. Kazakova V.V., Rebrov E.A., Myakushev V.B., Strelkova T.V., Ozerin A.N., Ozerina L. A., Chenskaya T.B., Sheiko S.S., Sharipov E.Yu. From a Hyperbranched Polyethoxysiloxane Towards Molecular Forms of Silica. A Polymer-Based Approach to the Monitoring of Silica Properties. *ACS Symposium Book Series 729*, Eds S.J. Clarson, J.J. Fitzgerald, M.J. Owen and S.D. Smith, - 2000. - Ch. 34. - p. 503–515.
3. ASTM E 2089-00 (2006). Standard Practices For Ground Laboratory Atomic Oxygen Interaction Evaluation of Materials For Spacecraft Applications.
4. Вернигоров К.Б., Алентьев А.Ю., Костина Ю.В., Новиков Л.С., Черник В.Н. «Исследование поверхностной активности модификатора полимерной композиции травлением кислородной плазмой» // сб. тез. докл. XVII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» - 2010. - с. 35.