

ISSN 2686-7230

Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

ИНЭОС OPEN SELECT

2019

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

У. С. Андропова¹, Н. А. Тебенева², А. Н. Тарасенков², Д. А. Сапожников¹, В. Н. Черник³,
Л. С. Новиков³, Е. Н. Воронина³, О. А. Серенко¹

¹ Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

² Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН

³ НИИ ядерной физики имени Д. В. Скобельцына МГУ

E-mail: andropova@ispm.ru

В работе были получены и исследованы гибридные композиты на основе термостойких полимеров и металлоалкоксисилоксанов как для улучшения эксплуатационных свойств материалов (термостойкость, прочность и т.д.), так и для придания им новых характеристик, например, устойчивость к воздействию агрессивных космических факторов.

Ключевые слова: термостойкие полимеры; металлоалкоксисилоксан; золь-гель метод; устойчивость к атомарному кислороду; защитные покрытия КА.

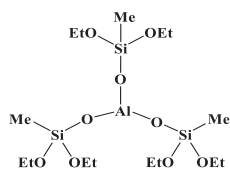
Введение

На сегодняшний день полимерные материалы нашли широкое применение в спутниковой и ракетно-космической технике, где используются такие их свойства, как удельная прочность и стойкость к воздействию высоких температур, стойкость к вибрационным нагрузкам, малый удельный вес. Они используются как в качестве связующих для композитов конструкционного назначения, так и в виде пленок или защитных покрытий космических аппаратов (КА). Однако на околоземной орбите, где, к примеру, базируется Международная космическая станция и куда выводятся пилотируемые КА, все полимеры разрушаются под воздействием экстремальных эксплуатационных факторов, основным из которых является термоокислительная деструкция под воздействием атомарного кислорода (АК) [1]. При воздействии АК происходит эрозия поверхности и унос массы материалов, что приводит к ухудшению их свойств. В условиях полета коэффициент эрозии в набегающем потоке АК большинства полимеров имеет величину порядка 10^{-24} г/атом О, в то время как флюенсы АК обычно достигают 10^{22} – 10^{24} атом О/см² [1, 2]. Из-за низкой стойкости они оказались малопригодными для применения в качестве покрытий наружных поверхностей КА при длительных полетах без специальной защиты. Самым простым и коммерчески доступным вариантом решения данной проблемы является введение в полимер дисперсных наполнителей, устойчивых к АК. К настоящему времени разработаны различные способы получения полимерных композитов и среди них особое место занимают золь-гель процессы как вариативные методы создания широкого ассортимента материалов с управляемой структурой и свойствами. Их научная и практическая привлекательность связана с возможностью выбора прекурсоров, простотой приготовления смеси полимер-прекурсор и мягкими условиями обработки материала. Используя метод *in situ* наполнения полимеров, можно получать нанокompозиты на основе термостойких термопластов, таких как ароматические простые полиэфиры (полиариленэфиркетоны, полиариленэфирсульфоны) и полиимиды, избегая стадии экструзионного смешивания полимеров и наноразмерных частиц при повышенных температурах (300–400 °С). Однако использование «классических» прекурсоров наночастиц, таких как тетраэтоксид- или тетраметоксисилан и

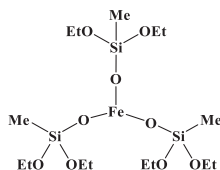
алкоксипроизводных металлов (например, Ti, Zr, Zn), для проведения реакций гидролиза и конденсации требует особых условий, таких как повышенная влажность или введение катализаторов [3–5], что усложняет контроль степени дисперсности неорганического компонента и морфологии полученного материала или покрытия. Металлоалкоксисилоксаны (М-силоксаны) общей структурной формулы $M[O-Si(R')(OR'')_2]_n$, где R' и R'' – углеводородные заместители, являются новым классом прекурсоров фазы наполнителя полимерных композитов [6]. Ранее было показано, что применение металлоалкоксисилоксанов позволяет получать равномерные однородные покрытия путем *in situ* наполнения полимерной матрицы [7], не прибегая к условиям повышенной влажности и не вводя в реакцию систему дополнительных компонентов. Поэтому целью данной работы является получение органо-неорганических систем на основе термостойких полимеров и металлоалкоксисилоксанов, исследование взаимосвязи состав–морфология гибридных материалов–функциональные свойства и разработка, на основе полученных данных, защитных покрытий КА со стабильными, прогнозируемыми характеристиками для инновационного использования.

Исследуемые материалы

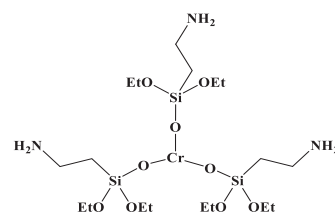
Полимерными матрицами служили аморфные полиариленэфиркетоны на основе 4,4'-дифторбензофенона и 3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталида (фенолфталеина) с гидроксильными или бензофеноновыми концевыми группами, синтез проводили по известным методикам [8, 9] и термостойкий, органорастворимый полиимид на основе анилинфлуорена и 3,3',4,4'-дифенилоксид тетракарбоновой кислоты. Прекурсорами дисперсной фазы композитов служили металлоалкоксисилоксаны, различающиеся природой центрального атома, а именно, трис-(метилдиэтоксисилокси)алюминий (Al-силокасан), трис-(метилдиэтоксисилокси)железо (Fe-силокасан), трис-(3-аминопропилдиэтоксисилокси)хром (Cr-силокасан), тетраakis-(метилдиэтоксисилокси)цирконий (Zr-силокасан), тетраakis-(метилдиэтоксисилокси)гафний (Hf-силокасан) и пентаkis-(метилдиэтоксисилокси)ниобий (Nb-силокасан). Концентрация наполнителя составляла 3 и 14% по массе полимера. Структурные формулы полимерной матрицы и прекурсоров дисперсной фазы приведены ниже:



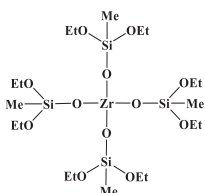
Al-силокасан



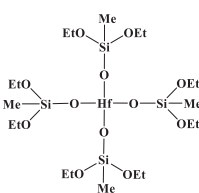
Fe-силокасан



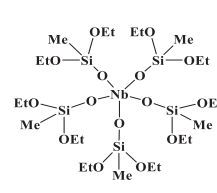
Cr-силокасан



Zr-силокасан



Hf-силокасан



Nb-силокасан

Методика получения композиционных материалов

Формирование наночастиц из раствора прекурсора в объеме полимерной матрицы происходило по золь-гель технологии *in situ*. Схема формирования нанокомпозита приведена на схеме 1, а вероятные реакции гидролиза и поликонденсации металлоалкоксисилоксанов на схеме 2.

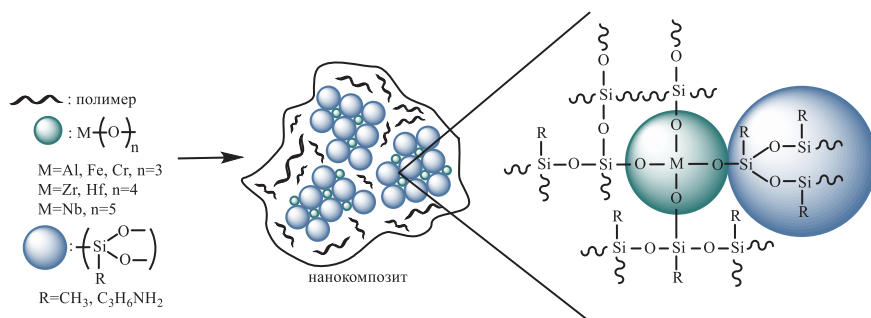


Схема 1. Формирование наночастиц в полимерной матрице

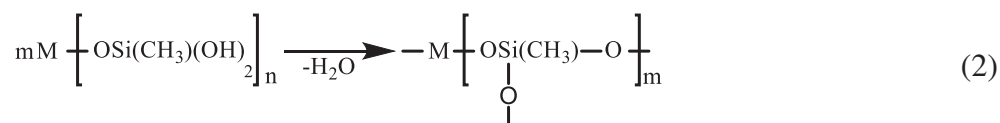
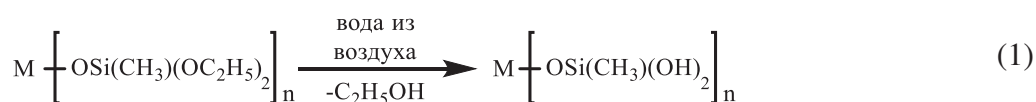


Схема 2. Реакция гидролиза (1) и поликонденсации (2) металлоалкоксисилоксанов.

С помощью просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что вне зависимости от типа центрального атома предшественника фазы наполнителя полученные пленки являются нанокомпозитами с размером частиц не более 14 нм.

Результаты и обсуждение

На основе композитов, полученных с использованием аморфных полиариленэфиркетонов с различными функциональными боковыми группами, было показано, что химическая структура и полярность боковых групп макромолекул матрицы являются ключевыми факторами, определяющими размер, плотность, неоднородность или структуру образующейся сетки наполнителя. Так же было установлено, что наполнение *in situ* полиариленэфиркетонов не ухудшает их уникальные термические свойства и способствует улучшению механических свойств нанокомпозитов на их основе. У композиционных материалов на основе полиимида исследовалась устойчивость к воздействию АК. Полученные материалы облучались пучком кислородной плазмы, формируемым в плазменном ускорителе установки, имитирующей условия на низкой околоземной орбите. Основным параметром, определяющим воздействие атомарного кислорода на материал является удельная потеря массы ($\Delta m/S$) после воздействия атомарного кислорода и коэффициент эрозии (R_m). На рисунке 1а и 1б показаны зависимости потери массы образцов от флюенса атомарного кислорода.

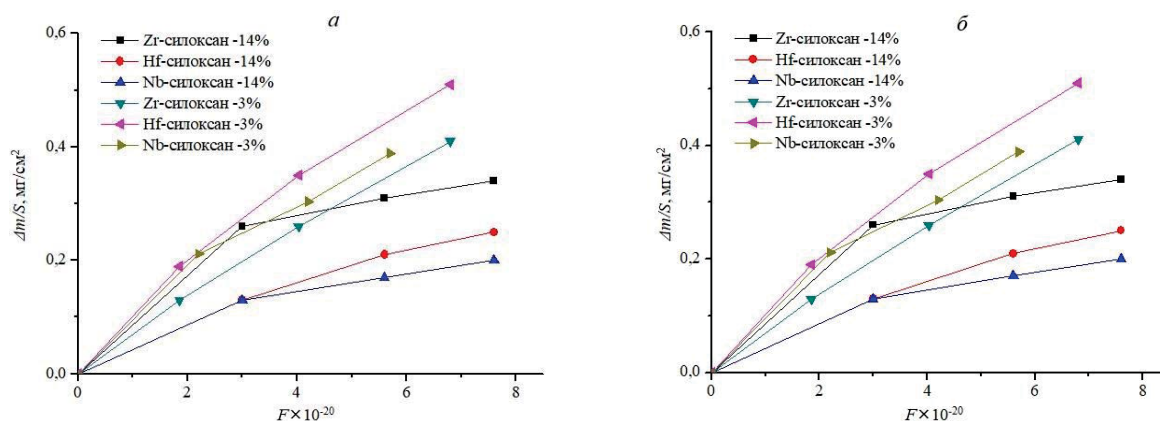


Рис. 1. Зависимости потери массы образцов от флюенса атомарного кислорода: а) трехвалентный металл (Al-силоксан, Fe-силоксан и Cr-силоксан); б) четырехвалентный металл (Zr- силоксан и Hf-силоксан) и пентавалентный металл Nb-силоксан. Концентрация прекурсора 3 и 14 мас. %.

При *in situ* наполнении полиимида массовый коэффициент эрозии композитов уменьшается более чем на порядок. Установлено, что на величину коэффициента эрозии оказывает влияние валентность центрального атома металлоалкоксисилоксана, предопределяющего количество кремнийсодержащих групп в формирующемся наполнителе. Чем выше валентность металла в прекурсор, тем выше эрозионная стойкость композита. Применение металлоалкоксисилоксанов в качестве прекурсора дисперсной фазы полимера позволяет получить наполненные системы, стойкие к воздействию АК.

Выводы

Впервые были получены композиционные материалы на основе термостойких полимеров и металлоалкоксисилоксанов, различающихся природой центрального атома. Показано, что композиты обладают отличными механическими данными и более высокой устойчивостью к атомарному кислороду, чем исходные полимеры. При *in situ* наполнении полиимида массовый коэффициент эрозии композитов уменьшается более чем на порядок.

Список литературы

1. M. R. Reddy, N. Srinivasamurthy, B. L. Agrawal, *Surf. Coat. Technol.*, **1993**, 58, 1.
2. М. Панасюк, *Модель космоса: научно-информационное издание*, **2007**, 2, 1144.
3. S. Pandey, S. B. Mishra, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2011**, 59, 73.
4. H. Schmidt, G. Jonschker, S. Goedicke, M. Mennig, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2000**, 19, 39.
5. C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 696.
6. N. Tebeneva, I. Meshkov, A. Tarasenkova *et al.*, *J. Organomet. Chem.*, **2018**, 868, 112.
7. N. Tebeneva, A. Tarasenkova, M. Buzin *et al.*, *Russ. Chem. Bull.*, **2016**, 65, 1097.
8. Д. С. Шарапов, В. В. Шапошникова, С. Н. Салазкин, И. А. Мамедова, Л. В. Дубровина, И. В. Благодатских, Т. А. Бабушкина, *Изв. АН. Сер. хим.*, **2004**, 9, 1958.
9. В. В. Шапошникова, С. Н. Салазкин, К. И. Донецкий, Г. В. Горшков, А. А. Аскадский, К. А. Бычко, В. В. Казанцева, А. В. Саморядов, А. П. Краснов, Б. С. Лиюзов, О. В. Афоничева, Н. А. Светлова, А. С. Коган, А. С. Ткаченко, *Высокомол. Соедин. Сер. А*, **1999**, 41, 217.