

УДК 539.534.9:539.211:620.186

ВЛИЯНИЕ АЛМАЗНОЙ ШИХТЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНОК К ВОЗДЕЙСТВИЮ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА

С.В. Крючкова*, М.Ю. Яблокова, А.В. Кепман, Е.Н. Воронина¹, Л.С. Новиков¹,
В.Н. Черник¹, Ю.В. Костина²

(Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, кафедра химической технологии и новых материалов; *e-mail: essoch@mail.ru)

Образцы пленок из полипиромеллитимида и полиамидимида и их модификации углеродным наполнителем (алмазной шихтой) были облучены потоком атомарного кислорода со средней энергией частиц 20 эВ. По результатам полученных данных проведен расчет массовых коэффициентов эрозии исходных и модифицированных полиимидов, а также проведен сравнительный анализ стойкости пленочных образцов. Методом сканирующей электронной микроскопии выполнено исследование морфологии поверхности пленок после облучения атомарным кислородом. Показано, что увеличение процентного содержания наполнителя в полимерной матрице вызывает незначительное повышение стойкости пленочных образцов к воздействию атомарного кислорода.

Ключевые слова: атомарный кислород, полипиромеллитимид, полиамидимид.

Полимерные материалы на основе полиимидов применяются при создании современных космических аппаратов для изготовления пленок, покрытий, слоев теплоизоляции и др. Атомарный кислород (АК) является основным компонентом атмосферы Земли на высотах 200–700 км и может оказывать существенное разрушающее воздействие на материалы внешней поверхности низкоорбитальных космических аппаратов. Энергия атомов кислорода, воздействующих на переднюю поверхность космического аппарата, составляет ~5 эВ за счет орбитальной скорости аппарата (~8 км·с⁻¹). Набегающий поток АК вызывает эрозию поверхности и потерю массы полимеров вследствие разрыва химических связей и образования летучих соединений (в основном СО и СО₂) [1, 2]. В результате окислительной деструкции механические, оптические, электрофизические, химические и другие свойства полимерных материалов ухудшаются, а следовательно, снижается срок их эксплуатации [3].

Создание высокоэффективных способов защиты от воздействия АК для полимерных материалов, применяемых в космической промышленности, основано как на создании новых материалов путем химической модификации полимеров силоксансодержащими фрагментами, формирующими при взаимодействии с АК

защитные слои кремнезема [4], так и на создании устойчивых к воздействию АК композитных материалов, содержащих дисперсные наполнители (неорганические наполнители, силоксансодержащие модификаторы). Исследование устойчивости образцов к воздействию АК в лабораторных условиях проводится путем облучения в высокоэнергетической кислородной плазме [4].

Цель данной работы состояла в сравнении устойчивости к воздействию АК композитных материалов на основе двух жесткоцепных полимеров, содержащих и не содержащих углеродный наполнитель – алмазную шихту (АШ).

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись пленки на основе жесткоцепных полиимидов. Полиимид на основе промышленно выпускаемого лака марки АД-9103 ИС (ТУ 2311-007-18805827-2007; ООО «Эстроком», РФ) представляет собой 13%-й раствор полиамидокислоты (полипиромеллитокислоты) в N,N-диметилформамиде (ДМФА) и является прекурсором для получения полипиромеллитимида (ПИ) при термической обработке (имидизации). Второй полиимид – полиамидоимид (ПАИ) марки ПАИ 200А (ТУ 2397-020-05758799-2008; ЗАО «Электроизолит», РФ). Структуры элемен-

¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына.

² Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской Академии Наук (ИНХС РАН).

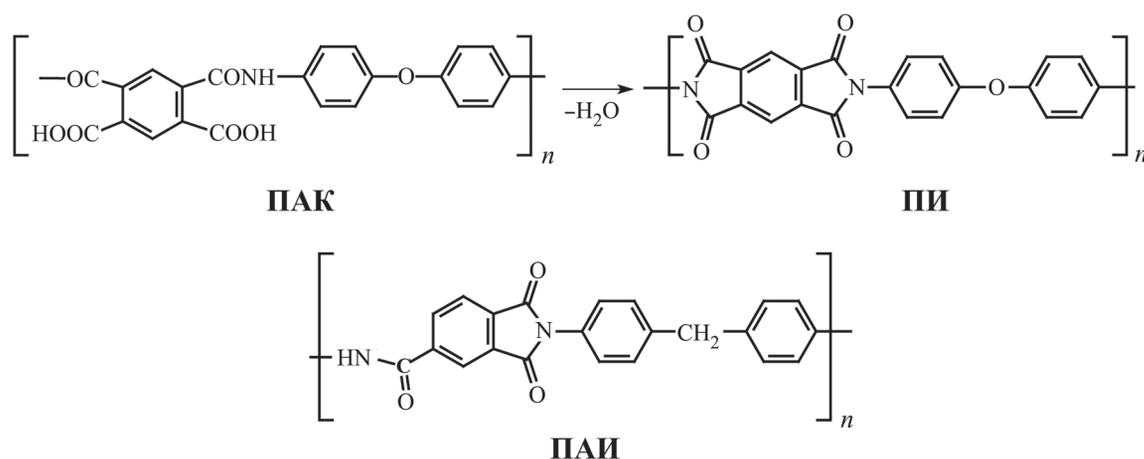


Рис. 1. Химическая структура полиимидов

тарных звеньев исследуемых полимеров показаны на рис. 1.

В качестве наполнителя использовали алмазную шихту (СКТБ «Технолог»), полученную детонационным синтезом из смеси взрывчатых веществ [5]. Особенности такого типа наполнителей является их развитая активная поверхность и связанная с этим высокая реакционная способность. Алмазная шихта представляет собой композиционный материал [5], в состав которого помимо углерода в алмазной аллотропной модификации входят различные графитоподобные структуры, аморфные деструктированные фрагменты углеродных цепочек, связанные с многочисленными функциональными группами из гетероатомов, образовавшихся при неполной окислительной деструкции исходных взрывчатых веществ, при этом поверхность частиц алмазной шихты насыщена функциональными группами разной природы [5, 6].

Для получения полиимидных композитных пленок лаки АД и ПАИ смешивали с АШ в количестве 5 и 10 мас.%. Диспергирование смесевых композиций проводили на лабораторном ультразвуковом генераторе «ЛУЗД-1.5/1П» («Криамид») в течение 25 мин. Ранее проведенные эксперименты показали, что минимальное оптимальное время диспергирования смесевых композиций с АШ составляет 25 мин, поскольку меньшее время обработки приводит к формированию пленки с дефектами, образованными агрегированными частицами высокодисперсного наполнителя. Такие дефекты ведут к снижению прочностных свойств пленочных образцов, а дальнейшее увеличение времени диспергирования не влияет значительно на качество получаемых пленок.

Для получения полимерных и композитных пленок приготовленные смеси наносили аппликатором на стеклянную подложку, затем сушили

при постепенном нагреве до 300 °С со скоростью 5 °С/мин (ПИ) [7] и до 200 °С со скоростью 5 °С/мин (ПАИ), после этого термостатировали при 200 °С в течение 1 ч.

Полученные образцы облучали потоком АК на магнитоплазодинамическом ускорителе кислородной плазмы НИИЯФ МГУ при средней энергии атомов кислорода 20 эВ, эффективной плотности потока атомов $10^{-16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и флюенсе $5,0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ [8].

Проведенные в НИИЯФ МГУ специальные исследования показали, что повышение энергии воздействующих атомов до указанной величины не приводит к появлению других механизмов распыления материалов, а является положительным фактором, позволяющим сократить время испытаний [9]. Взвешивая пленки на микровесах определяли потери массы образцов и рассчитывали массовые (R_m) коэффициенты эрозии, характеризующие устойчивость материала к воздействию АК [10]. Массовые коэффициенты эрозии R_m вычисляли по формуле:

$$R_m = \Delta m / (F \cdot S),$$

где Δm – изменение массы пленки (г); S – площадь облученной поверхности образца (см^2); F – флюенс АК (см^{-2}). Флюенс АК определяли по изменению в процессе облучения толщины образца-свидетеля, изготовленного из полиимиды марки «Каптон» («DuPont») в соответствии с принятой в мировой практике методикой каптонового эквивалента [10]. Ошибка определения массового коэффициента эрозии в серии выполненных экспериментов не превышала $(0,1-0,2) \cdot 10^{-24} \text{ г/атом О}$.

Морфологию поверхностей полимерных пленок после облучения кислородной плазмой исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе «VEGA3»

(«TESCAN», Чехия) с ускоряющим напряжением в 20 кВ.

Инфракрасные спектры нарушенного полного внутреннего отражения (ИК-НПВО) регистрировали с разрешением 2 см^{-1} на ИК-микроскопе «Nuregion2000» («Bruker», Германия) в области $600\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$, кристалл Ge. Обработку ИК-НПВО-спектров проводили с помощью программного обеспечения OPUS («Bruker», Германия).

Результаты и обсуждение

Устойчивость композиционных материалов с АШ к атомарному кислороду. Для оценки устойчивости полученных композитных образцов к воздействию АК были рассчитаны массовые коэффициенты эрозии образцов. Результаты расчета представлены в табл. 1.

Значения коэффициентов эрозии композитов понижаются с увеличением концентрации алмазной шихты в образце. Максимальное снижение коэффициента эрозии достигается при концентрации АШ около 10 мас. %: для композиций ПИ + 10% АШ и ПАИ + 10% АШ значение R_m снижается по сравнению с исходными полиимидами на 17 и 15% соответственно. Несмотря на различие в химическом строении элементарного звена, оба композитных материала демонстрируют практически одинаковую зависимость устойчивости к кислородной плазме от содержания наполнителя.

Морфология поверхности образцов после их облучения АК была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Результаты исследования представлены на рис. 2. В случае исходных полимеров поверхность образцов после облучения приобретает ворсообразную морфологию (рис. 2, а, б), характерную для большинства облученных полимеров. Сравнение рис. 2, а и 2, б показывает, что сходная надмолекулярная структура ПИ и ПАИ [7] обуславливает и одинаковую дефектную поверхность их пленок, причем мож-

но отметить, что дефекты в облученных образцах на основе ПАИ выражены в меньшей степени. Темные области на фотографиях соответствуют участкам наиболее интенсивного взаимодействия АК с полиимидом, т.е. областям с высокой скоростью деструкции. При этом участки с повышенной устойчивостью к воздействию АК (вероятно, области с высокой упорядоченностью полимерных цепей) имеют более светлую окраску [4].

При увеличении содержания наполнителя в композитных образцах происходит изменение структуры поверхности пленок ПИ и ПАИ. Для композитов на основе ПИ и ПАИ при содержании наполнителя 5 и 10 мас. % наблюдается наличие светлых «сгустков» (областей распределения частиц АШ) по поверхности пленки (рис. 2, з, е). Учитывая функционализацию поверхности АШ и наличие электронодонорных и электроноакцепторных групп в структуре элементарного звена ПИ и ПАИ, можно предположить формирование нековалентных связей АШ–полимер, влияющих на устойчивость пленочных покрытий к АК.

Для оценки межмолекулярного взаимодействия между полиимидной матрицей и наполнителем полученные полимерные композитные пленки были исследованы методом ИК-НПВО-спектроскопии.

Анализ влияния нековалентных взаимодействий АШ и полимера на конформационные характеристики элементарного звена полимера до и после воздействия АК на композиты. Анализ ИК-НПВО-спектров композитов на основе ПАИ с содержанием АШ 5 и 10 мас. % до облучения АК показал незначительные изменения по сравнению с ИК-спектром исходного полиимида.

Введение АШ в смесь на основе ПИ и формирование из нее композитного образца приводит к значительным качественным и количественным изменениям в спектральных характеристиках основных полос поглощения функциональных групп (табл. 2). При содержании АШ в пленке 5 мас. % наблюдается значительное изменение соотношения интенсивности полос поглощения валентных колебаний $\nu_{\text{C=O}}$ в амидогруппе – $A_{1658/1498}$ (Амид I) и $A_{1598/1498}$ (Амид II), свидетельствующее о неполном протекании термодегидроциклизации полиамидокислоты (ПАК). В качестве внутреннего стандарта взята полоса поглощения валентных колебаний C=C в ароматическом цикле при 1598 см^{-1} . После облучения образцов, допированных АШ, степень имидизации увеличивается, однако значимых изменений в спектральных характеристиках функциональных групп не происходит, следовательно, введение АШ в преполимер не приводит к

Т а б л и ц а 1

Коэффициенты эрозии образцов после облучения в кислородной плазме

Образец	$R_m \cdot 10^{-24}$, г/атом О
ПИ	4,6
ПИ + 5% АШ	3,9
ПИ + 10% АШ	3,8
ПАИ	3,9
ПАИ + 5% АШ	3,5
ПАИ + 10% АШ	3,3

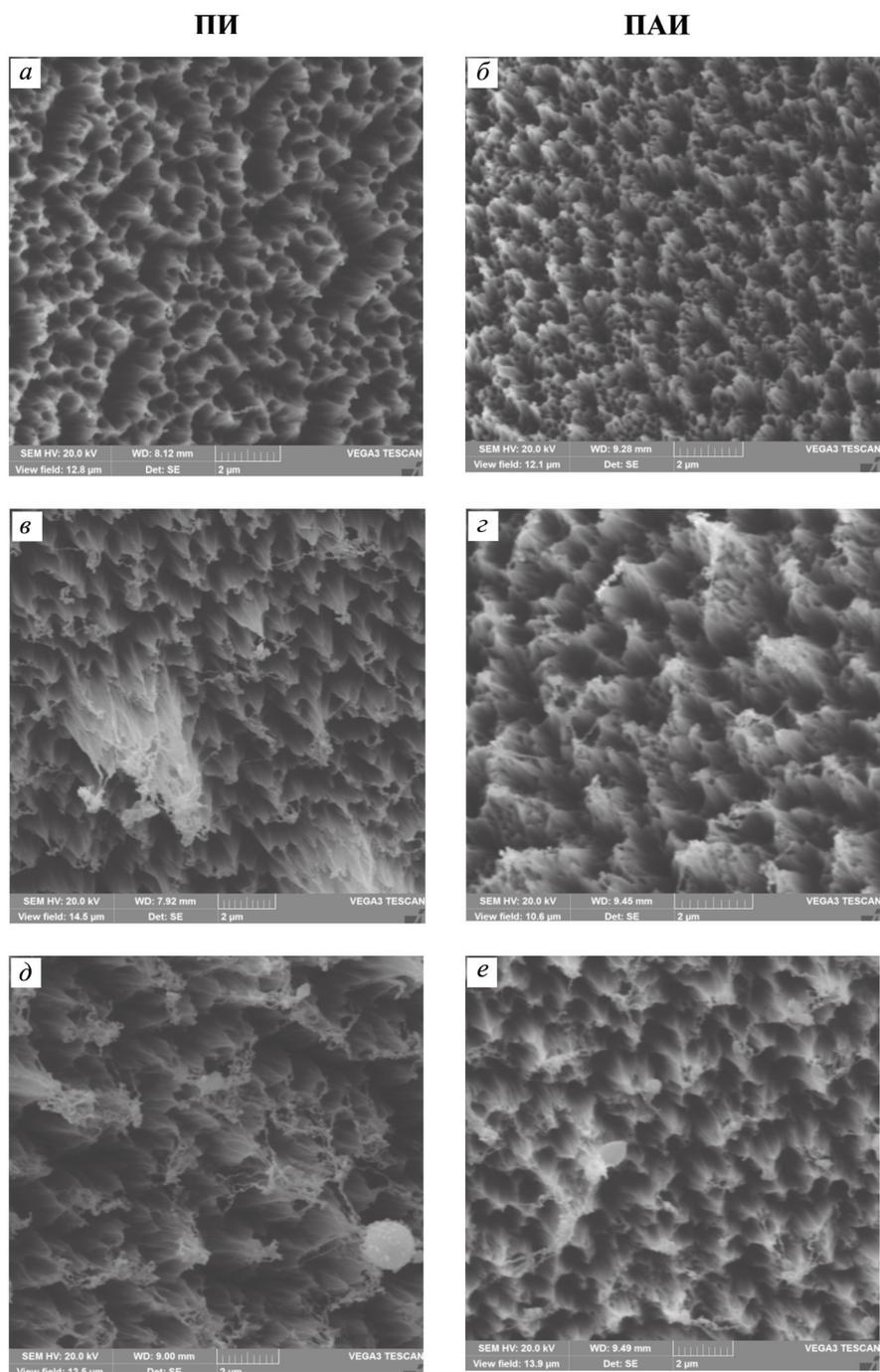


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности пленок после облучения: 0 мас.% АШ (а, б), 5 мас.% АШ (в, з), 10 мас.% АШ (д, е)

увеличению устойчивости композитных образцов за счет формирования нековалентных связей АШ–полимер. «Блокирование» кислотных групп ПАК функциональными группами АШ приводит только к неполной циклизации амидокислотных групп.

Для образцов на основе ПАИ до облучения АК для полос поглощения валентных колебаний $C=O$ в имидном цикле не наблюдается перераспределения интенсивности и сдвига положения максимумов при увеличении массового содержания наполнителя в пленках ПАИ (табл. 3). Хорошо из-

вестна высокая чувствительность относительных интенсивностей ($A_{\nu_{as}}/A_{\nu_s}$) валентных колебаний $\nu_{C=O}$ имидного цикла к изменению его структурных параметров [11]. Неизменность этого отношения с точностью до 0,01 (табл. 3) свидетельствует о том, что имидный цикл ПАИ не меняет своей геометрии при введении АШ в полимер, т.е. и в случае ПАИ не происходит взаимодействия функциональных групп АШ с гетероатомами имидной группы полимера. Напротив, для полос поглощения валентных колебаний $C=O$ амидогруппы в ИК-

Т а б л и ц а 2

Значения относительной оптической плотности полос поглощения функциональных групп для ПИ и композитов на его основе до и после облучения АК

Образец	Относительная оптическая плотность характеристичных полос поглощения (A_1 / A_2)		
	1780/1720	1658/1498	1598/1498
ПИ до облучения	0,15	0,18	0,13
ПИ после облучения	0,14	0,16	0,12
ПИ + 5% АШ до облучения	0,14	0,39	0,33
ПИ + 5% АШ после облучения	0,15	0,18	0,11
ПИ + 10% АШ до облучения	0,13	0,33	0,18
ПИ + 10% АШ после облучения	0,14	0,22	0,16

Т а б л и ц а 3

Значения относительной оптической плотности полос поглощения функциональных групп для ПАИ и композитов на его основе до и после облучения АК

Образец	Относительная оптическая плотность характеристичных полос поглощения (A_1 / A_2)		
	1780/1720	1658/1598	1240/1658
ПАИ до облучения	0,19	1,46	0,44
ПАИ после облучения	0,22	1,16	0,43
ПАИ + 5% АШ до облучения	0,19	1,78	0,34
ПАИ + 5% АШ после облучения	0,19	1,31	0,41
ПАИ + 10% АШ до облучения	0,19	1,59	0,41
ПАИ + 10% АШ после облучения	0,15	1,41	0,34

НПВО-спектрах композиционных мембран как до облучения, так и после обработки АК наблюдается изменение относительной интенсивности полос поглощения. Изменяется также и соотношение полос поглощения соответствующих деформационных колебаний (1240 см^{-1} , табл. 3). Наиболее ярко эти изменения проявляются при содержании АШ в композите ~5 мас. %.

Можно сделать вывод, что именно амидогруппы как в преполимере ПАК, так и в ПАИ, формируют нековалентные связи с функциональными группами АШ. Увеличением содержания этих групп в ПАИ и отсутствием дополнительной тер-

мообработки в случае ПАК обусловлено увеличение центров такого связывания. Учитывая, что и коэффициенты эрозии значительно понижаются именно для ПАИ (табл. 1), можно сделать вывод, что амидогруппы полимера связываются с функциональными группами АШ и способствуют повышению устойчивости композитного покрытия к воздействию АК, следовательно, содержание АШ должно быть не менее 5 мас. %.

Таким образом, показано, что введение частиц АШ в полиимидную матрицу на основе ПИ и ПАИ не приводит к ее химическому изменению как до облучения АК, так и после, однако возможны

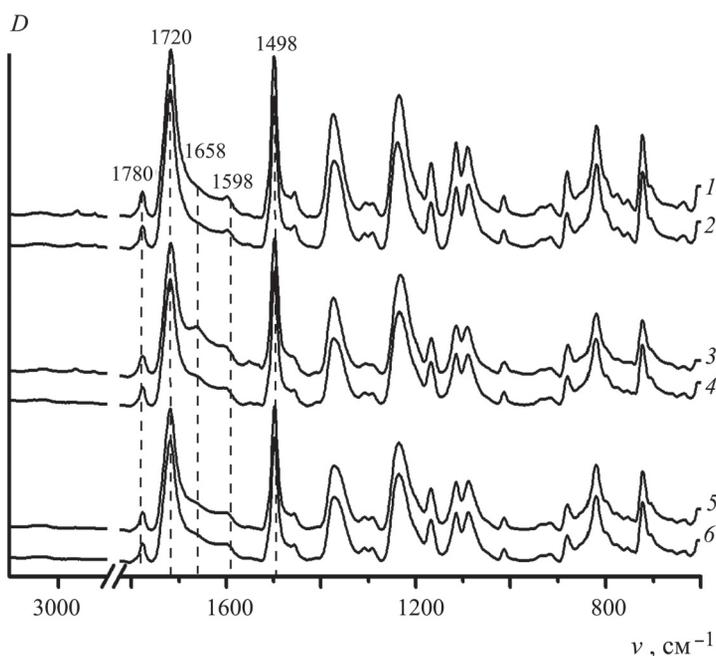


Рис. 3. ИК-НПВО-спектры ПИ до облучения АК (1, 3, 5) и после облучения АК (2, 4, 6): исходный полиимид (1, 2); + 5% АШ (3, 4); + 10% АШ (5, 6)

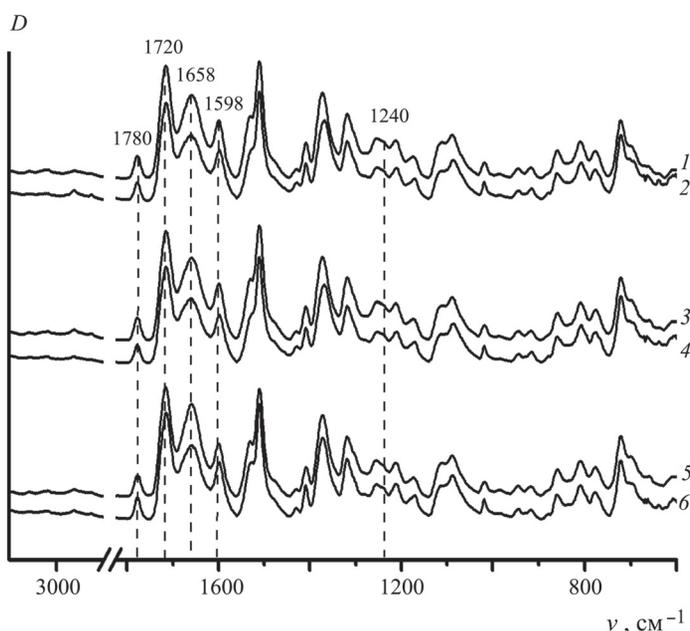


Рис. 4. ИК-НПВО-спектры ПАИ до облучения АК (1, 3, 5) и после облучения АК (2, 4, 6): исходный полиимид (1, 2); + 5% АШ (3, 4); + 10% АШ (5, 6)

нековалентные взаимодействия функциональных групп и формирование межфазных слоев на границе полимерная матрица – наполнитель. При этом в процессе облучения АК на поверхности АШ образуются новые активные центры, способные к взаимодействию с амидогруппами полимерной матрицы, что способствует предотвращению, хоть и незначительному, окислительной деструкции

поверхности композита. Максимальное снижение эрозии для ПИ составляет 17% при содержании наполнителя 10 мас.%. Возможно, повышение содержания амидных групп, нековалентно связанных с функциональными группами АШ, в пленочных композитных образцах на основе ПИ может быть перспективным для создания сорбционного (фильтрационного) материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гужова С.К., Новиков Л.С., Черник В.Н., Скурат В.Е. Воздействие атомарного кислорода на материалы и элементы конструкции низкоорбитальных космических аппаратов. / Модель космоса. Т. 2. Под ред. Л.С. Новикова. М., 2007. С. 179.
2. Minton T.K., Garton D.J. Dynamics of atomic oxygen induced polymer degradation in low Earth orbit / Chemical dynamics in extreme environments (ed. R.A. Dressier). Advanced series in physical chemistry. Vol. 11. World Scientific Publishing, 2001. P. 420.
3. Кувалдина Е.В., Шутков Д.А. // Электронная обработка материалов. 2007. № 2. С. 24.
4. Novikov L.S., Voronina E.N., Chernik V.N., Vernigorov K.B., Yablokova M.Yu. // J. of Spacecraft and Rockets. 2016. Vol. 53. N 6. P. 1012.
5. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение. СПб., 2011.
6. Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушев В.В., Куличихин В.Г., Карпачева Г.П., Тальрозе Р.В., Кудрявцев Я.В. // Усп. хим 2013. Т. 82. № 4. С. 303.
7. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л., 1983.
8. Chernik V.N. Atomic oxygen simulation by plasma-dynamic accelerator with charge exchange. The 7th International Symposium on Materials in Space Environment. Toulouse, France. European Space Agency. 1997. P. 237.
9. Iskanderova Z., Kleiman J., Issoufov V., Naumov S.F., Sokolova S.P., Kurilenok A. O., Novikov L.S., Chernik V.N., Grigorevskiy A.V., Kiseleva L.V. / Protection of Materials and Structures from Space Environment (ed. J. Kleiman, M. Tagawa, Y. Kimoto. Berlin, Heidelberg, 2013. Vol. 32. P. 115.
10. American Society for Testing and Materials, "ASTM Standard Practices for Ground Laboratory Atomic Oxygen Interaction Evaluation of Material for Space Applications," Designation E 2089 00, June 2000.
11. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., 1971.

Поступила в редакцию 02.03.17

THE INFLUENCE OF DIAMOND BLEND ON THE RESISTANCE OF POLYIMIDE FILMS TO ATOMIC OXYGEN

S.V. Kryuchkova*, M.Yu. Yablokova, A.V. Kepman, E.N. Voronina, L.S. Novikov, V.N. Chernik, J.V. Kostina

(Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Division of chemical technology and new materials; *e-mail: essoeh@mail.ru)

Film samples based on polypyromellitimide and polyamidimide and their modifications with carbon filler (diamond blend) have been exposed to atomic oxygen flow with an average energy of 20 eV. According to the obtained data the calculation of the mass erosion coefficients of the original and modified polyimide and a comparative analysis of the resistance of samples were made. The changes in morphology of polymer surfaces after exposure were studied with scanning electron microscopy. It was shown that increasing the filler content in the polymer matrix has slightly improved polymer resistance to the atomic oxygen attack.

Key words: atomic oxygen, polypyromellitimide, polyamidimide.

Сведения об авторах: Крючкова Светлана Владимировна – аспирант кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ, (essoeh@mail.ru); Яблокова Марина Юрьевна – доцент кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ, канд. хим. наук (marapfel@yandex.ru); Кепман Алексей Валерьевич – вед. науч. сотр. кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ, канд. хим. наук (alexker@mail.ru); Воронина Екатерина Николаевна – ст. науч. сотр. Научно-исследовательского института ядерной физики имени Д.В. Скобельцына МГУ, канд. физ.-матем. наук (voroninaen@nsrd.sinp.msu.ru); Новиков Лев Симонович – глав. науч. сотр. Научно-исследовательского института ядерной физики имени Д.В. Скобельцына МГУ, докт. физ.-матем. наук (novikov@nsrd.sinp.msu.ru); Черник Владимир Николаевич – ст. науч. сотр. Научно-исследовательского института ядерной физики имени Д.В. Скобельцына МГУ, канд. физ.-матем. наук (vlachernik@yandex.ru); Костина Юлия Вадимовна – вед. науч. сотр. Института нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева, канд. хим. наук (julia3300@yandex.ru).