

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ПЕТЕРБУРГСКИЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ ИМ. Б.П.
КОНСТАНТИНОВА НАЦИОНАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА
«КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

На правах рукописи

КУНЦМАН

Игорь Владимирович

**УГЛЕРОДНЫЕ НАНОПОЛНИТЕЛИ КАК МОДИФИКАТОРЫ
ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ ПОЛИИМИДНЫХ
ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук

Ларин Сергей Владимирович

Гатчина

2026

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ПИ – ароматический полиимид	ПАК – полиамидокислота
УНЧ – углеродные наночастицы	N-МП – N-метил-2-пирролидон
УНТ – многостенные углеродные нанотрубки	ПА – полиамид
УНВ – углеродные нановолокна	T_g – температура стеклования материала
ПМ – пиромеллитовый диангидрид	ДФО – диангидрид 3,4,3',4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты
Р – диангидрид 1,3-бис-(3,3'-4,4'-дикарбоксифенокси)бензола	ОДФО – диамин 4,4'-бис-(4-аминофенокси)бифенила
ДАДФЭ – 4,4'-диаминодифениловый эфир	ДФ – диангидрид 3,3',4,4'-бифенилтетракарбоновой кислоты
мТД – 4,4'-диамин-2,2'-диметилбифенила	nФ – n-фенилендиамин
БЗФ – диангидрид 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты	БАКБ – диамин 1,3-бис-(4-(4'-аминофенокси)кумил)бензола
6ФДА – 4,4'-(гексафторизопропилиден)дифталевый диангидрид	ТФ – 4,4'-диамино-n-терфенил
σ_p – прочность при растяжении образца	СОД – 4,4'-бис-(4''-аминофенокси)дифенилсульфон
$\tau_{\sigma_p/2}$ – продолжительность изотермической термообработки, после которой прочность материала снижается вдвое	t – длительность термообработки
	τ_n – температура, при которой материал потерял n % массы при постоянной скорости нагрева

ε_p – предельная деформация при растяжении образца	t_a – длительность физического старения
τ_{ε_1} – продолжительность изотермической термообработки, после которой предельная деформация ε пленочного материала снижается до 1 %	τ – время релаксации
ТГА – термогравиметрический анализ	ДМА – динамический механический анализ
ДТГ – дифференциальный термогравиметрический анализ	ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия	МС – масс-спектрометрия
НПВО – нарушенное полное внутреннее отражение	ГНЧ – наночастицы графена
v_f – избыточный свободный объем	КРС – спектроскопия комбинационного рассеяния света
v_{vib} – удельный флуктуационный (вибрационный) объем	ИК – инфракрасный
v_e – удельный «пустой» объем	ПВХ – поливинилхлорид
ϕ – относительный избыточный свободный объем	η – вязкость
β_a – скорость старения	T – температура
σ_{p0} – прочность образца в исходном состоянии	VFTG – модель Фогеля-Фулчера-Таммана-Гессе
ε_{p0} – предельная деформация образца в исходном состоянии	E – модуль Юнга материала
$\rho_{ПИ}$ – плотность ненаполненного полиимида	E_0 – модуль Юнга материала в исходном состоянии
	d – ширина образца
	$\rho_{\text{нанокомпозита}}$ – плотность нанокомпозита

ρ_{add} – плотность нанокомпозита, рассчитанная в соответствии с правилом аддитивности	k – скорость изменения массы
m_0 – масса образца в момент перехода термокамеры в температурный режим выдержки	m/z – отношение массы частицы к ее электрическому заряду
R – универсальная газовая постоянная	I_c – сила ионного тока
τ_{HN} – характерное время релаксации в уравнении Гавриляка-Негами	f – линейная частота переменного электрического поля
ε^* – комплексная диэлектрическая проницаемость	ω – циклическая частота переменного электрического поля
MWS – поляризация Максвела-Вагнера-Силарса	α_{HN} и β_{HN} – расчетные параметры, соответствующие расширению и асимметрии распределения времен релаксации, соответственно
LOI – предельный кислородный индекс	U_β – энергия активации β -процесса
τ_{max} – наиболее вероятное время релаксации	U_γ – энергия активации γ -процесса
β – высокотемпературный вторичный релаксационный процесс	VFT – уравнение Фогеля-Фулчера-Таммана
γ – низкотемпературный вторичный релаксационный процесс	V_{hc} – собственный объем молекул
T_0 – «идеальная» температура стеклования или температура Фогеля	HN – уравнение Гавриляка-Негами
$\text{tg}(\delta)$ – тангенс угла диэлектрических потерь	

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	8
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	16
1.1. Полимерные матрицы композитов для эксплуатации в условиях воздействия высоких температур ($> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$)	16
1.2. Химические аспекты старения.....	19
1.2.1. Процессы химического старения в эксперименте	20
1.2.2. Аналитические методы исследования кинетики химических процессов термического старения	25
1.3. Физические процессы старения.....	28
1.4. Методики ускоренного старения.....	31
1.5. Подходы к повышению устойчивости полимерных материалов к термическому старению.....	38
1.5.1. Химическая модификация термических свойств ПИ.....	39
1.5.2. Методы физической модификации материалов на основе полиимидов.....	40
1.6. Композиты на основе полиимидов с добавками, модифицирующими старение	42
1.7. Влияние углеродных наночастиц на свойства полиимидов	45
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	51
2.1. Получение ненаполненных образцов.....	51
2.2. Получение нанокомпозитов	53
2.2.1. Предварительная обработка наночастиц	53
2.2.2. Приготовление нанокомпозитных пленок.....	54
2.3. Высокотемпературная обработка пленок на основе полиимидов	55
2.4. Механические испытания.....	56
2.5. Термогравиметрические испытания.....	57
2.6. Диэлектрические испытания.....	58
2.7. ИК-спектроскопия.....	58

2.8. Сканирующая электронная микроскопия.....	59
2.9. Термомеханический анализ.....	59
2.10. Флотационный метод измерения плотности пленок.....	60
2.11. Масс-спектрометрия	61
2.12. Спектроскопия комбинационного рассеяния света.....	61
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЮ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ ПРИ СТАРЕНИИ.....	62
3.1. Свойства исследуемых образцов в исходном состоянии.....	63
3.2. Влияние термического старения на механические свойства и морфологию ненаполненных и нанокомпозитных пленок.....	67
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ ПЛЕНОК ПИ И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ МЕТОДАМИ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ.....	86
4.1. Контроль термоокислительного старения ненаполненных и нанокомпозитных пленок методом изотермического термогравиметрического анализа.....	86
4.2. Анализ газообразных продуктов разложения ненаполненных и нанокомпозитных пленок совмещением методов динамического термогравиметрического анализа и масс-спектрометрии в условиях термического старения на воздухе.....	89
4.3. Анализ кинетики термического старения ненаполненных и нанокомпозитных пленок на основе данных термогравиметрического анализа	97
ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ В УСЛОВИЯХ ТЕРМИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ	103
5.1. Влияние термического старения на спектральные характеристики ненаполненных и нанокомпозитных пленок при возбуждении колебаний ИК- излучением	103
5.2. Анализ спектров комбинационного рассеяния света нанокомпозитных пленок на основе полиимидов в условиях термического старения	109

5.3. Исследование механизмов термического старения ненаполненных и нанокомпозитных пленок методами диэлектрической спектроскопии	112
ВЫВОДЫ	125
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	127
ПРИЛОЖЕНИЕ А	147
БЛАГОДАРНОСТИ	149

ВВЕДЕНИЕ

Развитие науки и техники тесно сопряжено с разработкой долговечных материалов с уникальными и варьируемыми свойствами. Повышение долговечности способствует сокращению объемов отходов и ресурсозатрат, так как увеличивается срок службы изделий. Возможность вариации свойств материалов в широком интервале необходима для решения задач в различных отраслях промышленности, где предъявляются повышенные требования к таким объектам. Это соответствует современным запросам в области экологической безопасности и устойчивого технологического развития [1].

Высокомолекулярные соединения (полимеры) сочетают в себе низкий удельный вес и широкий комплекс контролируемых эксплуатационных характеристик, чем обусловлена особая значимость повышения долговечности материалов на полимерной основе. Одной из ключевых проблем при применении различных полимеров является их *старение* – процессы, происходящие в полимерном материале в течение определенного периода времени и обычно приводящие к изменению физической и/или химической структуры и свойств материала [2]. В соответствии с обратимостью изменений, вызванных термодинамическими процессами в физической структуре материала, старение разделяют на физическое (вызывает обратимые изменения) и химическое (необратимые) [3,4]. Для конкретизации старение дополнительно разделяют в соответствии с факторами, инициирующими обратимые и необратимые изменения в материалах, на биологическое, световое, окислительное, термическое старение и т.д. [2,5].

Под *стойкостью полимерного материала к термическому старению (термической или термостабильностью)* в современной литературе понимают способность материала противостоять воздействию тепла в течение определенного периода времени [2]. Однако эта формулировка допускает вольность в выборе критериальных характеристик «противостояния» нагреву при определении реальной термостабильности материала. Для решения фундаментальных научных

задач следует определить *стойкость к термическому старению полимера (термостабильность)* как способность материала сохранять весь комплекс своих свойств при воздействии тепла в течение определенного периода времени в достаточной степени для сохранения возможности использования по назначению.

Условиями, ускоряющими старение, называют внешние факторы, такие как: повышенная температура, излучение, химически активные среды (молекулярный кислород, озон, влага и т.д), а также различные микроорганизмы [6]. Поскольку современные аэрокосмические, электронные системы и оборудование для добычи природных ресурсов эксплуатируются в высокотемпературных условиях (> 300 °C), возникла потребность в материалах, устойчивых к термическому старению в диапазоне $300 - 600$ °C, в том числе при температурах, превышающих температуру стеклования известных полимерных структур.

Ароматические полиимиды (ПИ) характеризуются выдающейся стойкостью к старению в условиях воздействия высоких температур в различных атмосферах, в том числе на воздухе [7]. ПИ также обладают высокой прочностью, уникальной химической и радиационной стойкостью, варьируемыми значениями коэффициента термического расширения и диэлектрической проницаемости. Более того, широкие возможности по управлению их молекулярной структурой позволяют достаточно точно задавать свойства получаемых материалов и изделий на их основе [8]. ПИ имеют широкое применение в промышленности в качестве пленочных, блочных, волоконных и адгезивных материалов [9,10].

В различных сферах деятельности, наряду с ПИ, востребованы пленочные и блочные композиты на их основе, наполненные частицами различной природы, формы и размеров. Среди наполнителей особенно широко применяются углеродные, керамические и арамидные волокна [11,12], а также гидросиликатные, металлические и оксидные частицы [13-15]. Такие композиты выгодно отличаются от ненаполненных ПИ возможностью более тонкой настройки свойств материала за счет варьирования состава, структуры и концентрации введенного наполнителя.

Для наполнителей характерна корреляция между размером частиц, удельной площадью поверхности и суммарной энергией их взаимодействий с полимером

[16]. Благодаря этой зависимости, наноразмерные частицы вступают во взаимодействия с полимером с большей энергией, чем макроскопические наполнители, и способны значительно влиять на свойства полимеров даже при малых концентрациях, что обуславливает актуальность рассмотрения композитов с наночастицами различной природы. При этом наноразмерными частицами принято считать те, у которых размер хотя бы в одном измерении не превышает 100 нм [17]. Исследование нанокомпозитов, содержащих минеральные, металлические, углеродные, керамические или оксидные наночастицы, привлекло значительный научный и практический интерес для решения задач, связанных с эксплуатацией материалов в различных условиях [18]. Однако в полимерной науке остается дискуссионным вопрос априорного прогнозирования влияния наноразмерных частиц на комплекс физико-химических характеристик полимерных композиционных материалов.

Особенно перспективными являются пленочные нанокомпозиты на основе ПИ, наполненные углеродными наночастицами (УНЧ). Введение углеродных наноструктур в различные ПИ позволяет влиять на целый ряд характеристик материалов: жесткость и термостойкость [19], коэффициент трения [20], газопроницаемость [21] или электропроводность [22]. На сегодняшний день в промышленности наиболее широко реализуется использование в качестве модификаторов свойств ПИ УНЧ с высокими осевыми отношениями из-за их способности влиять на модуль Юнга и электрические свойства материалов [23]. К таким наполнителям, в первую очередь, относятся коммерчески доступные многостенные углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна (УНВ), которые способны формировать армирующий каркас в полимерных матрицах и при этом вступать в контролируемые взаимодействия с ПИ. Однако фундаментальный анализ динамики изменений физико-механических свойств полиимидных пленок, содержащих УНТ или УНВ, в условиях термического старения, особенно при высоких температурах, является задачей столь же важной, сколь и неразрешенной.

Изучение процессов старения ПИ различной химической структуры являлось предметом детальных исследований в 70-е – 90-е годы XX столетия в Институте

высокомолекулярных соединений (ИВС) АН СССР [24]. Однако влияние УНЧ на процессы термического старения относительно новых и перспективных нанокompозитов на основе полиимидов до сих пор остается неясным. Получение фундаментальных данных о процессах термического старения и о способах их контроля в нанокompозитных пленках на основе ПИ открывает перспективы применения нанокompозитов в различных отраслях науки и техники. В связи с этим, **актуальной задачей** является исследование способности наноразмерных углеродных наполнителей влиять на процессы термического старения полиимидных пленочных композиционных материалов.

Целью диссертационного исследования является выявление характера влияния УНТ и УНВ на стойкость к термическому старению пленочных нанокompозитов на основе ПИ, а также установление физико-химических процессов старения этих материалов при температурах выше температуры стеклования матричных полимеров.

Для достижения цели диссертационного исследования были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Получить форполимеры (полиамидокислоты), изготовить и охарактеризовать серию пленок ПИ с различным количеством и положением шарнирных атомов кислорода, а также нанокompозитов на основе этих ПИ, содержащих различные количества УНТ или УНВ;
2. Определить закономерности влияния УНТ и УНВ на эволюцию механических (модуль Юнга, прочность, предельная деформация), электрофизических (диэлектрические потери, времена релаксации) и спектральных (оптическая плотность, рамановский сдвиг) характеристик, а также морфологии пленок на основе различных ПИ в условиях термического старения выше температуры стеклования;
3. По результатам механических и термогравиметрических испытаний провести количественный анализ изменений кинетических и энергетических параметров термического старения пленок на основе ПИ в результате введения УНТ и УНВ.

Для решения поставленных в работе задач в качестве **объектов исследования** были выбраны следующие соединения: поли-4,4'-оксидифениленпиромеллитимид (ПМ-ДАДФЭ), ПИ на основе 1,3-бис-(3,3'-4,4'-дикарбоксифеноксид)бензола и 4,4'-диаминодифенилового эфира (Р-ДАДФЭ), а также 1,3-бис-(3,3'-4,4'-дикарбоксифеноксид)бензола и 4,4'-диамин-2,2'-диметилбифенила (Р-мТД). В качестве наполнителей использовались УНВ и карбоксилированные УНТ.

Методы исследования. В качестве основных средств исследований в диссертационной работе были выбраны механические и термогравиметрические испытания, а в качестве вспомогательных были использованы различные спектроскопические методы (ИК-, масс- и диэлектрическая спектроскопия, а также спектроскопия комбинационного рассеяния света), оптическая и сканирующая электронная микроскопии. Сочетание этих подходов позволило наиболее всесторонним образом исследовать особенности термического старения рассматриваемых систем на макро- и микроскопических уровнях.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в том, что в нем впервые:

1. Определена динамика изменений механических, электрофизических и спектральных характеристик, а также морфологии нанокомпозитных пленок на основе различных ПИ, содержащих УНТ или УНВ, в условиях термического старения выше температуры стеклования;
2. Рассчитаны по изменению показателя прочности кинетические и энергетические параметры термического старения пленок на основе ПИ ПМ-ДАДФЭ в зависимости от количества содержащихся в композитах наночастиц;
3. Определен характер эволюции плотности, свободного объема и межмолекулярных взаимодействий нанокомпозитных пленок на основе ПИ, содержащих различные количества УНТ и УНВ, в процессе термического старения материалов;

4. Показано влияние характера межмолекулярных взаимодействий на границе раздела фаз на релаксационные процессы в нанокompозитах на основе ПИ.

Практическая значимость. Результаты комплексного исследования эволюции свойств пленочных материалов на основе ПИ, содержащих углеродные наночастицы, в условиях термического старения позволят на фундаментальном уровне достичь надежного представления о реальной термической стабильности полиимидных нанокompозитов. ПИ, наполненные углеродными нанотрубками или нановолокнами, с повышенной термической стабильностью могут быть использованы в качестве компонентов конструкционных изделий, микроэлектронных устройств, а также тепло- и радиационно-защитных покрытий, подвергающихся воздействию агрессивных высокотемпературных сред. Результаты анализа динамики изменений в системе межмолекулярных взаимодействий в нанокompозитах на основе ПИ в условиях воздействия температур выше температур стеклования матриц могут быть использованы для улучшения эксплуатационных характеристик новых материалов. Применение нанокompозитов на основе ПИ для разработки новых изделий представляет интерес для решения научно-технических задач в области освоения космоса, добычи природных ресурсов, микроэлектроники, авиа- и судостроения.

Положения, выносимые на защиту:

1. Углеродные нанотрубки и нановолокна способствуют замедлению высокотемпературного термического старения пленок на основе полиимидов, в структуре которых отсутствуют боковые метильные заместители: наночастицы уменьшают скорость снижения прочностных и деформационных характеристик нанокompозитов в условиях термического старения.
2. Введение углеродных нанотрубок и нановолокон повышает энергию активации термоокислительного старения и увеличивает прогнозируемое время сохранения работоспособности полиимидных нанокompозитов, что определяется преобладанием эффектов замедления диффузии молекулярного кислорода и подавления сегментальной подвижности макромолекул над дестабилизирующим влиянием структурных дефектов на границе раздела фаз.

3. Термическая стабильность нанокомпозитов на основе полиимидов существенно зависит от избыточного свободного объема в материале: меньший избыточный свободный объем, коррелирующий с большей суммарной энергией межмолекулярных взаимодействий, определяет термическую стабильность.
4. Дополнительная укладка макромолекул полиимидов вблизи поверхности УНВ и УНТ увеличивает суммарную энергию межмолекулярных взаимодействий в нанокомпозитах (в том числе за счет π - π -взаимодействий), что обуславливает повышенную стабильность прочностных и деформационных свойств нанокомпозитов в условиях термического старения.

Обоснованность и достоверность полученных данных и выводов обусловлена применением апробированных ранее методик и средств исследования нанокомпозитных пленок на основе гетероциклических высокомолекулярных соединений, использованием современного экспериментального оборудования, а также согласием между результатами анализа процессов старения ненаполненных полиимидных пленок и данными, опубликованными ранее и полученными в рамках совместных проектов с множеством экспериментальных групп Филиала НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС.

Апробация работы и публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 11 печатных работ, из них 4 статьи в рецензируемых журналах и тезисы 7 докладов на всероссийских и международных конференциях: 16-й, 17-й конференциях молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2022, 2025); Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2023); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2023» (Москва, 2023); IX Бакеевской Всероссийской с международным участием школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные композиты» (Тула, 2023); X Международной конференции по химии и химическому образованию «Свиридовские чтения-2024» (Минск, 2024).

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Филиала федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Институт высокомолекулярных соединений» в Лаборатории многомасштабного экспериментального исследования и моделирования полимерных композитов на основе перспективных термопластов для промышленного применения по теме гос. рег. 1023031700040-5-1.4.4, 2024-2027 гг., а также в рамках работ по грантам РНФ: № 21-73-00159; № 22-13-00068; грант Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2025-016 с 2024 г.

Личный вклад автора состоял в анализе литературных данных, получении форполимеров, ненаполненных и нанокompозитных пленочных материалов на основе различных полиимидов, реализации механических, термогравиметрических, термомеханических, масс-спектрометрических, диэлектрических, оптических, флотационных испытаний, валидации, обработке, анализе и интерпретации полученных результатов, а также подготовке публикаций и докладов по теме диссертационного исследования.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 149 страницах и состоит из введения, 5 глав, выводов, списка цитируемой литературы (194 наименования) и 1 приложения, включает 41 рисунок и 6 таблиц.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Полимерные матрицы композитов для эксплуатации в условиях воздействия высоких температур ($> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Современные компоненты летательных аппаратов, нефте- и газодобывающих устройств должны иметь определенный ресурс работоспособности в экстремальных температурных условиях в атмосфере воздуха [25]. Следует определить основные критерии, позволяющие дать оценку термостабильности материала на полимерной основе. Наиболее надежного представления о стойкости полимера к термическому старению удастся достичь благодаря исследованию изменений сразу нескольких его физических свойств (электрических, трибологических и, особенно, механических), а также показателей термо- и теплостойкости [26-28], определенных В.В. Коршаком в [29] как:

- *Термостойкость* – это температура, при которой начинает происходить химическое изменение полимера, отражающееся на его свойствах. Термостойкость полимера количественно определяется как индекс показателя термостойкости – τ_n , измеряемый методом термогравиметрического анализа (ТГА) и отвечающий n %-ной потере массы при постоянной скорости нагрева ($5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в соответствии с ГОСТ Р 57946-2017 [30]);

- *Теплостойкость* – это температура, при которой полимер начинает терять свою прочность при действии той или иной нагрузки. К температурным характеристикам теплостойкости относят: температуру хрупкости, температуру стеклования, теплостойкость по Мартенсу, теплостойкость по ASTM D648, теплостойкость по Вика, температуру липкости, температуру размягчения и температуру плавления.

Одним из ключевых подходов к повышению стойкости полимерного материала к термическому старению является повышение суммарной энергии внутри- и межмолекулярных взаимодействий [31]. Это напрямую улучшает механические и термические свойства, а также модифицирует процессы деструкции, замедляя деградацию материала. В связи с этим в науке особое

внимание уделяется полимерам, содержащим гетероциклы с высокой удельной энергией внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Наиболее высокой термостабильностью, согласно классификации I. Mita, обладают структуры, содержащие сопряженные карбоциклы, лестничные структуры, гетероциклы, конденсированные с ароматическими соединениями, изолированные гетероциклы и несопряженные карбоциклы [32]. Структуры расположены в порядке убывания термостойкости полимеров, содержащих их.

При решении проблемы разработки наиболее термостабильного материала особое внимание уделяется синтезу полимеров, содержащих гетероциклы, конденсированные с ароматическими углеводородами [33,34]. Среди таких полимеров ПИ являются наиболее термостабильными в среде воздуха по критерию термостойкости, т.к. τ_5 для ПИ может достигать 580 °С [35]. Среди полигетероариленов следующие соединения обладают несколько меньшей, но все же сравнимой с ПИ термостойкостью, подходящей для экстремальных условий: полихиназолиндионы и полифенилхиноксалины [36]. Стоит также упомянуть такие соединения, как ароматические полиамиды (ПА) [37] и полиэфирэфиркетоны [38]. Однако преимущество ПИ над вышеперечисленными полимерами заключается в их превосходящей стойкости к термическому старению по важным для практического применения полимеров механическим критериям $\tau_{\sigma_p/2}$ и τ_{ε_1} [7], где:

$\tau_{\sigma_p/2}$ – продолжительность изотермической термообработки, после которой прочность материала σ_p снижается вдвое;

τ_{ε_1} – продолжительность изотермической термообработки, после которой предельная деформация ε пленочного материала снижается до 1 %.

Первый коммерческий ароматический ПИ в виде пленки Kapton® был получен в 1955 году компанией DuPont двухстадийным методом с использованием пиромеллитового диангидрида (ПМ) и 4,4'-диаминодифенилового эфира (ДАДФЭ). Согласно данным ТГА пленок ПИ ПМ-ДАДФЭ показатель термостойкости $\tau_5 \approx 500$ °С [39]. Этот ПИ не переходит в вязкотекучее состояние

при нагреве, поэтому его невозможно переработать по расплавленным технологиям или отлить под давлением без дополнительной обработки, что накладывает некоторые ограничения на приготовление изделий с формой, отличной от пленочной.

Практически параллельно с DuPont, начиная с 1962 г., в ИВС под руководством члена-корреспондента АН СССР, профессора М. М. Котона развивались работы по синтезу, изучению структуры и свойств высокотермостойких пленко- и волокнообразующих ПИ [40]. М. И. Бессоновым, В. В. Кудрявцевым, Л. А. Лайусом и сотрудниками была получена ценная информация о влиянии химического строения ПИ на их структуру и механические свойства. В. К. Беляковым было показано, что присутствие шарнирных групп снижает τ_5 ПИ [41]. Анализ изменений механических свойств пленок ПИ в условиях термоокислительного старения показал, что различия между деградацией ПИ с шарнирными группами и без проявлялись только при температурах 300 °С и выше [42]. Авторы объясняли это тем, что шарнирные атомы являются уязвимыми местами для взаимодействия с кислородом, приводящего к разрыву цепей и ускорению термодеструкции.

Для изготовления легких, прочных и стойких к старению блочных изделий на основе ПИ необходимы плавкие материалы. Проблема создания изделий из ПИ блочной формы является причиной возникновения отдельного пласта работ по поиску ПИ, способных переходить в вязкотекучее состояние. Такие ПИ относятся к термопластичным, а особенностью их структуры является присутствие шарнирных атомов кислорода или серы в диаминных или диангидридных фрагментах [7].

ПИ марки ULTEM[®] является одним из типичных термопластичных ПИ на основе диангида, содержащего фрагменты бисфенола А, и *m*-фенилендиамина [43]. Отечественным аналогом является ПИ, разработанный в ИВС РАН, на основе диангида 1,3-бис-(3,3'-4,4'-дикарбоксифенокс)бензола (Р) и диамина 4,4'-бис-(4-аминофенокс)бифенила (ОДФО) [44]. Также в АО «Институт пластмасс»,

Москва, совместно с ИВС РАН был разработан термопластичный ПИ ПИ-ПР-20[®] на основе 3,4,3',4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (ДФО) и ДАДФЭ [45].

Для применения в космической технике часто используются высокоэффективные устойчивые к высоким температурам адгезивные материалы на основе ПИ. Авторы в [46] разработали стойкий в течение 6000 часов при 275 °С ПИ на основе диангида 3,3',4,4'-бензофенонтetraкарбоновой кислоты (БЗФ) и 3,3'-диаминобензофенона. Адгезив предполагалось использовать для соединения прочных, радиационно- и термозащитных тонких (< 0.13 мм) полос пленок Kapton и обшивки космического аппарата. Также рассматривалась возможность использования такого клея для фиксации композитных или титановых панелей к поврежденным местам корпуса.

При разработке материала на основе ПИ, обладающего наивысшей устойчивостью к термическому старению, необходимо четкое понимание термостимулированных процессов, протекающих в этих условиях. Связанная со старением деградация полимеров является результатом сложного взаимодействия как физических, так и химических процессов [6]. Стойкость ПИ к термическому старению в дальнейшем будет разделена на стойкость к физическому и химическому старению. Таким процессам и способам их контроля посвящены следующие разделы литературного обзора.

1.2 Химические аспекты старения

Химическое старение полимеров – необратимое изменение свойств материалов под воздействием тепла, молекулярного кислорода, озона, солнечного света, ионизирующих излучений и др. В соответствии с факторами, инициирующими необратимые изменения в структуре полимера, различают следующие виды химического старения: термическое, окислительное, гидролитическое, электрическое и радиационное [47-50]. В реальных условиях эксплуатации материалы на полимерной основе подвергаются воздействию сразу нескольких факторов: например, при старении в атмосфере воздуха – тепла, света, влаги, озона и молекулярного кислорода [51,52], при старении в условиях космоса

– тепла, света и радиации [53]. Старение происходит на всех этапах жизни полимерного материала: при хранении полимеров, их эксплуатации и переработке. Стойкость полимеров к старению определяет сроки службы, а иногда и хранения изделий. Это придает особую значимость исследованиям возможности противостояния процессам, протекающим при старении наиболее термостойких полимерных материалов и приводящим к ухудшению свойств.

Химические процессы старения ПИ обусловлены молекулярной реорганизацией и деструкцией связей в макромолекулярной структуре. Например, к превращениям макромолекул ПИ при старении относят окислительную или стимулированную иной средой деструкцию, деполимеризацию, термическую деструкцию, изомеризацию под воздействием света или температуры [54], а также сшивание молекулярных цепей [55]. Экспериментальным и теоретическим подходам к предсказанию химических процессов старения посвящены следующие подразделы.

1.2.1 Процессы химического старения в эксперименте

Одним из распространенных подходов к определению термически активируемых химических превращений в ПИ является экспериментальный анализ летучих соединений, выделяющихся при нагреве материала. Для определения состава испаряющегося вещества широко применяют методы ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (МС) и газовой хроматографии [56]. Информативным способом наблюдения химического старения является осуществление контроля массы и тепловых эффектов методами совмещенного дифференциального термического анализа и ТГА, а также дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [57]. Также весьма чувствительными к изменению химической структуры ПИ являются механические, динамические механические и диэлектрические испытания.

Согласно результатам, полученным в [58], контакт ПИ на основе диангирида 3,3',4,4'-бифенилтетракарбоновой кислоты и *n*-фенилендиамин (ДФ-*n*Ф) с кислородом приводил к химическим изменениям в приповерхностном

слое при изотермической обработке начиная с 300 °С, в отличие от контакта с азотом. Согласно данным, представленным авторами, окислительная деструкция происходила в пределах тонкого поверхностного слоя, тогда как термическая деструкция протекала однородно по всему материалу. Старение образца ДФ-иФ в воздушной и азотной средах контролировали по изменениям его толщины, пробивного напряжения, краевого угла смачивания и методами ИК-спектроскопии. Для образцов различной начальной толщины (1.5 - 8.0 мкм) значения потери этой величины в условиях термоокислительного старения при 300 °С были постоянными ≈ 0.5 нм/ч, тогда как в инертной среде она практически не менялась даже после 5000 ч при той же температуре. Уменьшение толщины образцов было вызвано возникновением и увеличением поперечных микротрещин. Их появлению также способствовали внутренние механические напряжения, релаксация которых является процессом физического старения. Однако окисление значительно влияло на напряжение электрического пробоя только пленок толщиной 1.5 и 4.2 мкм, тогда как для образца толщиной 8 мкм в тех же условиях старения пробивное напряжение оставалось постоянным. На этом основании можно предположить, что для пленок толщиной более 7 - 8 мкм протяженность окисленного слоя можно считать пренебрежимо малой в сравнении с толщиной всего образца при старении в указанных условиях.

В работе М. В. Meador и соавторов было продемонстрировано аналогичное изменение толщины при старении образцов ПИ толщиной 2 мм с концевыми группами надикового ангидрида [59]. Согласно предложенному авторами объяснению, окисление ПИ зависит от двух исходных параметров: кинетики реакции между ПИ и кислородом и кинетики диффузии кислорода в объеме материала. На интенсивность обоих процессов влияют температура, концентрация кислорода и внутренние механические напряжения. В исследовании [58] было высказано предположение, что причиной постоянства разрушаемого слоя может быть барьер из продуктов окисления. В соответствии с этой гипотезой взаимодействие кислорода с ПИ приводит к образованию летучих и нелетучих

продуктов в приповерхностном слое материала, которые взаимодействуют с макроцепями и замедляют дальнейшую диффузию кислорода.

К. Р. Pramoda и соавторы осуществили весьма информативное сравнительное исследование кинетики термической деструкции ароматических ПИ и ПА в среде азота и термоокислительной на воздухе [60]. В работе проделан детальный анализ выделяющихся низкомолекулярных продуктов разложения методом ИК-спектроскопии газовой ячейки, подключенной к устройству для ТГА. Ароматический жидкокристаллический ПИ был получен на основе ПМ и 1,3-бис-(4-(4'-аминофенокси)кумил)бензола (БАКБ), а ПА на основе терефталойлхлорида и БАКБ. При получении ИК-спектров образцов в процессе деструкции было установлено, что CO_2 , CO и H_2O являются основными газообразными продуктами в условиях термоокислительного старения, см. рисунок 1.1.

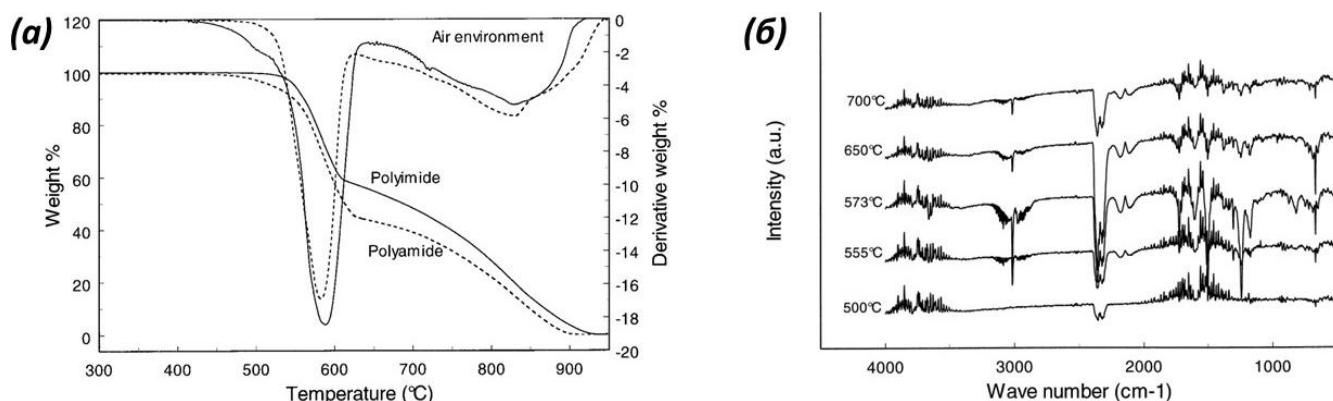


Рисунок 1.1 – Кривые ТГА для ПИ ПМ-БАКБ и ПА (а) [60], а также ИК-спектры летучих соединений, выделяющихся из ПМ-БАКБ при различных температурах (б) [61].

Термоокислительная деструкция ароматических ПИ и ПА проходила в две стадии, согласно Рисунку 1.1а. Потеря массы на второй стадии обусловлена преимущественно резким скачком в выделении CO_2 ($\sim 2350 \text{ cm}^{-1}$) и CO (двойная полоса в области $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$), что указывало на начало процессов гомолитического разрыва связей. В этом заключаются различия механизмов деградации в воздушной и инертной средах: на второй стадии разложения кислород способствует

дальнейшему окислению продуктов, образовавшихся на первой стадии. Множество различных схем термической и термоокислительной деструкции различных ПИ представлено в [7,62-65].

Первичные продукты, выделяющиеся при 500 °С для ПИ – это почти исключительно CO₂, что было видно по полосам поглощения в окрестности 2350 см⁻¹, см. рисунок 1.1(б). В отличие от ПИ, ИК-спектры ПА уже при температуре 500 °С в обеих средах состояли из полос, обусловленных выделением CO₂, а также ненасыщенных углеводородов и аммиака. Более интенсивное выделение низкомолекулярных соединений при разложении ароматического ПА, по сравнению с ПИ, демонстрирует меньшую устойчивость к нагреву или окислению амидных звеньев (-NH-CO-) по сравнению с имидными фрагментами на начальном этапе разложения.

При интенсивном разложении ПИ (при ~555 °С) начиналось выделение СО и С-Н, о чем судили по появлению характерных для этих групп двойной полосы в области 1644 см⁻¹ и полосы 3010 см⁻¹, соответственно, см. рисунок 1.1(б). Интенсивность обеих полос росла по мере продолжения деградации и достигала предела в точке абсолютного максимума на дифференциальной кривой ТГА. При ~570 °С слабые ИК-полосы в области 1300 - 1700 см⁻¹ указывали на выделение воды, ненасыщенных ароматических углеводородов и аммиака.

В работе [66] проведен анализ термической и термоокислительной деструкции пленки ПМ-ДАДФЭ методом совмещенного термогравиметрического и дифференциального термического анализа. Температура начала термоокисления пленки была определена промежутком 380 - 400 °С, тогда как в азоте термодеструкция началась после 500 °С. Автор утверждал, что процессы, протекающие в начале термического старения в обеих средах, могут быть связаны с разрывом одной из самых слабых связей в ПИ N-Ph. Оказалось, что последнее не соответствует результатам, представленным, например, в работе V. Henri и соавторов, в которой методом динамического механического анализа (ДМА) показана связь концентрации карбонильных групп в ПМ-ДАДФЭ и интенсивности γ -релаксации в процессе термоокислительного старения при 400 °С [67]. Авторы

утверждали, что наблюдаемое в процессе старения снижение амплитуды γ -процесса и сдвиг в более низкотемпературную область связаны с деградацией полимера по карбонильным группам.

О статистической корреляции содержания карбонильных групп в ПИ различных структур с температурой γ -релаксационного процесса известно из работы С. Вас и соавторов [68]. В работе сравнивались диэлектрические спектры ПМ-ДАДФЭ и других ПИ на основе диангидридов ПМ, БЗФ и диаминов ДАДФЭ, 9,9-бис-(4-аминофенил)фторина, 4,4'-бис-(4''-аминофенокси)дифенилсульфона (СОД) и др. Авторы обнаружили различия в температурах положения максимума γ -релаксационного процесса (T_γ): для ПМ-ДАДФЭ T_γ составляла -78°C , что было выше на $10 - 40^\circ\text{C}$, чем для остальных ПИ. Ранее в литературе было показано, что для ПМ-ДАДФЭ T_γ не зависит от концентрации влаги в среде [69]. В связи с этим авторы установили, что большее значение T_γ для ПМ-ДАДФЭ являлось следствием большей концентрации карбонильных групп в полимере, что соответствовало результатам в [70]. Авторы также отмечали способность карбонильных групп создавать угол закручивания внутри имидных групп и частично изолировать взаимное притяжение макромолекул.

Стоит отметить, что существуют гипотезы [71], в которых предполагается, что начальная стадия окисления связана с разрушением амидных связей, всегда присутствующих в ПИ при двухстадийном способе их получения, и бензольных колец. Однако это предположение является достаточно дискуссионным с учетом высокой стабильности бензольных колец и очень низкой концентрации амидных связей. Присутствие небольшой доли изомеров и амидных связей может влиять на кинетику термического старения, но достоверность выводов, сделанных на основе этих данных, вызывает сомнения ввиду малости вклада таких эффектов.

В работе [72] методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии отраженных электронов анализировали процессы старения в ПМ-ДАДФЭ при 450°C в среде аргона. При термической обработке также было детектировано преимущественно декарбонилирование имидных циклов, тогда как эфирные связи в структурных

единицах ПМ-ДАДФЭ оставались практически неизменными вплоть до 500 °С. Кроме того, было установлено, что термическая обработка при 450 °С и выше в среде аргона приводит к образованию крупных конденсированных ароматических систем, что является процессом, предшествующим графитизации.

Действительно, при термическом старении ПИ в инертной среде при более высоких температурах (580 - 600 °С) различными термическими методами наблюдается интенсивный процесс структурирования, вызванный карбонизацией. Изучению этих процессов посвящено множество работ [73-75]. При таких температурах полимерный материал перестает существовать и становится углеродным.

1.2.2 Аналитические методы исследования кинетики химических процессов термического старения

Информативным аналитическим подходом к контролю процессов химического старения и предсказанию долговечности ПИ является использование моделей, позволяющих рассчитывать кинетические параметры старения. Чаще всего анализируются энергии активации и константы скорости термической и термоокислительной деструкции. Наиболее универсальным подходом к расчету параметров старения является уравнение Аррениуса [76]:

$$k = A \exp\left(\frac{-U_a}{RT}\right), \quad (1)$$

где k – константа скорости старения, A – предэкспоненциальный коэффициент, U_a – энергия активации, которая является инвариантной характеристикой процессов старения, T – абсолютная температура, а R – универсальная газовая постоянная.

При оценке вклада в развитие анализа кинетики процессов старения стоит отметить методы Киссинджера-Озавы и изоконверсионный, а также модели, разработанные на основе уравнения Аррениуса, Н. Еyring, С. Н. Журкова, а также J. Тоор [27,77-79].

Согласно уравнению (1), в работе Н. Р. Прокопчука [80] была рассчитана энергия разрыва связи N-Ph, которая составляла 322 кДж/моль. Эта величина

оказалась наименьшей для связей в ПИ ПМ-ДАДФЭ. Однако энергии активации термического старения ПМ-ДАДФЭ, приведенные в этой же работе из различных источников, находятся в диапазоне 167 - 309 кДж/моль для термического и 142 - 213 кДж/моль для термоокислительного старения. В рассмотренной ранее работе на основе метода Киссинджера-Озавы были вычислены энергии активации термического старения ПИ ПМ-БАКБ для воздушной и азотной сред, которые также были ниже энергии разрыва связи N-Ph и составляли 202 и 224 кДж/моль, соответственно [60]. Н. Р. Прокопчук объяснял меньшие значения энергии активации термического старения ПИ по сравнению с энергией, необходимой для разрыва N-Ph, ослаблением этой связи из-за присутствия в макромолекулах «шарнирных» атомов кислорода, нарушающих сопряжение в полимерной системе.

Похожие значения энергий активации старения ПИ ПМ-ДАДФЭ были получены Х. Лу с соавторами в более поздней работе по моделированию пиролиза методом молекулярной динамики при критически высоких температурах в реакционном силовом поле ReaxFF [81]. Энергия активации термического старения, полученная в результате моделирования, составляла 187 кДж/моль, что в достаточной степени согласовывалось с экспериментальными значениями, полученными в [60,82], и могло быть использовано для характеристики кинетики пиролиза ПИ.

В работе [81] также проведен анализ летучих продуктов разложения ПИ ПМ-ДАДФЭ на основе результатов компьютерного моделирования и было показано, что основными продуктами разложения являются H_2O , CO , H_2 , CO_2 и CN-радикал, который превращается в HCN. При температурах $T > 500^\circ\text{C}$ было обнаружено значительное количество молекул ацетилена. Также было показано, что образование CO_2 состояло из двух этапов: разрушения связи C-N в имидном цикле и последующего разрушения $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}-$, формирующего исходную структуру CO_2 . Путь получения цианорадикала в основном состоял из последовательной диссоциации связи C-N в имидном цикле и реакции декарбонизации бензола, в результате чего образовывались характерные циклопентадиеновые группы,

которые могли бы быть индикатором образования поперечных связей при пиролизе ПМ-ДАДФЭ.

Похожие результаты были продемонстрированы в исследовании разложения при 600 °С в среде азота ПМ-ДАДФЭ и ПИ на основе БЗФ и ДАДФЭ, а также ДФ-*n*Ф методами ТГА, масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии, а также методом молекулярной динамики с использованием пакета DMol³ [83]. При 600 °С в дополнение к связям С-N разрушились и связи Ph-O в диаминных фрагментах макромолекул ПИ, что приводило к формированию углеродной структуры.

В ряде исследований показано, что старение полимеров иногда не следует наиболее широко применяемой температурной зависимости Аррениуса [84,85]. Это несоответствие можно объяснить тем, что на кривизну диаграммы Аррениуса одновременно влияют несколько факторов, как, например, тепло и кислород при термоокислительном старении сверхтонких пленок на воздухе при относительно высоких температурах. Старение на воздухе является гетерогенным процессом из-за окисления с ограниченной диффузией, что было показано авторами в [86]. Эти обстоятельства сделали невыполнимым основное условие применимости модели Аррениуса: старение аналогично реакции первого порядка, что следует учитывать при анализе термического старения материала на воздухе. Гомогенность термического старения в инертной среде зависит от распределения тепла в объеме материала. Однако если теплопроводность материала высока или скорость нагрева достаточно низкая, то материал будет иметь одинаковую температуру в каждой его точке, и старение будет однородным по всему объему, возможно, за исключением нанометровых приповерхностных слоев, для которых в любой среде действуют свои квантовые законы.

Качество анализа кинетики деструкционных процессов по результатам ТГА ПИ имеет весьма заметную корреляцию с выбором программы нагрева. Так, в работе А. Lua и J. Su было показано несоответствие результатов расчета кинетических параметров Аррениуса в условиях изотермического и неізотермического пиролиза ПМ-ДАДФЭ в установке ТГА [82]. Расчет энергии активации пиролиза, константы скорости и предэкспоненциального множителя

проводился при помощи 11 различных математических моделей механизмов реакции. Результаты расчетов кинетических параметров по данным ТГА в изотермических условиях дали несколько завышенные значения, в сравнении с полученными ранее [60,66,81], но находящиеся в относительно узком диапазоне энергий 333 - 370 кДж/моль. Однако расчеты параметров уравнения Аррениуса с использованием тех же математических моделей на основе неизотермических экспериментов показали разброс значений энергий активации 23 - 258 кДж/моль. Результаты работы A. Lua и D. Su продемонстрировали приоритетность выбора изотермического режима ТГА для корректного прогнозирования изменений свойств ПИ при помощи уравнения Аррениуса.

1.3 Физические процессы старения

Термореактивные и многие термопластичные аморфные полимеры (например, ПИ, полистирол, полиметилметакрилат, поликарбонат) чаще всего используются в стеклообразном состоянии. Свойства таких полимеров зависят от времени, которое они пребывают в стеклообразном состоянии, а возникающая временная зависимость свойств материалов создает сложности в прогнозировании сроков их эксплуатации. Благодаря этому в науке о полимерах сформировалось направление, занимающееся исследованием процессов старения в полимерных стеклах [26,87,88]. Фундамент этого направления основан на результатах работы L. Struik [3]. В своей работе автор исследовал физическое старение в жестком поливинилхлориде (ПВХ) испытаниями на ползучесть. После различных времен физического старения t_d при 20 °С у блочных образцов ПВХ изменялась податливость при ползучести при малых удлинениях, а также времена релаксации τ , см. рисунок 1.2.

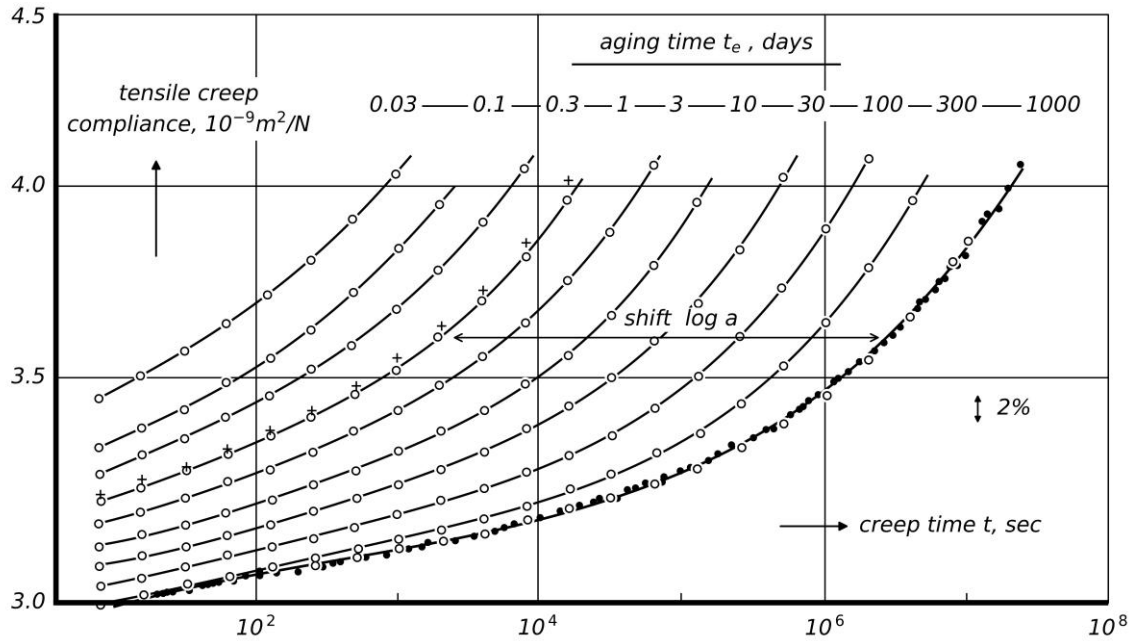


Рисунок 1.2 – Кривые ползучести при растяжении при малых деформациях образцов ПВХ. Все образцы прогреты выше T_g и охлаждены до 20 °С с одинаковой скоростью 2/3 °С/ч. Различные кривые (°) были получены для различных значений времени t_a , прошедшего после отжига. Основная кривая (•) представляет собой результат сложения графиков всех функций, получившийся после параллельного переноса экспериментально полученных кривых ползучести вдоль оси абсцисс [3].

Все кривые ползучести практически идентичны и укладывались в единую кривую, что говорит о том, что физическое старение протекает во времени постоянно и непрерывно без изменения механизма, как, например, в случае вторичных реакций при окислении. Суммарную кривую ползучести в литературе называют суперпозицией времени и напряжения при физическом старении полимерных стекол [89]. L. Struik определил физическое старение как самозатухающий процесс и предложил соотношение, отражающее динамику процесса:

$$M \cdot t_a = \text{const}, \quad (2)$$

где M – параметр, характеризующий сегментальную подвижность макромолекул и зависящий от степени упаковки (т.е. свободного объема) полимера, t_a – время старения.

Автор также предложил описывать смещение кривых ползучести, см. рисунок 1.2, постоянной двойной логарифмической скоростью μ :

$$\mu = \frac{d \log a}{d \log t_a} = - \frac{d \log M}{d \log t_a} \sim 1, \quad (3)$$

где a – величина, характеризующая смещение кривой ползучести.

Также в работе L. Struik было показано, что после старения полимера, например, в течение 1000 дней, его можно вернуть в исходное физическое состояние. Для этого ПВХ необходимо было нагреть выше T_g до 90 °С и охладить до 20 °С. При условии проведения измерения в течение 1 дня результаты испытаний на ползучесть показывали, что все кривые ползучести состаренных образцов после прогрева выше T_g и охлаждения укладывались в одну зависимость, которая была названа кривой суперпозиции. Это означало, что старение является обратимым термодинамическим процессом с точки зрения температуры. Таким образом, временем физического старения t_a считается то время, которое прошло с момента прогрева полимера выше T_g . Процесс отмены так называемой «термической предыстории» в литературе получил название *термическое омоложение* [3]. Физические явления, связанные с релаксационными процессами, получили название «физическое старение».

В соответствии с концепцией L. Struik [3], в работе С. Robertson были проведены испытания на ползучесть пленок ПМ-ОДФО после различных времен старения и показано затухание процесса физического старения в ПИ [90]. Физическое старение при температурах 174 и 224 °С (ниже $T_g = 239$ °С) сопровождалось ростом модуля Юнга и предела пластичности аморфного ПМ-ОДФО. При этих температурах в ПИ не должно протекать термической деструкции и, как следствие, не может быть образования деструкционных сшивок. Такое

поведение является нормальным для многих полимерных систем и является следствием постепенного движения макромолекул, которое приводит к последовательному увеличению плотности материала до «идеального» равновесного значения. Также происходит снижение молекулярной подвижности, что приводит к увеличению модуля Юнга, снижению скорости ползучести и большей склонности к хрупкому разрушению [91].

1.4 Методики ускоренного старения

К сожалению, исследователи, изучающие процессы старения в стеклообразных полимерных системах, сталкиваются с существенными методическими трудностями, обусловленными крайне низкой скоростью релаксационных процессов в этих материалах. Особенно актуальной является эта проблема при исследовании старения термостабильных ПИ, у которых при комнатной температуре ухудшения жесткости или прочности не наступают десятилетиями [92]. Для таких полимеров априорное предсказание долговременного физического поведения становится сложной задачей. L. Srtuik первым систематически исследовал эту проблему и предложил методологию кратковременного старения для предсказания долгосрочного поведения полимеров на основе кратковременных испытаний [3]. Идея автора заключалась в использовании только тех данных о свойствах материала, которые были получены в экспериментах, длящихся значительно меньшее время, в сравнении с длительностью старения. В случае изучения ползучести материала этот подход позволил избежать нелинейностей, вызванных старением полимеров в процессе эксперимента. Совмещение суперпозиции время-напряжение и данных об отжиге различных полимеров при различных температурах позволило определить функцию, позволяющую экстраполировать данные о старении к любым температурам. Ею оказалась растянутая экспоненциальная функция, напоминающая зависимость Аррениуса. Оказалось, что она совпадала для 11 материалов, см. рисунок 1.3.

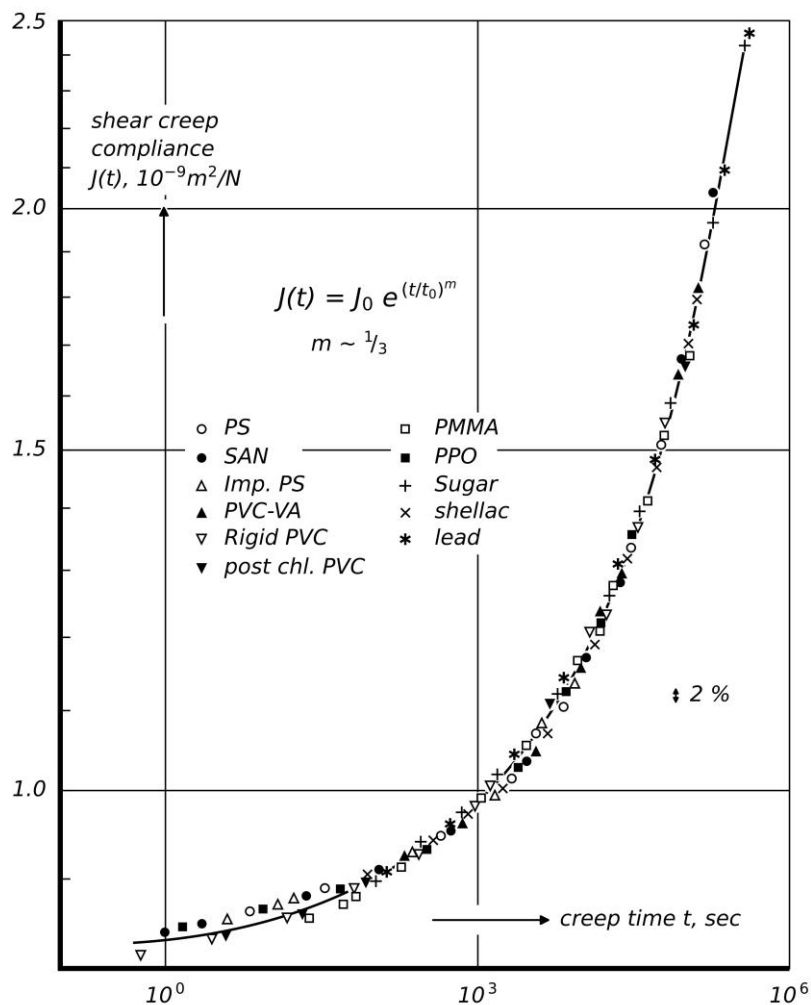


Рисунок 1.3 – Суперпозиция времени и напряжения, предложенная L. Struik для прогнозирования физического старения различных полимеров [3].

L. Struik также предложил концепцию свободного объема v_f для анализа физического старения. Ее основная позиция заключалась в том, что практически все аспекты физического старения можно объяснить изменениями удельного свободного объема. Концепция была успешно опробована на ~ 35 полимерах в условиях физического старения. Схематически концепцию автор изобразил так, как показано на рисунке 1.4.

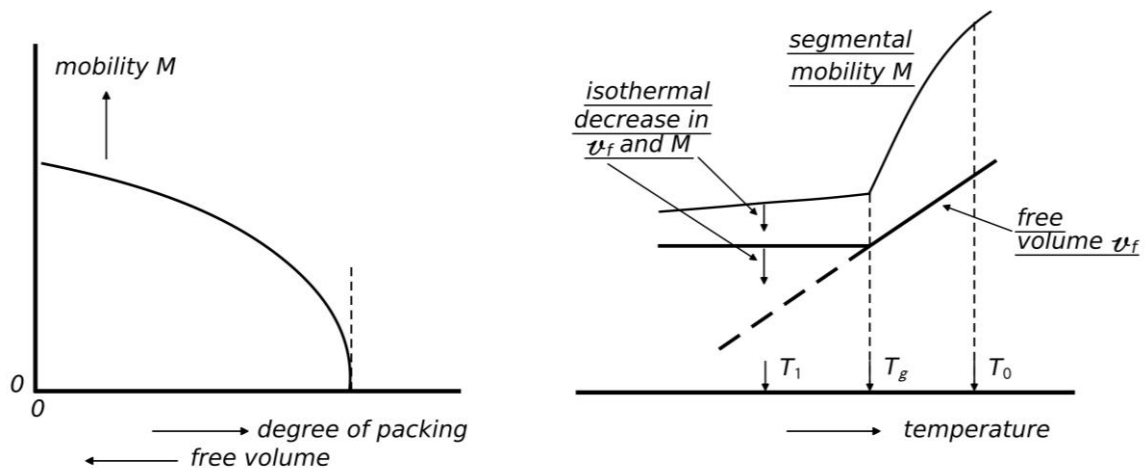


Рисунок 1.4 – Иллюстрация концепции анализа физического старения через изменение свободного объема материала [3].

Причиной возникновения релаксации в аморфных полимерах является их физическое состояние, которое не является термодинамически равновесным: свободный объем, энтропия и энтальпия аморфных полимеров в стеклообразном состоянии практически всегда превышают их равновесные значения [89]. Стремление макромолекул к равновесию инициирует структурную перестройку таким образом, чтобы вызвать уменьшение v_f , сопровождающееся уменьшением энтропии. Например, в испытаниях на ползучесть L. Struik стремление полимера к равновесному состоянию проявлялось в увеличении времени релаксации τ и уменьшении податливости к механической нагрузке как функций времени при старении при 20 °C [3].

Ниже T_g v_f уменьшается до значения, при котором сегментальное движение становится сильно затрудненным. Однако, системе доступны вторичные релаксационные процессы, такие как, например, γ -релаксационные процессы. Такие процессы требуют значительно меньше пространства, поэтому v_f всегда остается достаточно большим, чтобы обеспечивать их протекание. L. Struik подтвердил это для 22 полимеров [3], и этот подход был успешно применен в последующих работах при предсказании долгосрочного поведения различных аморфных и частично-кристаллических полимеров, композитов и других материалов с разной термической историей [93-95].

Температуру обычно рассматривают как фактор, влияющий на скорость физического старения полимеров [96]. Еще L. Struik замечал, что при повышении температуры на 3 °С скорость изменения свободного объема и физического старения увеличивается в 10 раз без изменения механизма [3]. Однако, различные авторы, используя выражение «свободный объем», имеют в виду разное, вследствие чего возникла необходимость разделять свободные объемы [97]:

- Удельный «избыточный» свободный объем v_f , впервые предложенный Я. Френкелем и равный разности объема 1 моля вещества при данной температуре (V_T) и объема 1 моля, экстраполированного к температуре абсолютного нуля (V_0) [98]:

$$v_f = V_T - V_0, \quad (4)$$

- Удельный флуктуационный или вибрационный объем (v_{vib}), равный произведению объема, возникающего в результате отклонений молекулы от ее центра тяжести при тепловом движении (ΔV_ϕ), на число молекул в 1 моле (N_A) [99]:

$$v_{vib} = N_A \Delta V_\phi, \quad (5)$$

- Удельный «пустой» объем (v_e) (чаще всего имеется в виду он, когда упоминают «свободный объем»), равный разности между объемом 1 моля при данной температуре и собственным объемом того же количества молекул (V_{hc}). В случае полимеров V_{hc} часто приравнивают к V_{vdw} [100], где V_{vdw} называют Ван-дер-Ваальсовым объемом молекулы [101,102]:

$$v_e = v_f + v_{vib} = V_T - V_{hc}. \quad (6)$$

L. Struik не разделял свободные объемы так, как это принято делать сейчас, и не пояснил, о каком именно «свободном объеме» идет речь. Но автор неоднократно ссылался на работы Я. Френкеля и R. Doolittle [98,103], которые оперировали именно «избыточным» свободным объемом v_f .

Ю. Костина с соавторами проводили оценку изменения «пустого» свободного объема v_e ПИ ULTEM® после «отжига» в течение 2 часов при температурах 225 - 235 °С (выше T_g на 10 - 20 °С) [104]. Данные, полученные авторами, свидетельствовали об увеличении свободного объема в материале после термообработки, что было связано с разрыхлением структуры и ослабеванием ароматических взаимодействий. Работ по систематическому исследованию изменений свободного объема при термическом старении ПИ в области выше T_g при различных температурах и длительностях воздействия нет, что связано с трудностями контроля процессов, ответственных за изменения межмолекулярных взаимодействий. Эволюция таких взаимодействий в нанокompозитах на основе ПИ тоже ранее не исследовалась.

R. Doolittle [103] одним из первых установил связь вязкости (и времени релаксации из-за их взаимной линейной зависимости) со свободным объемом, модифицировав уравнение L. Andrade:

$$\eta = A \cdot \exp\left(\frac{B}{T}\right), \quad (7)$$

где A , B – константы, а T – абсолютная температура. Константу B часто называют энергией активации U_a и связывают с диффузионным движением.

R. Doolittle в [103,105] рассматривал жидкости как тела, состоящие из «заполненного пространства» объема V_0 и свободного «пространства» или избыточного объема v_f , что вполне хорошо переносится на полимеры [106]. Заполненный объем считался предельным объемом, до которого мог бы сжаться полимер при понижении температуры тела до абсолютного нуля без изменения фазы. Это означает, что речь идет именно об избыточном свободном объеме, согласно определению Я. Френкеля. Отметим, что заполненный объем включает в себя некоторое всегда присутствующее пустое пространство, которое не может быть измерено напрямую, из-за чего его нельзя учесть при расчете молекулярного объема на основе размеров атомов.

В своей работе, посвященной измерениям корреляций между вязкостью (η) и температурой T с аналогичной формой уравнения для времени релаксации, R. Doolittle предложил ввести замену для температуры T в уравнении (7) на соответствующее значение относительного «избыточного» свободного объема $(V_T - V_0) / V_0$:

$$\eta = A \cdot \exp\left(\frac{B \cdot V_0}{V_T - V_0}\right) = A \cdot \exp\left(\frac{B \cdot V_0}{v_f}\right) = A \cdot \exp\left(\frac{B}{\phi}\right), \quad (8)$$

где $\phi = v_f / V_0$ – относительный «избыточный» свободный объем.

Уравнение (8) получило название «уравнение Дулитла». Для стеклообразных систем характерно то, что кажущаяся энергия активации B , которая в уравнении Аррениуса считается постоянной, увеличивается при понижении температуры [97]. При этом любое внешнее воздействие (тепловое, механическое, электромагнитное воздействие и др.) на полимер может приводить к ускорению релаксационных процессов, которые нелинейны и от длительности которых зависят многие свойства материалов. Такое «сверхаррениусовское поведение» было описано с помощью феноменологической модели Фогеля-Фулчера-Таммана (VFT) [107-109]. Выражение для времени релаксации (с аналогичной формой для вязкости) имеет следующий вид:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right), \quad (9)$$

где T – температура, B – константа, а T_0 – «идеальная» температура стеклования или температура Фогеля, которая достигается в случае предельно плотной упаковки макромолекул и не допускает присутствия v_f [107].

Физические процессы старения не связаны с изменением химической структуры макромолекулы, а лишь с изменением ее конформации и межмолекулярных расстояний. В условиях физического старения изменения в флуктуационном свободном объеме в первом приближении представляются много

меньшими, чем изменения в избыточном свободном объеме $\Delta v_{vib} \ll \Delta v_f$. В этой связи именно с изменением избыточного свободного объема v_f в большей степени связано физическое старение.

Сама концепция свободного объема стала популярной как способ объяснения и количественной оценки эволюции различных свойств, таких как вязкость η , время релаксации τ и т. д., при изменении температуры. Помимо приложений, связанных со старением полимеров, концепция нашла применение в газодинамике полимерных мембран [110], а также электрофизике, поскольку от наличия «пустот», заполняемых воздухом, зависит диэлектрическая проницаемость материала [111].

Позже методология анализа кратковременного старения многократно модифицировалась и в результате нашли свое применение не только уравнение Аррениуса, а еще такие методы, как Эйринга [112], Журкова [113], принципы суперпозиции время-напряжение L. Struik, время-время эксперимента-температура Y. Joshi, уравнение Williams-Landel-Ferry [77,89,114], а также широко используются эмпирические методы прогнозирования усталости [77].

Для ПИ именно последние оказались наиболее эффективными при прогнозировании их срока службы в кратковременных механических испытаниях [115]. Испытания пленочных образцов в режиме одноосного растяжения являются достаточно короткими и исключают необходимость учета времени физического старения во время эксперимента. В качестве характерных показателей эффективными оказались константы скорости старения β_a рассчитанные по эмпирически полученным соотношениям (10) и (11):

$$\lg \sigma_p = \lg \sigma_{p0} - \beta_a \cdot t, \quad (10)$$

$$\frac{\varepsilon_{p0}}{\varepsilon_p} = 1 + \beta_a t, \quad (11)$$

где σ_{p0} и ε_{p0} – прочность и предельная деформация пленок в исходном состоянии, σ_p и ε_p – прочность и предельная деформация пленок после термообработки, t –

длительность термообработки, β_a – скорость старения или скорость изменения характерного показателя старения. Следует отметить, что эти эмпирические формулы удовлетворительно выполняются только на спадающем участке изменения характерных показателей старения в изотермических условиях [7,115].

М. Frigione и А. Rodríguez-Prieto сравнивали результаты многих полевых и спрогнозированных по ускоренным лабораторным экспериментам испытаний полимеров в условиях радиационного и термического старения [116]. Авторы систематически наблюдали расхождения между реальными и предсказанными результатами по ускоренным испытаниям из-за неэффективности последних для воспроизведения воздействия сложных погодных условий в ускоренных тестах. Тем не менее, даже несмотря на то, что процедуры ускоренного старения не могли применяться непосредственно для надежного прогнозирования долгосрочного поведения полимеров, результаты таких испытаний, проведенных на открытом воздухе или в иных условиях, могут быть полезны для качественной оценки воздействия атмосферы и использоваться в качестве сравнительного контроля пределов использования различных материалов.

1.5 Подходы к повышению устойчивости полимерных материалов к термическому старению

Относительная простота синтеза и широкие возможности по варьированию молекулярной структуры ПИ позволяют достаточно точно контролировать свойства получаемых материалов. Для исследования влияния различных факторов на термостабильность ПИ они подвергаются различным модификациям как химическими, так и физическими методами.

1.5.1 Химическая модификация термических свойств ПИ

Целью химических модификаций ПИ является улучшение термических свойств получаемых на их основе материалов. Для реализации этой практически важной задачи проводится установление корреляций между химическим строением, надмолекулярной структурой и физическими или химическими свойствами полимеров.

Для повышения показателей термостойкости ПИ хорошо зарекомендовало себя введение фторсодержащих групп в состав макромолекул. Добавление атомов фтора в структуру повышает термостойкость за счет прочных внутримолекулярных связей С- F (например, при использовании 4,4'-(гексафторизопропилиден)дифталевого ангидрида (6ФДА) [117]). Достичь повышения термостабильности полимера можно сшиванием макроцепей: формирование сетчатых структур на стадии имидизации (например, с использованием трифункциональных мономеров) ограничивает подвижность цепей, повышает T_g и показатели термостойкости. Так, были разработаны термически стабильные сшитые фторсодержащие ПИ для приложений газоразделения [118] или сшитый LARC-13[®] [46].

Пленки ПИ обычно имеют желтый цвет и являются прозрачными материалами, что важно для оптоэлектроники. В работе [119] авторы утверждали, что именно прозрачные и термостойкие ПИ должны быть использованы при производстве органических светодиодных экранов, поскольку при получении таких устройств материалы могут подвергаться воздействию температур, превышающих 450 °С. Авторами показано, что сшивание цепей ПИ влияет на оптические характеристики материала: может приводить к потере характерного желтого цвета и ухудшению светопропускания [119,120].

Эффективным подходом к повышению термостабильности ПИ является увеличение концентрации ароматических и гетероциклических фрагментов в макромолекулах. Использование циклических структур увеличивает энергию межмолекулярных взаимодействий (в том числе ароматических), увеличивая T_g и снижая скорость диффузии кислорода в объем полимера, что повышает

термическую стабильность. Так, например, был разработан частично-кристаллический полиимид Aurum [121]. Этот материал синтезируется из ПМ и 4,4'-бис(3-аминофенокси)бифенила и обладает высокой теплостойкостью с температурой стеклования $T_g = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ за счет присутствия в диаминовом фрагменте бóльшего числа бензольных колец на единицу звена. Компания E.I. du Pont de Nemours and Company разработала еще один полиимид на основе ПМ под названием VESPEL®. Его T_g достигает $385\text{ }^{\circ}\text{C}$. S. Tamaï и A. Yamaguchi [122] также достигали успеха в получении серии термопластичных ПИ, используя ПМ и эфирные диамины при синтезе.

В последние годы в литературе сформировалась область исследования сополимеров, у которых в основной цепи содержатся звенья ПМ-ДАДФЭ «Kapton-type Polyimides» [123-125]. Современные исследования также включают такие сополимеры, как полиамидоимиды [126], полиэфиримиды, ПИ-силоксаны [127] и различные сополиимиды [128].

Вариация мономеров позволяет регулировать механические свойства, термостабильность и окислительную стабильность, что критически важно для применения материалов в условиях термического старения.

1.5.2 Методы физической модификации материалов на основе полиимидов

Структурная или физическая модификация представляет собой направленное изменение физико-механических свойств полимеров за счет воздействия физическими факторами на надмолекулярную структуру. При этом химическое строение макромолекул остается неизменным. Однако, неверно полагать, что физическая модификация не влияет на химические свойства полимеров: реакционная способность полимеров во многом определяется молекулярной физикой полимерного вещества (подвижностью макромолекул, упаковкой, доступностью реакционных центров и т.д.).

Главное достоинство методов физической модификации в их технологичности. Например, на выходе из экструдера ПИ находится в вязкотекучем физическом состоянии. Если скорость приемного устройства

превышает скорость движения экструдата, то происходит одноосное ориентирование макромолекул ПИ [129]. Дальнейшее охлаждение материала приводит к уменьшению подвижности макромолекул, при этом содержание кристаллической фазы в кристаллизующихся полимерах увеличивается, вследствие чего происходит заметное упрочнение материала в направлении вытяжки. Повышение ориентации макромолекул должно способствовать уменьшению свободного объема v_f полимера, а значит, уменьшать скорость диффузии кислорода в объем полимера и замедлять процессы как физического, так и химического старения. Однако, неожиданными оказались результаты работы M. D. Shelby и G. L. Wilkes [130], в которой сравнивались последствия физического старения ориентированных и неориентированных пленок поликарбоната и полистирола согласно концепции L. Struik. С помощью дилатометрии авторами было показано, что присутствие ориентированных макромолекул в поликарбонате и полистироле приводит к систематическому повышению скорости изменения свободного объема v_f в условиях термообработки ниже T_g (т.е. к ускорению физического старения). С другой стороны, испытания на ползучесть при растяжении тех же полимеров показали небольшое снижение скорости горизонтального сдвига кривых μ для ориентированных образцов в сравнении с исходными (т.е. по этому показателю скорость старения снизилась). Результаты, как отметили сами авторы, несколько противоречивые, а выводы о влиянии ориентации полимеров на механизмы и скорость старения во многом зависят от выбора метода исследования.

Среди других методов физической модификации можно выделить изменение природы растворителя и режима его удаления при изготовлении пленок, покрытий или волокон из растворов ПИ [131,132]. Растворитель является эффективным пластификатором, поэтому при температурах ниже T_g его молекулы обеспечивают повышенную подвижность макромолекул и тем самым влияют на скорость физического старения. По мере испарения происходит примерно то же, что и при охлаждении расплава полимера. Скорость удаления растворителя оказывает непосредственное влияние на физическую структуру изделия на основе ПИ. Кроме

того, режим удаления растворителя из системы может влиять на макроструктуру материала: пористость, шероховатость или однородность поверхности.

Широко применяются пенополиимиды, которые нередко относят к композиционным материалам [133]. Такие материалы получают реакцией алкильного эфира тетракарбоновой кислоты с диамином и образованием соответствующего форполимера [134]. Альтернативой может быть водорастворимая аммонийная соль полиамидокислоты [135]. Можно ли считать такие материалы композитами – вопрос дискуссионный, однако использование материалов с низкой теплопроводностью является весьма перспективным в разработке термостабильного материала.

К числу наиболее распространенных подходов к модификации свойств ПИ относится создание композитов, совмещающих в себе свойства матрицы ПИ и наполнителя одновременно. Различные сочетания используемых при получении композитов материалов позволяют достаточно гибко регулировать комплекс их свойств без трудоемких изменений химической структуры ПИ. Добавкам, введением которых на сегодняшний день удалось модифицировать термическое старение ПИ, посвящены следующие подразделы литературного обзора.

1.6 Композиты на основе полиимидов с добавками, модифицирующими старение

Особенную роль в производстве новых полимерных материалов играет сочетание ПИ и наполнителей различной природы, размера и формы. Введение добавок в термостойкие ПИ является более практичным подходом к получению материалов на полимерной основе с уникальными эксплуатационными свойствами, чем разработка и синтез новых химических соединений.

Композиционные материалы на основе ПИ в настоящее время широко используются в качестве основы для легких и прочных конструкций, покрытий, защищающих от перегрева, гибких дисплеев и сенсоров, биосовместимых имплантатов и др. Колоссальный интерес к композитам подкреплен уже реализованным на сегодняшний день внедрением этих материалов в

промышленность основными конкурентами Российской Федерации в области исследования космоса – National Aeronautics and Space Administration (NASA), а также рядом промышленных гигантов, как, например, Mitsubishi Motors Corporation или DuPont de Nemours.

Для высокотемпературных приложений, в том числе изготовления изделий для космических летательных аппаратов, используют композиты на основе ПИ PMR-15[®] ($T_g = 350 - 360$ °C) или DMBZ-15[®] ($T_g > 400$ °C), содержащие волокна графита, как правило, марки Solvay THORNEL[®] T650-35 [12,136]. Авторы показали, что введение углеродных волокон в матрицы ПИ существенно снизило скорость потери массы композитов в условиях термоокислительного старения в сравнении с ненаполненными образцами. При этом по окончании экспериментов значения массы были выше у образцов, у которых начальная толщина была больше, что положительно сказывалось на механических свойствах композитов. Существуют линейные зависимости между механическими свойствами композита на основе ПИ с углеволоконной тканью и глубиной образования поверхностных дефектов, сформировавшихся в процессе термоокислительного старения [137]. Авторы предположили, что увеличение толщины образца и введение углеродного наполнителя уменьшает объемную концентрацию дефектов в исследуемых образцах, что существенно увеличивает прочность на сжатие композитов после длительного старения. Если первое верно, то эффект проявлялся бы и на ненаполненных пленках, что опровергается в [58]. Второе не может быть верно из соображений наличия межфазной границы, состоящей преимущественно из воздуха, что, безусловно, является дефектом структуры.

В своей работе G. Schoerppner и соавторы исследовали термоокислительное старение ориентированного углепластика на основе ПИ PMR-15[®] и волокна марки G30-500[®] [138]. Авторами было показано, что распространение окисления от поверхности вглубь материала происходит с разной скоростью в зависимости от ориентации волокон. В работе также была предложена эмпирическая модель, которая по потерям массы позволяла прогнозировать поведение композитов при длительном старении.

Одним из перспективных подходов является модификация не только самой матрицы ПИ, но и поверхности наполнителя. В обзоре [139] отмечено, что обработка углеродных волокон ПАК, низкотемпературной плазмой и силановыми агентами позволила улучшить смачиваемость и адгезию между волокном и ПИ. В результате это повысило трещиностойкость, ударную вязкость, термостойкость и T_g материала. Из этого был сделан вывод об увеличении стойкости материала к термоокислительному старению. Y. Liu с соавторами отмечали перспективность использования в качестве наполнителей ПИ углеродных волокон в сочетании с углеродными нанотрубками [140]. В основе предложения авторов была способность наноразмерного углеродного наполнителя влиять на ударную вязкость полиимидной смолы. При этом понимания того, как размерность УНЧ влияет на термическое старение полимеров, в частности ПИ, в современном материаловедении нет.

Исследование влияния наноразмерных наполнителей на процессы термического старения пленочных материалов на основе ПИ представляет собой актуальную задачу, решение которой может привести к созданию новых материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Стойкость к старению нанокомпозитов в процессе эксплуатации, особенно в условиях термического старения, остается важной проблемой, требующей глубокого научного понимания.

Наибольших успехов в повышении термостабильности по критерию термостойкости материалов на основе ПИ удавалось достичь введением оксидных наночастиц, таких как CeO_2 [19], Fe_3O_4 [141], SnO_2 [142] и Al_2O_3 [143]. Однако, такие наночастицы обычно имеют квазисферическую форму, из-за чего весьма незначительно влияют на механические свойства материалов на основе ПИ. При этом металл-оксидные наночастицы вступают в крайне слабые взаимодействия с макромолекулами ПИ, что значительно ограничивает спектр их применения.

С другой стороны, при введении УНЧ в ПИ одним из ключевых факторов, ответственных за формирование свойств нанокомпозитов, являются ароматические взаимодействия наполнителя с макромолекулами полимера. Взаимодействия

обусловлены перераспределением электронных плотностей в макромолекулах вследствие перекрытия π -орбиталей фрагментов макромолекул и ароматической структуры наполнителя [144]. Однако, использование УНЧ в качестве модификаторов термических свойств полимерных материалов – тема, которой уделяется сравнительно мало внимания в научной литературе. Это связано, прежде всего, с неполнотой накопленных знаний о временной и температурной эволюции взаимодействия УНЧ с матрицей ПИ и весьма скудным представлением о механизмах термодеструкции нанокомпозитов на основе ПИ.

1.7 Влияние углеродных наночастиц на свойства полиимидов

Одним из ключевых эффектов, определяющих характер изменений свойств композитов в процессе термического старения, является эволюция физических и химических взаимодействий между компонентами материала. Среди полимеров, характеризующихся выдающимися межмолекулярными взаимодействиями, следует выделить ПИ, представляющие класс гетероароматических соединений. Уникальные эксплуатационные свойства ПИ, такие как высокая термическая стабильность и термостойкость, механическая прочность, химическая стойкость и электроизоляционные свойства, во многом обусловлены ароматическими взаимодействиями между макромолекулами.

Введение наполнителей, таких как УНЧ, является одним из наиболее эффективных подходов к влиянию на множество характеристик ПИ [145]. Особенностью УНЧ является их способность влиять на механические, трибологические, электрические и транспортные свойства материалов на основе ПИ [146,147]. На молекулярном уровне изменения этих свойств в результате введения УНЧ взаимосвязаны с взаимодействиями макромолекул с поверхностью наполнителя (в том числе ароматическими), которые впоследствии модифицируют систему π -сопряжения в полимере.

Термическое старение нанокомпозитов на основе ПИ, по аналогии с ненаполненными материалами, является комплексом физико-химических процессов, включая деструкцию, окисление, реорганизацию макромолекул и т.д.

Эти процессы могут существенно влиять на эволюцию взаимодействий между компонентами композитов, что, в свою очередь, определяет изменения в электронных, оптических и механических свойствах материала. Однако, несмотря на значительный прогресс в области исследования композитов, механизмы реконфигурации π - π -взаимодействий в композитах типа ПИ/УНЧ в условиях термического старения остаются недостаточно изученными.

L. Nayak и соавторы исследовали влияние 0.25 - 5 мас.% УНТ и УНВ на процессы термического старения в нанокompозитах на основе 6ФДА и ДАДФЭ [148]. Оценка потери массы образцов проводилась в среде азота с использованием динамического и изотермического ТГА при 500 °С, а тепловые эффекты контролировались при помощи ДСК. Каждый нанокompозитный материал продемонстрировал замедленную деградацию по сравнению с ненаполненным ПИ как при динамическом нагреве, так и в изотерме, см. рисунок 1.5.

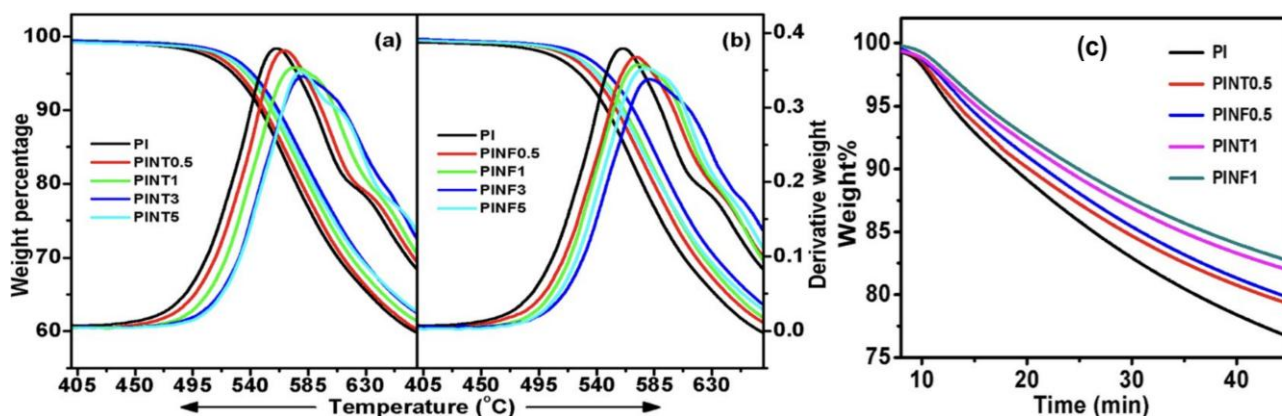


Рисунок 1.5 – Кривые ТГА и дифференциального ТГА (ДТГ) для нанокompозитов на основе ПИ 6ФДА-ДАДФЭ с количеством (а) УНТ и (b) УНВ от 0 до 5 мас.%, а также кривые ТГА для серии образцов в изотермическом режиме при 500 °С (с) [148].

По мнению авторов, повышение термостойкости нанокompозитов было связано со способностью наночастиц удерживать летучие продукты, выделяющиеся при термическом разложении ПИ. Это подтверждалось большей

остаточной массой нанокompозитов по окончании экспериментов по сравнению с полимером без наполнителя. Вероятно, этот же эффект наблюдался у композитов на основе термореактивных ПИ PMR-15 и DMBZ-15 при введении крупных углеродных волокон T650-35, что обсуждалось ранее.

Для количественной оценки изменения термической стабильности материалов в результате введения УНТ или УНВ L. Nayak и соавторы рассчитали энергию активации U_a процессов старения материалов по данным динамического ТГА в соответствии с методами Flynn-Wall-Ozawa и Kim-Park. Авторы обнаружили, что U_a растет с увеличением концентрации УНЧ. Кроме того, нанокompозиты ПИ + УНВ обладали значительно большей энергией активации процессов старения по сравнению с пленками ПИ + УНТ, однако, с чем это связано, осталось неясным.

В работе С. Akinyi и соавторов [149] представлено оригинальное исследование влияния наночастиц графена (ГНЧ) различных концентраций (до 50 мас.%) на термическую стабильность пленок ПИ ПМ-ДАДФЭ в инертной и окислительной атмосферах. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) авторы показали наличие G-полосы в спектра ПМ-ДАДФЭ + 10 и 30 мас.% ГНЧ, что является следствием присутствия ГНЧ в нанокompозитах, см. рисунок 1.6.

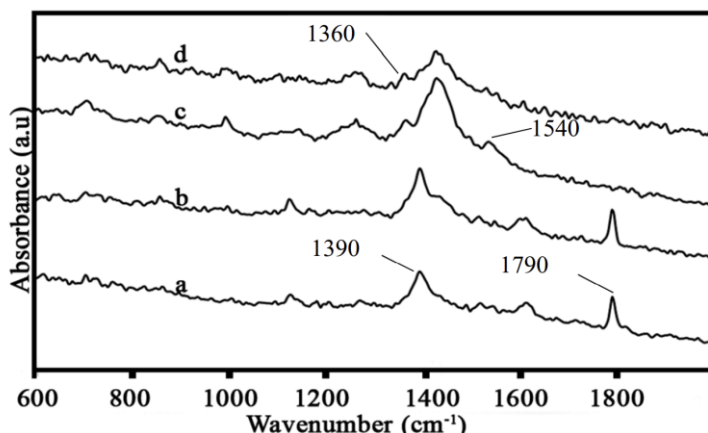


Рисунок 1.6 – Спектры КРС (а) ненаполненного ПИ ПМ-ДАДФЭ и ПИ, содержащего (б) 1 мас.% ГНЧ, (с) 10 мас.% ГНЧ и (д) 30 мас.% ГНЧ при мощности пучка излучения 200 мВт и длине волны $\lambda = 1064$ нм [149].

Результатом введения ГНЧ в ПМ-ДАДФЭ в [149] стало последовательное снижение скорости потери массы нанокompозитами с увеличением концентрации ГНЧ относительно ненаполненного ПИ, см. рисунок 1.7.

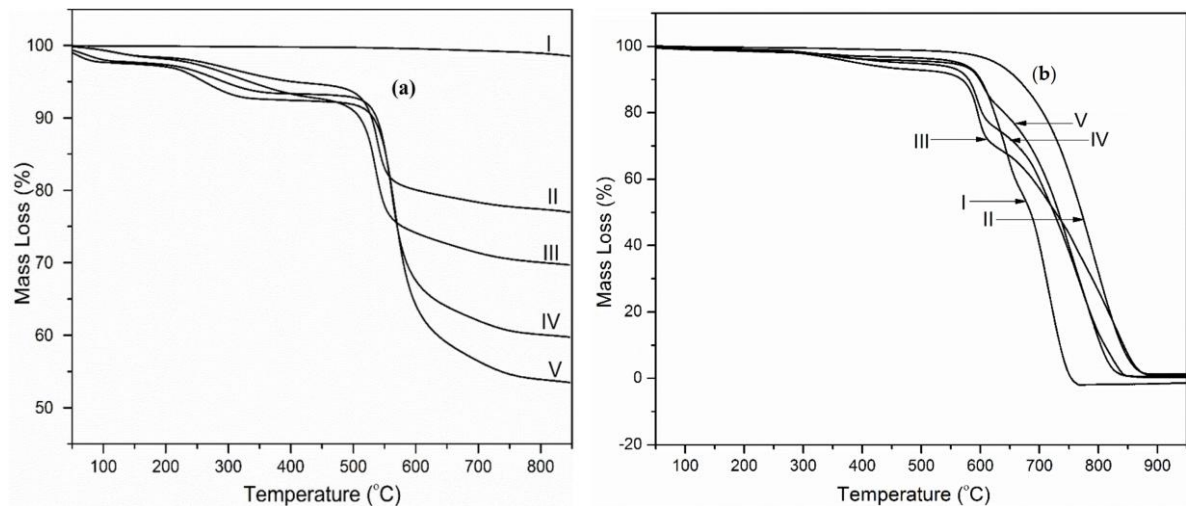


Рисунок 1.7 – (а) Кривые ТГА (I) ГНЧ, (II) ПМ-ДАДФЭ + 50 мас.% ГНЧ, (III) ПМ-ДАДФЭ + 30 мас.% ГНЧ, (IV) ПМ-ДАДФЭ + 10 мас.% ГНЧ и (V) ПМ-ДАДФЭ в азоте при скорости нагрева 30 °С/мин (b) Кривые ТГА (I) ПМ-ДАДФЭ (II) ГНЧ (Gr) (III) ПМ-ДАДФЭ + 10 мас.% ГНЧ (IV) ПМ-ДАДФЭ + 30 мас.% ГНЧ (V) ПМ-ДАДФЭ + 50 мас.% ГНЧ на воздухе при скорости нагрева 30 °С/мин [149].

Авторы объяснили эффект от введения ГНЧ тем, что углеродный наполнитель может частично нарушать процесс имидизации, снижая тем самым термостабильность материала на основе ПИ. Однако, после расчетов энергии активации имидизации методом Киссинджера-Акахиры-Суноса значительных различий в величинах для нанокompозитов и ненаполненного ПИ обнаружено не было: для образцов 0 - 50 мас.% ГНЧ 50 - 70 кДж/моль.

Следует отметить, что при одинаковой скорости разложения полимерной составляющей в ненаполненном образце и нанокompозите, например, содержащем 50 мас.% графена, скорость снижения массы композита по данным ТГА всегда будет наименьшей. Таким образом, эффекты, контролируемые в нанокompозите с большим содержанием УНЧ по потерям массы, могут быть ложноположительными

ввиду значительного увеличения содержания более термостойкой составляющей в сравнении с матрицей.

Авторами также был рассчитан предельный кислородный индекс (LOI) по эмпирической формуле ван Кревелена для термоокислительного старения исследуемых образцов [149]. В результате расчетов было показано, что введение предельной концентрации графена в ПИ привело к увеличению LOI на 24 % в сравнении с ненаполненным образцом, что соответствует существенному снижению горючести материала и, соответственно, росту окислительной стабильности. При этом LOI рассчитывался по значениям остаточных масс в конце эксперимента ТГА, что также требует перепроверки результата.

В работе [150] имеются данные, свидетельствующие о возможности детектирования нековалентного связывания макромолекул сопряженных полимеров с поверхностью УНТ методами ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. В работе [151] исследовались межмолекулярные π - π взаимодействия в полиимидах методом УФ-спектроскопии. Наиболее ценные результаты были получены в работе [152], где изучался π -стэкинг в композите на основе ПМ-ДАДФЭ с УНТ. Авторы наблюдали сдвиг резонансной G-полосы, соответствующей тангенциальным колебаниям атомов углерода, в спектрах комбинационного рассеяния при их сравнении для наночастиц и наночастиц в композите. Авторы утверждали, что ароматические кольца ПИ имеют тенденцию к сильному взаимодействию с УНТ через π - π -взаимодействия и формируют упорядоченное расположение макромолекул на поверхности нанотрубок, что и приводит к увеличению энергии межмолекулярных взаимодействий.

В работах [19,153,154] также сообщалось о том, что углеродные наночастицы различной геометрии могут оказывать влияние на термостойкость и стойкость к термическому старению ПИ в зависимости от их химической структуры. Так, например, в [19] было показано несущественное положительное влияние углеродных наноконусов на термостойкость ПМ-ДАДФЭ в окислительной среде, а

в [153], наоборот, обсуждалось негативное влияние УНВ на термические характеристики ПИ ДФО-СОД.

В конечном счете, вопросы термостойкости, как одной из важнейших характеристик термических свойств нанокompозитных материалов на основе ПИ, достаточно подробно освещаются в периодике последних лет. Однако эквивалентные с точки зрения практической значимости исследования термической стабильности нанокompозитов по каким-либо иным показателям до сих пор не проводились.

Из приведенного литературного обзора следует, что наиболее надежное представление о реальной термостабильности полимера предоставляет лишь изучение изменений всего комплекса физико-химических свойств материалов в условиях изотермической обработки. Естественно, на фоне исследований, демонстрирующих различные, иногда противоречивые, данные, как повышения, так и понижения термических характеристик материалов на основе ПИ в результате введения УНЧ – очень важно качественно и количественно определить термостабильность перспективных композитных материалов по комплексу показателей термического старения, а также оценить эволюцию межмолекулярных взаимодействий различными экспериментальными методами.

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Получение ненаполненных образцов

ПИ обычно получают в две стадии. На первой стадии синтезируется раствор форполимера – полиамидокислоты (ПАК) в среде полярного растворителя, а на второй осуществляется конверсия ПАК в ПИ.

Вариативность свойств материалов на основе ПИ обусловлена широким выбором мономеров. Высокую устойчивость структуры к воздействию агрессивных факторов обеспечивают ароматические фрагменты диангидридов и диаминов в сочетании с имидными циклами. Среди ПИ наиболее широко распространенной структурой является ПМ-ДАДФЭ с коммерческим названием Kapton[®], см. рисунок 2.1.

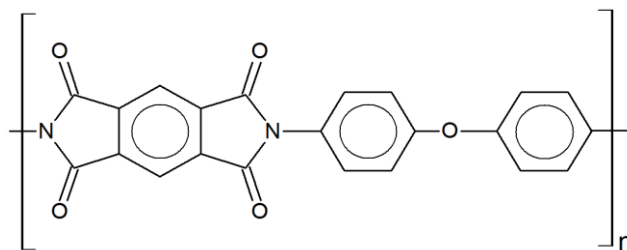


Рисунок 2.1 – Химическая структура ПИ ПМ-ДАДФЭ.

Высокая промышленная востребованность пленок Kapton[®] обусловила выбор ПИ ПМ-ДАДФЭ для изучения роли наночастиц в процессах старения нанокompозитного материала на основе этого ПИ.

Сравнительный анализ ПИ, различающихся наличием и локализацией мостиковых атомов кислорода, позволит выявить влияние химической структуры на характер термоокислительного старения нанокompозитов. Для этого был синтезирован ПИ, у которого диаминный фрагмент – ДАДФЭ, а диангидридный – Р, см. рисунок 2.2. Синтезировали и получали ПАК в лаборатории №1 Синтеза высокотермостойких полимеров НИЦ «КИ» - ПИЯФ - ИВС.

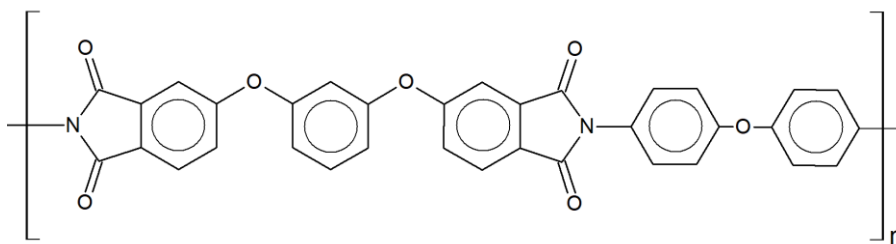


Рисунок 2.2 – Химическая структура ПИ Р-ДАДФЭ.

Были предприняты многочисленные попытки получения структуры, свободной от шарниров в диаминном фрагменте, но содержащей их в диангидридном. Среди таких полимеров были синтезированы следующие структуры: ПИ на основе диангирида Р и *n*-фенилендиамин (*n*Ф), ДФО-*n*Ф, ПИ на основе Р и 4,4'-диамино-*n*-терфенила (ТФ), ДФО-ТФ, ПИ на основе Р и 4,4'-диамин-2,2'-диметилбифенила (мТД), ДФО-мТД в одинаковом растворителе (*N*-МП) и одной концентрации (~15 мас.%). По результатам предварительных механических испытаний для диссертационной работы была выбрана наименее хрупкая матрица ПИ – Р-мТД, см. рисунок 2.3.

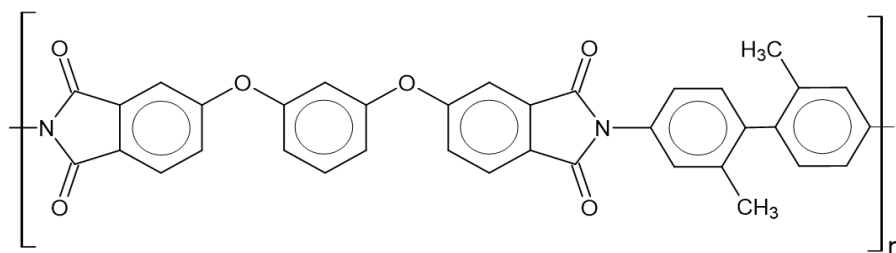


Рисунок 2.3 – Химическая структура ПИ Р-мТД.

Синтез ПАК со свободными от шарнирных атомов радикалами не привел к получению самонесущего пленкообразующего материала, что сделало невозможным дальнейшее испытание подобных слишком жестких матриц. Таким образом, ПИ, представленные на рисунках 2.1 - 2.3, были выбраны в качестве

полимерных матриц для формирования нанокомпозитных и ненаполненных пленок.

ПАК для ПИ ПМ-ДАДФЭ в *N*-МП была приобретена у компании Sigma-Aldrich (Сент-Луис, Миссури, США). Получение контрольных образцов Р-ДАДФЭ и Р-*m*ТД состояло из двух стадий: на первой стадии были получены форполимеры поликонденсацией диангидрида Р (Теххим-Пром, Ярославль, Россия) и диаминов ДАДФЭ (Sigma-Aldrich, Сент-Луис, Миссури, США) или *m*ТД (Lear Chem CO., LTD, Гонконг, Китай) в *N*-МП (Вектон, Санкт-Петербург, Россия). Синтез проводился при температуре 15 °С в атмосфере аргона. Для достижения наибольшей молекулярной массы исходное стехиометрическое соотношение мономеров при синтезе составляло 1:1.

Пленки формовали равномерным поливом раствора ПАК на стеклянную пластину при помощи щелевой фильеры с регулируемым зазором. Затем пленки сушили от растворителя в термостате при 80 °С на строго выровненной по горизонтали поверхности в течение 4 часов в статической атмосфере воздуха. Толщина полученных образцов составляла 25 - 35 мкм.

На второй стадии приготовления проводили конверсию ПАК в ПИ путем нагрева пленок на подложках со скоростью 5 °С/мин до 300 - 360 °С с последующей термообработкой при этой температуре в течение 30 минут.

2.2 Получение нанокомпозитов

2.2.1 Предварительная обработка наночастиц

УНВ и многостенные УНТ были приобретены у Sigma-Aldrich (Сент-Луис, Миссури, США). УНТ склонны к образованию микро- и макроагрегатов из-за возникающих сильных Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, поэтому эти наночастицы предварительно подвергали поверхностной модификации карбоксилированием, см. рисунок 2.4.

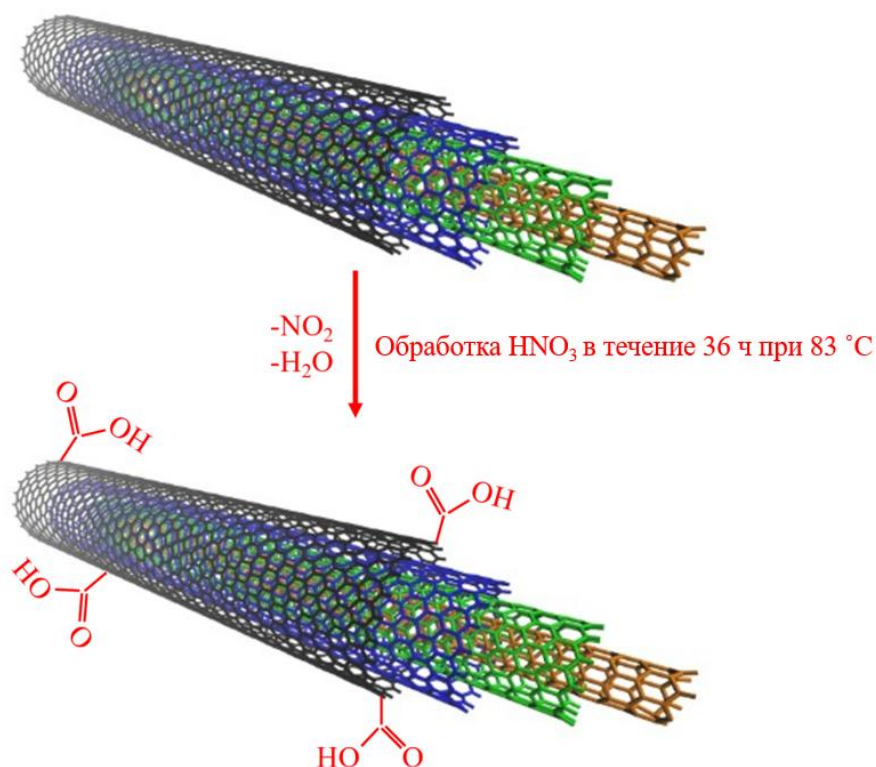


Рисунок 2.4 – Схема карбоксилирования УНТ.

УНТ были обработаны кипящей концентрированной азотной кислотой, после чего дисперсию промыли от остатков азотной кислоты в дистиллированной воде до нейтрального pH. Затем полученную смесь центрифугировали для отделения воды с последующей сушкой. Непосредственно перед введением в ПАК УНВ и УНТ были высушены при 105°C в течение 1 часа для удаления адсорбированной в процессе хранения наночастиц влаги.

2.2.2 Приготовление нанокомпозитных пленок

Нанокомпозитные пленки были получены согласно растворной технологии [7]. Выбор оптимальных концентраций УНТ для исследования термостабильности композитов был основан на результатах работ, в которых исследовалось влияние различных количеств карбоксилированных УНТ на механические свойства ПИ [155,156]. В этих работах сравнивались механические свойства пленок на основе ПМ-ДАДФЭ с концентрациями 0.5 - 3.5 об.% и было показано, что оптимальными

являются значения в диапазоне 1 - 2 об.%. Введение этого наполнителя в концентрации > 2 об.% приводит к чрезмерной агрегации УНТ и снижению деформационных характеристик более чем в 2.5 раза в сравнении с ненаполненными ПИ. Это обстоятельство сделало бы невозможным испытание состаренных нанокомпозитов из-за их охрупчивания. Таким образом, были исследованы образцы с концентрациями 1 и 2 об.% УНТ.

Для УНВ проблема агрегации наночастиц не столь ярко выражена, поэтому этот наполнитель не требует предварительной обработки. Ультразвукового диспергирования наночастиц в химически нейтральной среде растворителя достаточно для достижения высокой степени дисперсности, как показано в [19]. Однако, как и для всех видов нанонаполнителей, для УНВ характерно существование оптимального значения концентрации в полимерной матрице. Известно, что оптимальные эксплуатационные характеристики имеют композиты с 3 - 5 об.% УНВ [19]. В связи с этим для исследования влияния УНВ на термостабильность пленок на основе ПИ были выбраны значения концентраций 3 и 5 об.%.

Смесь рассчитанного количества наночастиц и N-МП подвергали ультразвуковому диспергированию в течение 1 часа, после чего добавляли ПАК к получившейся дисперсии. Смесь ПАК с УНТ/УНВ гомогенизировали верхнеприводной мешалкой со скоростью 1000 об/мин в течение суток. Количество N-МП подбиралось так, чтобы обеспечить полное погружение наночастиц в растворитель и избежать гелеобразования коллоидного раствора наночастиц в результате диспергирования. Далее процедуры получения нанокомпозитных пленок из смесей ПАК + УНТ/УНВ проводились согласно вышеуказанной методике формования пленки.

2.3 Высокотемпературная обработка пленок на основе полиимидов

Перед стимуляцией термического старения все исследуемые пленки были нарезаны медицинским скальпелем на полосы шириной 1 мм и длиной 30 мм. Далее образцы закреплялись в специальных пружинных рамках, см. рисунок 2.5,

обеспечивающих отсутствие контакта «рабочей» части композитных пленок с другими образцами и внутренней поверхностью термокамеры.



Рисунок 2.5 – Фотография пружинной рамки, предназначенной для индивидуального старения пленочных образцов.

Затем серии нанокомпозитных и контрольных образцов были подвергнуты термическому старению в атмосфере воздуха в термокамере. Температуры старения подбирались на основе данных о термостойкости полимерной матрицы исследуемых образцов. Условием выбора температурного режима был охват всех стадий химического старения матриц ПИ: от T_g до показателя термостойкости τ_0 , когда деструкция ПИ по данным ТГА еще не началась; от τ_0 до τ_1 , когда деструкция началась, но протекает медленно; от τ_4 до τ_5 , когда деструкция протекает интенсивно по данным ТГА. Длительности периодов, в течение которых образцы подвергались термическому старению, выбирались и ограничивались таким образом, чтобы образцы были пригодны для проведения механических испытаний, т.е. были не слишком хрупкими.

2.4 Механические испытания

Для всех исследуемых образцов были определены механические характеристики в режиме одноосного растяжения в соответствии с ГОСТ 14236-81 для ненаполненных и ГОСТ Р 56785-2015 для нанокомпозитных пленок [157,158]. Испытания проводились при помощи универсальной установки для механических

испытаний AG-100kNX Plus (Shimadzu, Япония) со скоростью растяжения 10 мм/мин. Образцы одинаковых размеров получали с помощью медицинского скальпеля и шаблона для формования полос шириной 1 мм с взаимно параллельными сторонами. Толщина пленок фиксировалась при помощи контактного толщиномера, а ширина при помощи оптического микроскопа ADF U300, Китай.

По результатам механических испытаний 9 образцов каждого типа определялись модуль Юнга E , прочность при растяжении σ_p и предельная деформация ε_p . Результаты испытаний представлены в виде рассчитанного на начальное сечение образца среднего арифметического значения каждого параметра со стандартным отклонением.

Для количественной оценки влияния наночастиц на стойкость материалов к термическому старению был использован важный для прикладных работ критерий «половинной прочности» [7]. В частности, была определена продолжительность изотермической термообработки $\tau_{\sigma_p/2}$, после которой прочность материалов снижалась на 50 % от начального значения для образцов в исходном состоянии.

2.5 Термогравиметрические испытания

Исследование термических свойств образцов проводилось с использованием совмещенного термического анализатора DTG-60 (Shimadzu, Япония). Для динамического ТГА пленочные образцы массой 5.0 - 5.2 мг, помещенные в корундовый тигель, нагревали в атмосфере воздуха до 800 °С со скоростью 5 °С/мин. В изотермическом режиме ТГА образцы массой 5.0 - 5.2 мг выдерживали в статической воздушной атмосфере при $T = 400, 450$ или 500 °С. Для этого образцы, помещенные в корундовые тигли, нагревались по следующей программе: со скоростью 50 °С/мин от комнатной до температуры $(T - 10)$ °С, затем со скоростью 5 °С/мин до T с последующей выдержкой в статических условиях в течение 30 минут. В процессе испытаний регистрировались кривые потери массы ($m(T)$ или кривые ТГА), на основе которых были получены кривые ДТГ. Также кривые ТГА были использованы для определения индексов термостойкости τ_0 и τ_5 ,

которым соответствуют значения температур, при которых материал в тигле начинает деструктурировать (τ_0) и потерял 5 % (τ_5) от первоначальной массы вследствие термодеструкции.

2.6 Диэлектрические испытания

Диэлектрическая спектроскопия была проведена с использованием широкополосного диэлектрического спектрометра Novocontrol BDS Concept 22 (Германия). Установка позволяет анализировать температурные (в интервале 25 - 300 °C) и частотные (в пределах от 0.1 Гц до 3 МГц) зависимости для большого числа диэлектрических характеристик пленок при приложении переменного электрического поля с напряжением $U = 1$ В. В результате испытаний были определены такие характеристики материалов, как мнимая ε'' и действительная ε' части комплексной диэлектрической проницаемости и тангенс угла потерь (коэффициент диссипации) $\text{tg}(\delta)$. Образцами являлись пленки размером 25 x 25 мм и толщиной 20 - 25 мкм. Для исходных образцов было проведено два сканирования: первое было проведено в условиях нагрева пленок со скоростью 10 °C/мин до T_g матрицы для снятия термической предыстории, а результаты второго сканирования использовались для анализа свойств исследуемых образцов. Для исследования процессов термического старения образцов, подвергнутых термообработке, были проанализированы результаты первого сканирования.

2.7 ИК-спектроскопия

ИК-спектры исходной и состаренной пленок были получены в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на ИК-Фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker, Биллерика, Массачусетс, США) при комнатной температуре в диапазоне 4000 - 550 см^{-1} (количество сканирований: 30). Использовались кристаллы ZnSe в качестве элементов отражателя НПВО (Pike Technologies, Висконсин, США). После регистрации спектров была произведена коррекция с учетом глубины проникновения ИК-излучения в зависимости от длины волны λ . ИК-спектры были получены в группе №21 Спектроскопии полимеров НИЦ «КИ» - ПИЯФ - ИВС.

2.8 Сканирующая электронная микроскопия

Изображения СЭМ высокого разрешения получали на хрупких сколах пленок, охлажденных жидким азотом до криотемператур, с помощью микроскопа Supra 55VP (Carl Zeiss, Оберкохен, Германия), оснащенного детектором вторичных электронов. Образцы устанавливали на держатели микроскопа и покрывали тонким слоем платины. Изображения были получены в лаборатории №8 Механики полимеров и композиционных материалов НИЦ «КИ» - ПИЯФ - ИВС.

2.9 Термомеханический анализ

Измерение температур стеклования T_g исследуемых ПИ и композитов на их основе проводилось согласно ГОСТ 32618.2-2014 [159] в режиме неизотермической ползучести на установке Hyperion TMA 402 F1 (Netzsch, Германия) в потоке аргона (70 мл/мин). В процессе испытаний применялись два различных режима прикладываемого к образцу напряжения, поскольку исследуемые матрицы ПИ существенно различаются по термомеханическому поведению. Р-ДАДФЭ является гибкоцепным ПИ и после перехода через T_g образцы на его основе сильно растягиваются и в случае приложения к ним сколь угодно значительной нагрузки величина их деформации довольно быстро выходит за пределы измерения термомеханического анализатора (предел измерений по перемещению ± 2.5 мм). По этой причине к ненаполненным и нанокомпозитным пленкам Р-ДАДФЭ была приложена нагрузка 25 кПа, в то время как для образцов полужестких ПИ ПМ-ДАДФЭ и Р-мТД и композитов на их основе, характеризующихся более высокой жесткостью, прикладывали нагрузку 0.5 МПа (при более низких нагрузках не удавалось четко зафиксировать изменение податливости материала при переходе через T_g). В процессе испытаний образцы шириной 2 мм и рабочей длиной 5 - 10 мм нагревали со скоростью 5 °С/мин. Результатом испытаний были термомеханические кривые, по изменению наклона которых были определены T_g исследуемых материалов.

2.10 Флотационный метод измерения плотности пленок

Плотность ненаполненных и нанокомпозитных пленок ρ определяли флотационным методом при температуре $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ на фрагментах образцов массой 2.0 - 2.2 мг. В качестве флотационной жидкости использовали смесь четыреххлористого углерода и толуола, для которых $\rho = 1.595$ и 0.866 г/см^3 , соответственно. Температуру жидкости контролировали и поддерживали с помощью жидкостного термостата MLV U7C (VEB MLW Prüfgerate-Werk Medingen, Германия).

Фрагменты пленок помещали в сосуд с флотационной жидкостью и в зависимости от поведения образца (всплывание или погружение) постепенно добавляли в жидкость более тяжелый или более легкий компонент смеси, перемешивая механической мешалкой в течение 10 минут. Изменением соотношения компонентов добивались равенства ρ для жидкости и образца, то есть состояния флотационного равновесия, при котором образец не тонет и не всплывает, а находится во взвешенном состоянии в объеме смеси в течение как минимум 20 минут. Плотность полученной смеси определяли методом гидростатического взвешивания.

Расчетные значения плотности исследуемых нанокомпозитных пленок определяли в соответствии с аддитивностью ρ по формуле [160]:

$$\rho_{add} = C_{\text{ПИ}} \cdot \rho_{\text{ПИ}} + C_{\text{УНТ}} \cdot \rho_{\text{УНТ}}, \quad (12)$$

где $C_{\text{ПИ}}$ – объемная концентрация ПИ, $C_{\text{УНТ}}$ – объемная концентрация наполнителя в нанокомпозите, $\rho_{\text{ПИ}}$ – плотность ненаполненного ПИ, определенная флотационным методом, $\rho_{\text{УНТ}}$ – плотность УНТ (2.0 г/см^3).

2.11 Масс-спектрометрия

В работе был реализован комплексный термический анализ в режиме совмещения техник ТГА и МС. Для нагрева образцов и регистрации кривых ТГА был использован прибор TG 209 F1 Iris (NETZSCH, Германия), а для анализа газообразных продуктов разложения материалов квадрупольный масс-спектрометр QMS 403 C (NETZSCH, Германия), позволяющий детектировать молекулярные ионы в интервале от 1 до 300 атомно-зарядных единиц. В качестве газа, осуществляющего трансфер продуктов разложения до устройства МС, была использована смесь N_2/O_2 (в соотношении 80/20) с постоянной скоростью потока 50 мл/мин. Для динамического анализа нагрев осуществлялся со скоростью 5 °С/мин до 700 °С. Для изотермического анализа нагрев до заданной температуры осуществлялся со скоростью 50 °С/мин, после чего образец выдерживался при этой температуре в течение времени от 2.5 до 10 часов. Перед каждым экспериментом проводился отжиг печи и всей трансферной линии при 950 °С в окислительной среде в течение 2 часов. При анализе проводилось одновременное определение изменений массы образца в % от величины навески и кривой изменения величин ионных токов (I_c), соответствующих молекулам воды, углекислого газа, бензольных колец и фрагментам их разложения, т.е. частицам с отношениями массы к заряду (m/z) 18, 27, 44, 51, 77 и 78. Для анализируемых молекулярных ионов $z = 1$. Нормировка результатов проводилась по значению I_c для изотопа ^{38}Ar при комнатной температуре. Для калибровки интенсивности I_c для воды и молекул CO_2 использовался моногидрат оксалата кальция.

2.12 Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Спектры КРС для наночастиц и нанокомпозитных пленок на основе ПИ были получены при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния с помощью спектрометра Horiba Jobin-Yvon T64000 и твердотельного He-Cd лазера ($\lambda = 325$ нм). Спектры КРС были получены в лаборатории спектроскопии твердого тела ФТИ им. А. Ф. Иоффе.

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЮ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ ПРИ СТАРЕНИИ

В данной главе диссертационного исследования рассмотрены изменения механических свойств пленок ПИ и нанокомпозитов на их основе в условиях термического старения, основные закономерности влияния углеродных наночастиц на протекание термостимулированных физических и химических процессов при старении нанокомпозитов и способность наполнителей влиять на термостабильность ПИ. Дополнительно к результатам механических испытаний представлены данные ТГА, МС, ИК-спектроскопии, КРС, а также диэлектрической релаксационной спектроскопии. Широкий набор применяемых методик обусловлен необходимостью всестороннего изучения процессов старения материалов на основе ПИ. С этой целью были проведены испытания пленок ПИ различного химического строения и нанокомпозитов на их основе, содержащих УНТ и УНВ, в широком интервале температур – от 350 до 500 °С при временах старения от нескольких минут до 10 ч.

Концентрация нашего внимания именно на стабильности механических свойств обусловлена спецификой областей применения ПИ. При эксплуатации пленок на основе этого класса полимеров в условиях высокотемпературного воздействия, наряду с термо- и теплостойкостью, важнейшими являются их деформационно-прочностные характеристики. Подавляющее большинство данных, опубликованных в литературе, посвящено комплексному исследованию термостабильности по сохранению механических свойств лишь ненаполненных полиимидных пленок [7,24,161]. Большая часть этих данных была получена в сочетании с методами ТГА, ИК- и диэлектрической спектроскопии, а также масс-спектрометрии. Сведения об изменении механических, оптических и электрофизических свойств нанокомпозитов на основе ПИ различной структуры с варьируемым наполнением практически отсутствуют в литературе.

3.1 Свойства исследуемых образцов в исходном состоянии

В Таблице 3.1 представлены механические и термические свойства для образцов всех исследуемых составов. Свойства материалов определялись в течение 1 дня после приготовления пленок, поэтому образцы можно было считать не подвергнутыми ни физическому, ни химическому старению.

Таблица 3.1 – Механические и термические свойства (модуль Юнга E , прочность σ_p , предельная деформация ε_p , температура стеклования T_g , показатели термостойкости τ_0 и τ_5) исходных ненаполненных и нанокompозитных пленок на основе ПИ

Матрица	Наполнение*	E , ГПа**	σ_p , МПа**	ε_p , %**	T_g , °C	τ_0 , °C	τ_5 , °C
ПМ-ДАДФЭ	–	2.5 (0.1)	170 (7)	100 (2)	360 - 370	408	517
	1 % УНТ	2.9 (0.1)	153 (4)	58 (3)		390	470
	2 % УНТ	3.1 (0.1)	137 (5)	42 (2)		388	496
	3 % УНВ	2.6 (0.1)	118 (6)	51 (2)		403	516
	5 % УНВ	2.9 (0.1)	111 (3)	41 (3)		410	490
Р-ДАДФЭ	–	3.1 (0.1)	145 (10)	170 (10)	205 - 215	372	479
	1 % УНТ	3.4 (0.1)	112 (1)	6.1 (0.3)		380	483
	2 % УНТ	3.8 (0.1)	118 (6)	5.6 (0.9)		375	480
	3 % УНВ	3.5 (0.1)	112 (2)	40 (4)		377	462
	5 % УНВ	3.9 (0.1)	109 (4)	8 (1)		350	451
Р-мТД	–	4.2 (0.1)	127 (6)	16 (1)	220 - 230	377	480
	1 % УНТ	4.7 (0.1)	130 (3)	11 (2)		381	462
	2 % УНТ	4.9 (0.2)	141 (2)	7 (2)		381	459
	3 % УНВ	4.6 (0.1)	131 (7)	8.3 (0.1)		371	454
	5 % УНВ	4.8 (0.1)	122 (4)	7.3 (0.6)		368	459

* - «%» в обозначении образца означает «об.%», если не указано иное;

** - значение в круглых скобках соответствует среднеквадратичному отклонению измеренной величины.

Введение УНТ/УНВ привело к увеличению модуля Юнга всех пленочных материалов без значительных изменений их T_g . У композитов, содержащих 1 % УНТ, модуль Юнга оказался выше на ~9 - 16 % относительно значений для ненаполненных ПИ. Увеличение концентрации УНТ до 2 % привело к увеличению на 17 - 25 % модуля Юнга исследуемых материалов. В [156] была исследована зависимость механических свойств пленок на основе ПМ-ДАДФЭ от концентрации многостенных УНТ и показано, что оптимум концентрации находится в интервале 1 - 2 %, а вводить в ПИ более 2 % карбоксилированных УНТ нецелесообразно.

Для нанокомпозитов, содержащих 3 % УНВ, модуль Юнга был выше на ~4 - 13 % относительно ненаполненных пленок. Повышение концентрации до 5 % привело к увеличению модуля Юнга пленок на ~14 - 26 %. Аналогичная концентрационная зависимость для УНВ в ПИ была продемонстрирована в работе [162]. Отношение продольных и поперечных размеров (*осевое отношение*) наночастиц, используемых в работе, характеризуется достаточно высокими значениями: для УНВ осевое отношение составляет $\sim 10^2$, а для УНТ $\leq 10^3$. Концентрации 0.5 % и более достаточно для достижения армирующего эффекта, который усиливается при увеличении количества наночастиц, что и приводит к росту жесткости пленок на основе ПИ [163].

Повышение модуля Юнга материалов является результатом формирования трехмерного армирующего каркаса из наночастиц, который принимает на себя часть механической нагрузки. Такой каркас из УНВ в матрице ПИ виден на снимках СЭМ хрупких сколов пленок Р-ДАДФЭ + 5 % УНВ, см. рисунок 3.1. Поперечные и продольные размеры УНТ значительно меньше, чем у УНВ, поэтому методом СЭМ достаточно трудно увидеть армирующую структуру из УНТ.

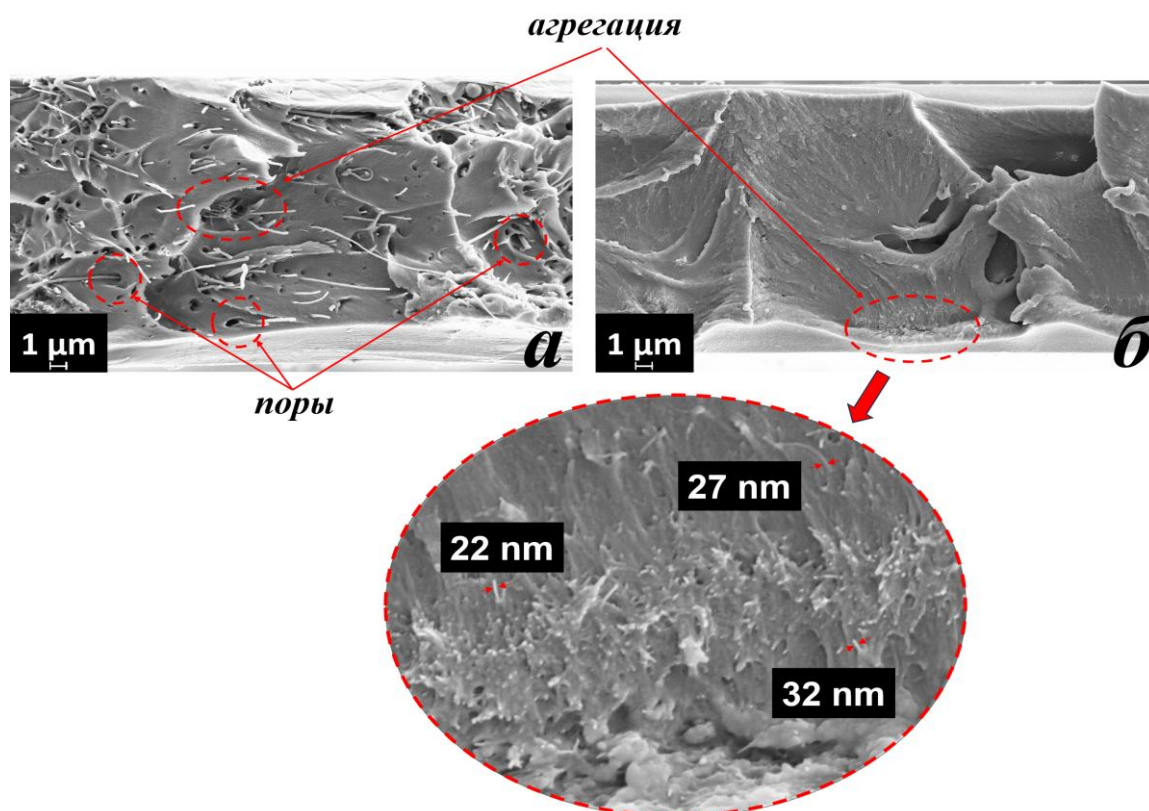


Рисунок 3.1 – Изображения СЭМ хрупких сколов нанокомпозитных пленок на основе Р-ДАДФЭ, содержащих 5 % УНВ (а) и 2 % УНТ (б).

Повышение концентрации наночастиц может оказывать негативное влияние на деформационно-прочностные характеристики материалов. Так, прочность и предельная деформация нанокомпозитных пленок на основе ПМ-ДАДФЭ и Р-ДАДФЭ были значительно ниже, чем у ненаполненных ПИ (см. таблицу 3.1). Лишь прочность нанокомпозитов на основе Р-мТД для нескольких концентраций УНВ и УНТ была выше, чем у ненаполненного ПИ, но не более чем на 12 %. Увеличение количества наполнителя в системе увеличивает концентрацию взаимодействий между наночастицами, что вместе с повышением жесткости материала вызывает дополнительную агрегацию и образование локальных дефектов в объеме нанокомпозита. Более низкое значение предельной деформации пленки может соответствовать более низкому значению прочности. В таком случае прочность неточно характеризует фактическое поведение материала в условиях эксплуатации. Причина этого в том, что изделия на основе ПИ обычно

используются в таких областях, где материалы испытывают нагрузки, вызывающие удлинение лишь на несколько единиц процентов. При дальнейшем растяжении материал достигает области необратимой деформации, что изменяет механизмы последующих циклов механического растяжения.

Следует также отметить, что показатели термостойкости большинства нанокompозитных материалов, определенные методом динамического ТГА в статической атмосфере воздуха, были ниже, чем у ПИ без наполнителя (см. таблицу 3.1). Лишь для пленок на основе Р-ДАДФЭ, содержащих УНТ, наблюдался незначительный рост показателей термостойкости τ_0 и τ_5 (≤ 8 °C). Негативное или нейтральное влияние введения как УНТ, так и УНВ, на показатели термостойкости материала на основе ПИ достаточно часто упоминается в периодике последних двух десятилетий, что было показано в литературном обзоре. Ускоренная потеря массы нанокompозитных образцов может быть объяснена наличием в этих системах микро- и нанопор, которые ускоряют диффузию молекул кислорода из среды вглубь образца и облегчают удаление низкомолекулярных продуктов разложения из материала. Поры в нанокompозитах образуются как на границах наполнителей и полимерной матрицы, так и внутри агрегатов наночастиц. Такие микропоры отчетливо видны на изображениях СЭМ нанокompозитов на основе Р-ДАДФЭ, содержащих УНВ, вблизи некоторых наночастиц, см. рисунок 3.1(а). Образцы, содержащие УНТ, характеризовались достаточно высокой степенью диспергированности наполнителя, что обусловлено функционализацией поверхности наночастиц и является причиной видимого отсутствия на изображениях СЭМ дефектов в виде микроразмерных пор, см. рисунок 3.1(б), а также менее выраженного снижения показателей термостойкости ПИ Р-ДАДФЭ и Р-мТД (см. таблицу 3.1).

Таким образом, последовательный рост модуля Юнга пленок с увеличением концентрации УНТ или УНВ показал, что формирование нанокompозитных материалов прошло успешно и образцы пригодны для оценки влияния наночастиц на процессы термического старения.

3.2 Влияние термического старения на механические свойства и морфологию ненаполненных и нанокомпозитных пленок

Химическое старение ПИ тесно сопряжено с физическими, деструкционными и окислительными процессами. Для многих тепло- и термостойких ПИ существует область температур выше T_g , в которой деструкционные процессы еще не активировались и наибольший вклад в изменение свойств материалов вносят физические процессы. Для контроля процессов старения и определения влияния УНТ/УНВ на термостабильность нанокомпозитов на основе ПИ была проанализирована динамика изменения прочностных и деформационных характеристик серии образцов [164,165]. На рисунке 3.2 в качестве примера представлены изменения деформационных кривых пленок ПИ ПМ-ДАДФЭ и нанокомпозита ПМ-ДАДФЭ + 2 % УНТ при термическом старении при 400 °С.

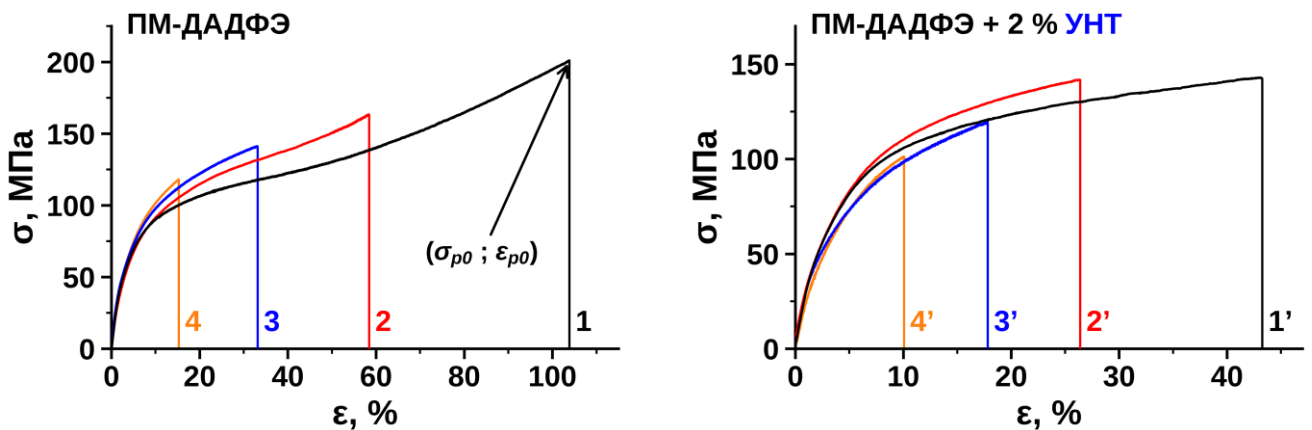


Рисунок 3.2 – Деформационные кривые пленок на основе ПМ-ДАДФЭ до и после старения при 400 °С: 1 – исходный ПМ-ДАДФЭ, 2 – ПМ-ДАДФЭ после старения в течение 30 минут, 3 – 90 минут, 4 – 120 минут; 1' – исходный нанокомпозит ПМ-ДАДФЭ + 2 % УНТ, 2' – ПМ-ДАДФЭ + 2 % УНТ после старения в течение 30 минут, 3' – 90 минут, 4' – 120 минут.

При старении ненаполненных и нанокомпозитных пленок на деформационных кривых происходило смещение точки, отвечающей моменту разрыва образца, к началу координат, см. рисунок 3.2. Это характерно для любых полимерных материалов, подвергнутых термоокислительной деструкции [166-168]. Траектория смещения точки разрыва ненаполненной пленки ПМ-ДАДФЭ имела характер монотонного стремления к нулю. Однако, у нанокомпозита снижение прочности не наблюдалось в течение первых 30 минут термического старения при 400 °С. Для всех ненаполненных и нанокомпозитных образцов после термического старения можно заметить еще одно сходство – точка разрыва состаренных пленок всегда оказывалась смещенной в область более высоких напряжений относительно точки деформационной кривой с тем же значением на оси абсцисс для образцов в исходном состоянии. Причиной этого является повышение жесткости матрицы ПИ при старении [7].

Продолжительная термообработка всех исследуемых пленок при высоких температурах сопровождалась уменьшением их ширины и потемнением, что показано на примере пленок ПМ-ДАДФЭ и ПМ-ДАДФЭ + 2 % УНТ на рисунке 3.3.

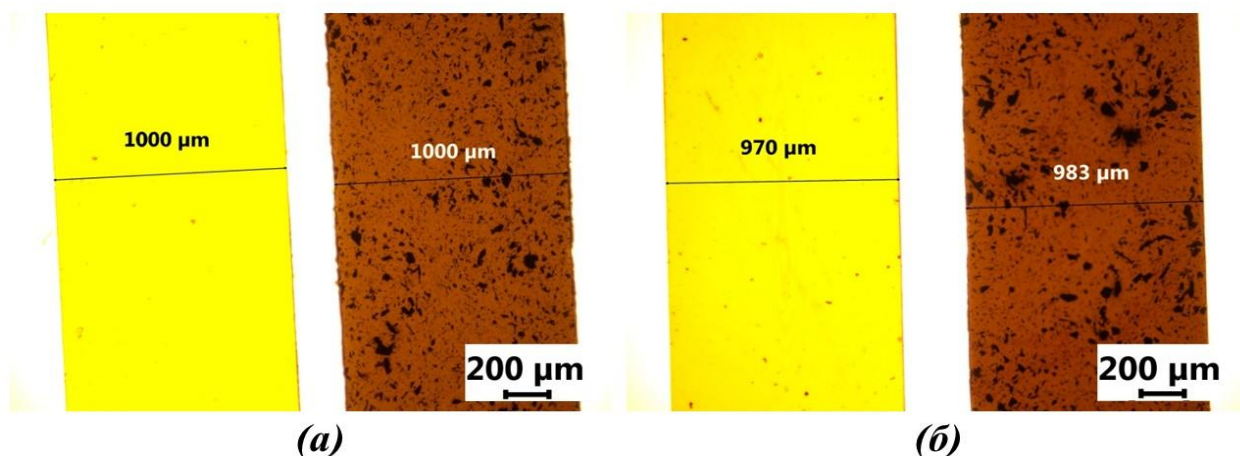


Рисунок 3.3 – Фотографии полос пленок ПМ-ДАДФЭ и ПМ-ДАДФЭ + 2 % УНТ в исходном состоянии (а) и после термообработки при 400 °С в течение 1 часа (б).

Путем измерения ширины подвергнутых термообработке в одинаковых условиях образцов было установлено, что после каждой стадии

высокотемпературного старения размеры нанокompозитной пленки изменялись медленнее, чем у ненаполненной, см. рисунок 3.4.

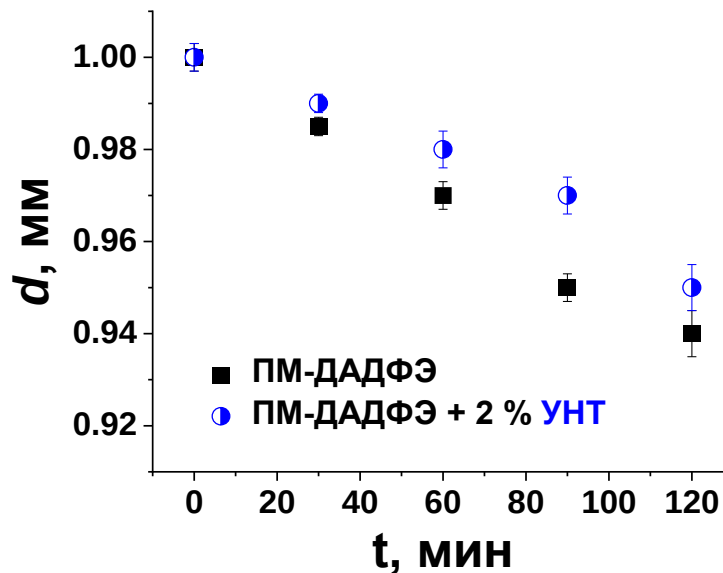


Рисунок 3.4 – Зависимость ширины пленок на основе ПМ-ДАДФЭ и ПМ-ДАДФЭ + 2 % УНТ от времени старения при 400 °С.

При этом толщина и длина пленок изменялись незначительно (на величины < 1 мкм). Повышенная стабильность размеров нанокompозитного образца в сравнении с ненаполненным обусловлена присутствием наночастиц, затрудняющих движение макромолекул при нагреве в отсутствие внешней механической нагрузки. При этом по изображениям СЭМ для ненаполненных и содержащих УНТ образцов до и после старения при 400 °С не было выявлено значительных различий, объясняющих стабилизацию размеров или усадку пленок, см. рисунок 3.5.

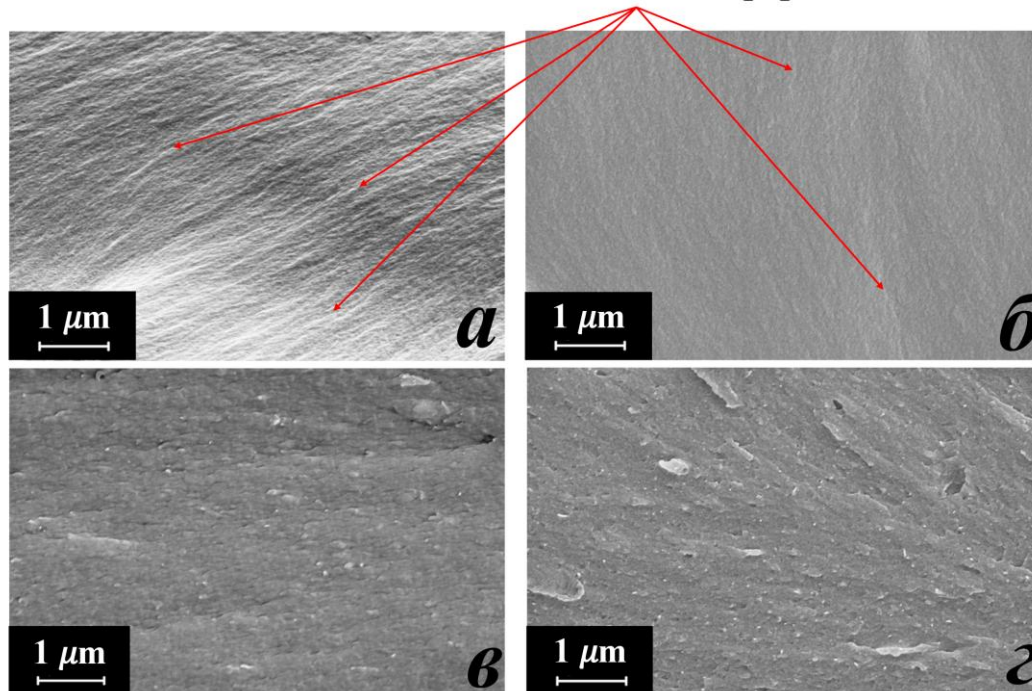
следы пластической деформации

Рисунок 3.5 – Изображения СЭМ хрупких сколов ненаполненных и нанокompозитных образцов до и после термического старения при 400 °С в течение 30 минут: а – исходный ПМ-ДАДФЭ, б – ПМ-ДАДФЭ после старения, в – исходный ПМ-ДАДФЭ + 2 % УНТ, г – ПМ-ДАДФЭ + 2 % УНТ после старения.

После термообработки ненаполненного ПИ ПМ-ДАДФЭ наблюдалась частичная потеря способности материала деформироваться пластически: стали малозаметными следы пластической деформации в виде тяжей, см. рисунок 3.5. Они образуются при разрыве связей между макромолекулами в результате скола охлажденной до температуры жидкого азота пленки. У нанокompозита с УНТ как до, так и после термообработки тяжи были практически неразличимы: наличие УНТ снизило выраженность структур, характерных для пластической деформации.

В сравнении с пленкой, содержащей 2 % УНТ, см. рисунок 3.5(в), введение 5 % УНВ в ПМ-ДАДФЭ привело к меньшему снижению склонности к пластическим деформациям матрицы, см. рисунок 3.6(а). Это может быть следствием большей жесткости нанокompозита с 2 % УНТ в сравнении с нанокompозитом с УНВ, что обусловлено лучшей адгезией матрицы к нанотрубкам.

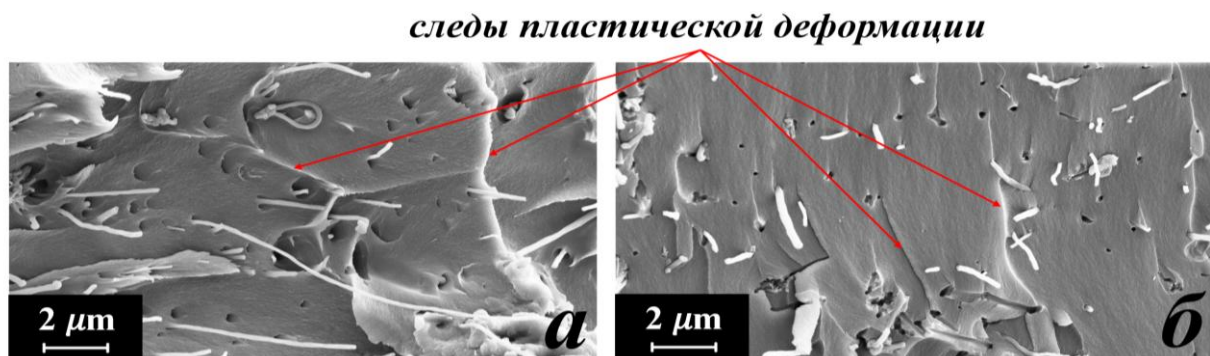


Рисунок 3.6 – Изображения СЭМ хрупких сколов нанокompозитных пленок до и после термического старения при 400 °С в течение 30 минут: а – исходный ПМ-ДАДФЭ + 5 % УНВ, б – ПМ-ДАДФЭ + 5 % УНВ после старения.

После термообработки нанокompозита с 5 % УНВ наблюдалась аналогичная ненаполненному образцу частичная потеря следов пластических деформаций, см. рисунок 3.6(б), что обусловлено повышением жесткости и хрупкости самой матрицы. Однако, изображения СЭМ не выявили эффектов, объясняющих повышенную стабильность размеров нанокompозитов. Вероятно, эффекты, которые мы пытаемся обнаружить, проявляются на меньших масштабах и для их контроля разрешения полученных нами изображений СЭМ недостаточно.

Изменение размеров образцов, т.е. усадка пленок, при старении может быть вызвано изменением надмолекулярной структуры полимерных матриц. Для количественной характеристики этих изменений в ненаполненной пленке ПМ-ДАДФЭ и нанокompозитной, содержащей 2 % УНТ, были определены плотности материалов до и после старения при 400 °С. Плотность является интегральным показателем упаковки макромолекул, однако ее интерпретация требует осторожности, так как вклад в изменение плотности материала в условиях старения могут вносить как эволюция межмолекулярных расстояний, так и микро- и нанопоры. Согласно изображениям СЭМ, см. рисунки 3.1, 3.5 и 3.6, среди исследуемых пленок практически полное отсутствие микропор наблюдалось у ненаполненных пленок и нанокompозитных, содержащих УНТ. В связи с этим

изменение плотности лишь для этих образцов будет в достаточной степени коррелировать с упаковкой макромолекул и отражать перестройку межмолекулярных взаимодействий. Изменения плотности исследуемых образцов представлены на рисунке 3.7.

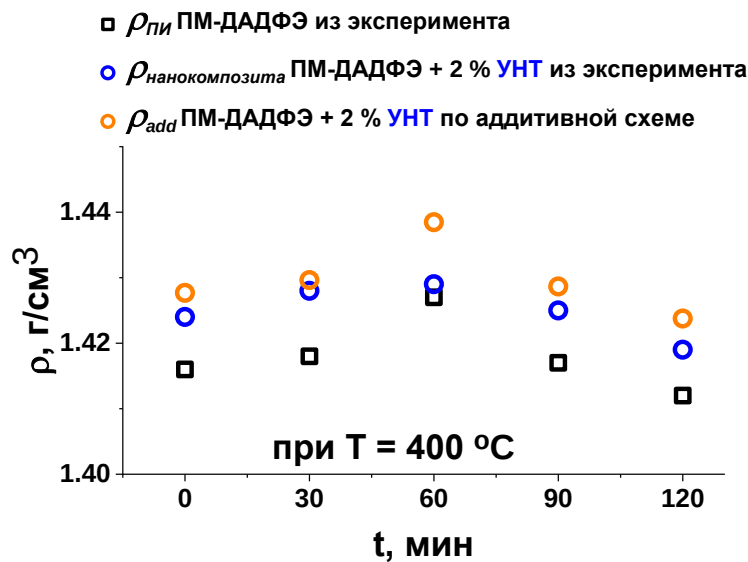


Рисунок 3.7 – Изменения плотности пленок ПМ-ДАДФЭ и ПМ-ДАДФЭ + 2 % УНТ в условиях старения при 400 °C в воздушной среде (погрешность измерения плотности флотационным методом составляла $\pm 0.001 \text{ г/см}^3$).

После старения при 400 °C в течение различных промежутков времени у нанокompозитной пленки плотность была выше, чем у ненаполненного образца. Это определенно связано с присутствием наполнителя, плотность которого выше, чем у матрицы ПИ. В первый час старения плотность нанокompозитной пленки росла относительно начального значения. После часа термообработки плотность начала снижаться и после 2 часов старения оказалась ниже, чем у несостаренного образца. Стоит отметить скорость роста плотности образцов при старении: у ненаполненной пленки она была выше, чем у нанокompозитной. По всей видимости, наночастицы ограничивают возможность уплотнения структуры за счет наличия взаимодействий полимера и поверхности УНТ. Вероятно, это

является причиной меньшего изменения ширины нанокompозитного образца ПМ-ДАДФЭ + 2 % УНТ по сравнению с ненаполненным ПМ-ДАДФЭ, см. рисунок 3.4.

На рисунке 3.7 также представлены значения ρ_{add} , рассчитанные в соответствии с правилом аддитивности (12) (см. раздел 2.10), для нанокompозитного материала на каждом этапе термообработки при 400 °С. Рассчитанные плотности были выше экспериментальных значений, что может быть свидетельством присутствия дефектов в виде наноразмерных пор в исходных нанокompозитах в сравнении с ненаполненным ПИ.

Уплотнение структуры материала на основе ПИ при старении может приводить к увеличению его жесткости по различным причинам. Более тесная упаковка макроцепей ведет к увеличению эффективности межмолекулярных взаимодействий как химической, так и физической природы. Для образования мецепных химических связей важен баланс: высокая плотность обеспечивает близость реакционных центров, а для завершения химического акта часто требуется определенная подвижность сегментов цепи, которая с ростом плотности затрудняется. С физической точки зрения тесная упаковка макромолекул ведет к увеличению концентрации межмолекулярных взаимодействий: например, Ван-дер-Ваальсовых сил, диполь-дипольных или ароматических. Чем больше концентрация таких взаимодействий в ПИ, тем больше внешней энергии требуется для взаимного перемещения макромолекул, что способствует росту жесткости материала.

Для детализации наблюдаемых эффектов в пленке ПМ-ДАДФЭ + 2 % УНТ необходимо проанализировать связанные с термическим старением изменения механических свойств пленок на основе различных матричных ПИ при вариации типа и количества наполнителя. Рассмотрим динамику изменения положения точки разрыва на деформационных кривых после старения при 400 °С нанокompозитных пленок, содержащих 1 - 2 % УНТ и 3 - 5 % УНВ, и ненаполненных на основе ПИ ПМ-ДАДФЭ, Р-ДАДФЭ или Р-мТД, см. рисунок 3.8. Каждый параметр, характеризующий свойства материала после старения, для удобства был отнесен к значению того же параметра для образца в исходном состоянии (некоторые

деформационные кривые, в частности для пленок ПМ-ДАДФЭ и ПМ-ДАДФЭ + 2 % УНТ до и после старения, представлены на рисунке 3.2).

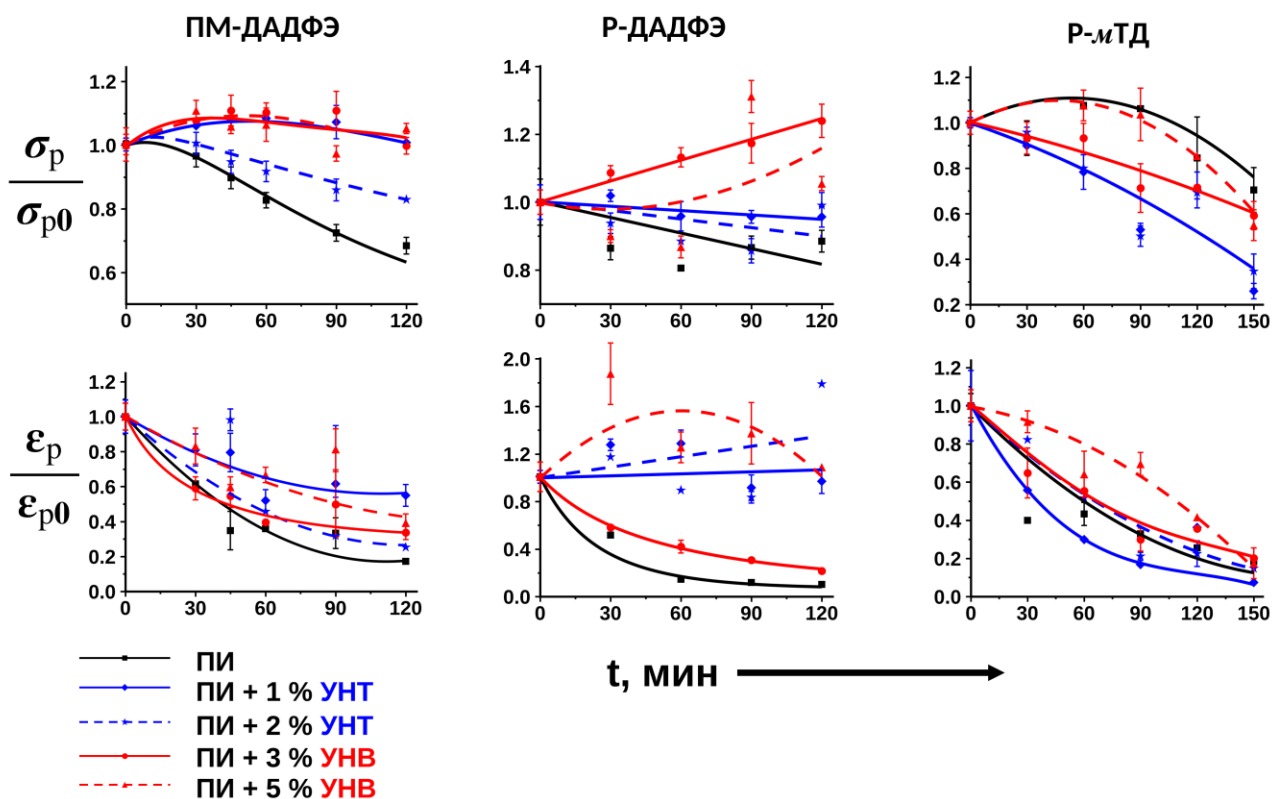


Рисунок 3.8 – Относительные значения прочности и предельной деформации нанокомпозитных и ненаполненных пленок на основе различных ПИ в условиях термического старения при 400 °С в окислительной среде.

Механические характеристики, представленные в относительных единицах, демонстрируют существенно различную кинетику изменения прочности и предельной деформации пленок в условиях термического старения в зависимости от химической структуры ПИ и типа/концентрации введенных наночастиц, см. рисунок 3.8.

Для пленок на основе ПМ-ДАДФЭ введение наночастиц обоих типов заметно повысило стабильность механических характеристик пленок по сравнению с ненаполненными ПИ. Прочность ненаполненного ПИ монотонно снижалась на протяжении всего эксперимента при 400 °С, достигая ~0.65 от исходного значения

к 120 мин. Прочность нанокомпозитов (ПМ-ДАДФЭ + 1 % УНТ, ПМ-ДАДФЭ + 3 или 5 % УНВ) в первые 90 минут старения возрастала на 5 - 10 % относительно исходного значения и лишь затем несколько снижалась, оставаясь к концу эксперимента вблизи начального уровня; исключение составил образец с 2 % УНТ, прочность которого снижалась, однако с меньшей скоростью, чем у ненаполненного ПМ-ДАДФЭ.

Для пленок на основе Р-ДАДФЭ характер влияния наночастиц зависел от их типа. Присутствие УНТ (1 и 2 %) в Р-ДАДФЭ привело к замедлению снижения прочности нанокомпозитных пленок в сравнении с ненаполненным ПИ в условиях термообработки при 400 °С. При этом предельная деформация пленок с УНТ не снижалась в течение наблюдаемого времени: для Р-ДАДФЭ + 1 % УНТ ε_p оставалась на уровне исходных значений, для Р-ДАДФЭ + 2 % УНТ возрастала, тогда как у ненаполненного ПИ она стремительно уменьшалась. Введение УНВ (3 и 5 %), напротив, привело к росту прочности нанокомпозитов на основе Р-ДАДФЭ относительно исходных значений для обеих концентраций. Предельная деформация пленок при этом вела себя разнонаправленно: у пленки с 5 % УНВ наблюдался значительный рост, тогда как у пленки с 3 % УНВ предельная деформация снижалась, но медленнее в сравнении с ненаполненным ПИ.

У нанокомпозитов на основе Р-мТД динамика изменения прочности при старении была противоположной: после каждой стадии старения при 400 °С ненаполненный образец был стабильнее нанокомпозитных. При этом предельная деформация нанокомпозитов снижалась медленнее, чем у ненаполненного образца, за исключением пленки с 1 % УНТ.

Таким образом, наночастицы влияют с неодинаковой эффективностью на механизмы термического старения ПИ с различной химической структурой, в частности с разным количеством и положением шарнирных атомов кислорода в основной цепи и присутствием боковых заместителей. Особого внимания заслуживает неожиданный результат, полученный для нанокомпозитов на основе Р-ДАДФЭ: после термического старения предельная деформация пленок, содержащих как 1 - 2 % УНТ, так и 5 % УНВ, увеличивалась относительно

исходных значений. Причем рост предельной деформации сопровождался одновременным ростом прочности этих же образцов. Такая корреляция нетипична для термического старения полимеров и указывает на нетривиальный характер влияния наночастиц на кинетику термического старения ПИ различной химической структуры.

Присутствие наполнителя приводит к возникновению дополнительных внутренних напряжений вблизи поверхности наночастиц [169]. При этом концентрация таких напряжений будет отличаться в нанокомпозитах на основе ПИ с различной жесткостью макромолекул. Термообработка нанокомпозитных пленок на основе Р-ДАДФЭ выше T_g приводит к взаимному перемещению гибких макроцепей ПИ и способствует изменению взаимодействий как ближнего, так и дальнего порядков. Эти изменения и проявились в росте предельной деформации образцов на основе Р-ДАДФЭ на различных стадиях термического старения, см. рисунок 3.8. Такого эффекта не наблюдалось в ненаполненных пленках ПИ, предельная деформация которых монотонно снижалась с увеличением времени старения. Наблюдаемые различия в поведении могут быть обусловлены тем, что в ненаполненных пленках ПИ Р-ДАДФЭ отсутствуют внутренние напряжения, возникающие на межфазных границах в нанокомпозитах, и поэтому при температурах старения выше T_g матричный Р-ДАДФЭ не претерпевает столь же интенсивной релаксации, как наполненный нанокомпозитный материал.

При этом в нанокомпозитах на основе ПМ-ДАДФЭ роста предельной деформации после старения не наблюдалось, что могло быть связано с повышенной жесткостью цепей этого ПИ относительно иных рассматриваемых структур. Температура старения 400 °С могла оказаться недостаточно высокой для эффективного растормаживания сегментальной подвижности и сопутствующей релаксации. Обнаруженный эффект, безусловно, требует более детального рассмотрения в рамках настоящего диссертационного исследования.

В основе установленной способности УНТ/УНВ влиять на термическую стабильность ПИ различной структуры могут лежать как физические, так и химические процессы. Для корректной идентификации этих процессов необходимо

рассмотреть влияние старения на такие чувствительные к изменениям в структуре характеристики материалов, как модуль Юнга и предел пластичности. Однако предел пластичности оказалось невозможным определить для большинства композитных образцов, подвергнутых высокотемпературному термическому старению, из-за их недостаточной предельной деформации. Поэтому рассмотрим эволюцию жесткости всех исследуемых материалов по изменению их модулей Юнга при старении при 400 °С, см. рисунок 3.9.

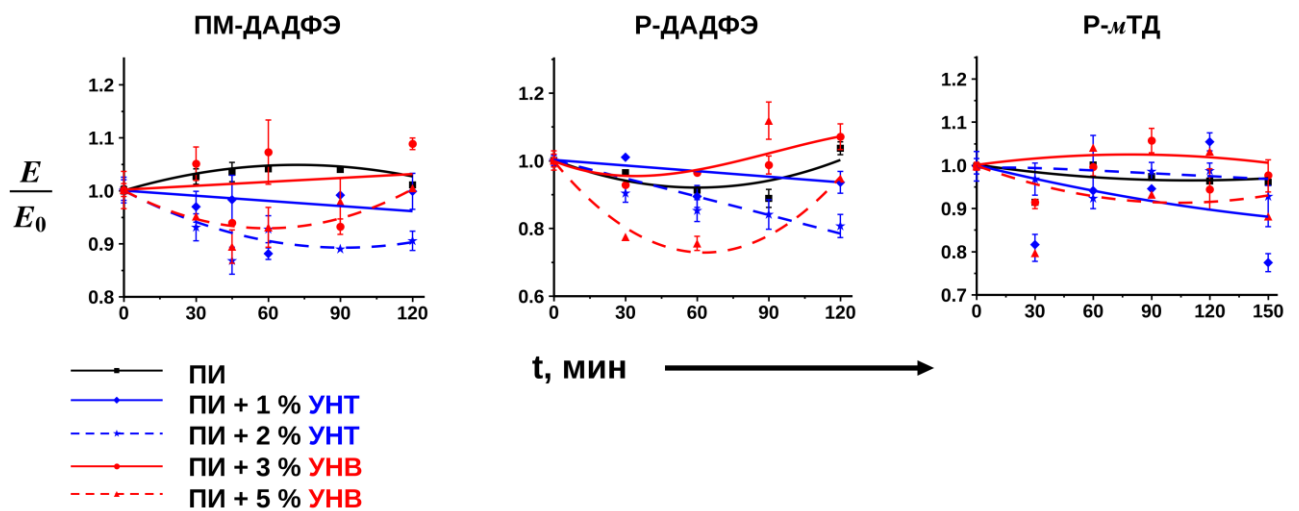


Рисунок 3.9 – Модули Юнга образцов на основе различных ПИ в условиях термического старения при 400 °С.

В результате термообработок как ненаполненных, так и нанокомпозитных образцов наблюдались вариации модулей Юнга всех исследуемых материалов, что является следствием конкурентного влияния деструкционных и релаксационных процессов старения на механические свойства. У ненаполненных ПИ модуль Юнга варьировался в пределах 10 % от начального значения, вне зависимости от структуры мономеров. Для нанокомпозитов изменения модуля достигали 20 % начального значения. При этом абсолютные значения модуля Юнга

наноккомпозитов всегда были выше, чем эти же значения для ненаполненных ПИ, вне зависимости от длительности старения.

Различные вариации жесткости материалов на основе ПИ рассматриваемых химических структур обусловлены неодинаковой интенсивностью физических и химических процессов, ответственных за повышение и снижение механических характеристик. Для их анализа необходимы сведения о температурной зависимости изменений механических свойств материалов, продемонстрировавших рост стабильности механических характеристик при введении наполнителей. Для этого ненаполненные и наноккомпозитные пленки на основе ПМ-ДАДФЭ и Р-ДАДФЭ были подвергнуты старению в более «жестких» условиях – при 450 °С. Согласно концепции L. Struik логарифм скорости физических процессов старения может зависеть от величины $(T - T_g)/k$, где T – температура термообработки в изотермическом режиме, k – константа, равная 3 для всех полимеров при $T < T_g$ согласно [3]. Если предположить, что эта зависимость справедлива с точностью до k и для физических процессов в области выше T_g , то их скорость в ПИ Р-ДАДФЭ при 450 °С будет выше в $\sim 30/k$ раз, чем в ПМ-ДАДФЭ. По этой причине пленки на основе наиболее теплостойкого ПИ ПМ-ДАДФЭ были дополнительно подвергнуты термообработкам при 500 °С, а для материалов на основе Р-ДАДФЭ температура термообработок была снижена до 350 °С. В этих условиях $(T - T_g) \approx 130/k$ для всех исследуемых образцов на основе ПМ-ДАДФЭ и Р-ДАДФЭ, что позволило корректно оценить вклад в изменение механических характеристик наноккомпозитных материалов как химических, так и физических процессов. Пленки на основе Р-мТД были подвергнуты термообработкам при 350 °С для выявления различий в физических процессах их старения в сравнении с таковыми в образцах на основе Р-ДАДФЭ. Эволюция механических свойств исследуемых образцов представлена на рисунке 3.10.

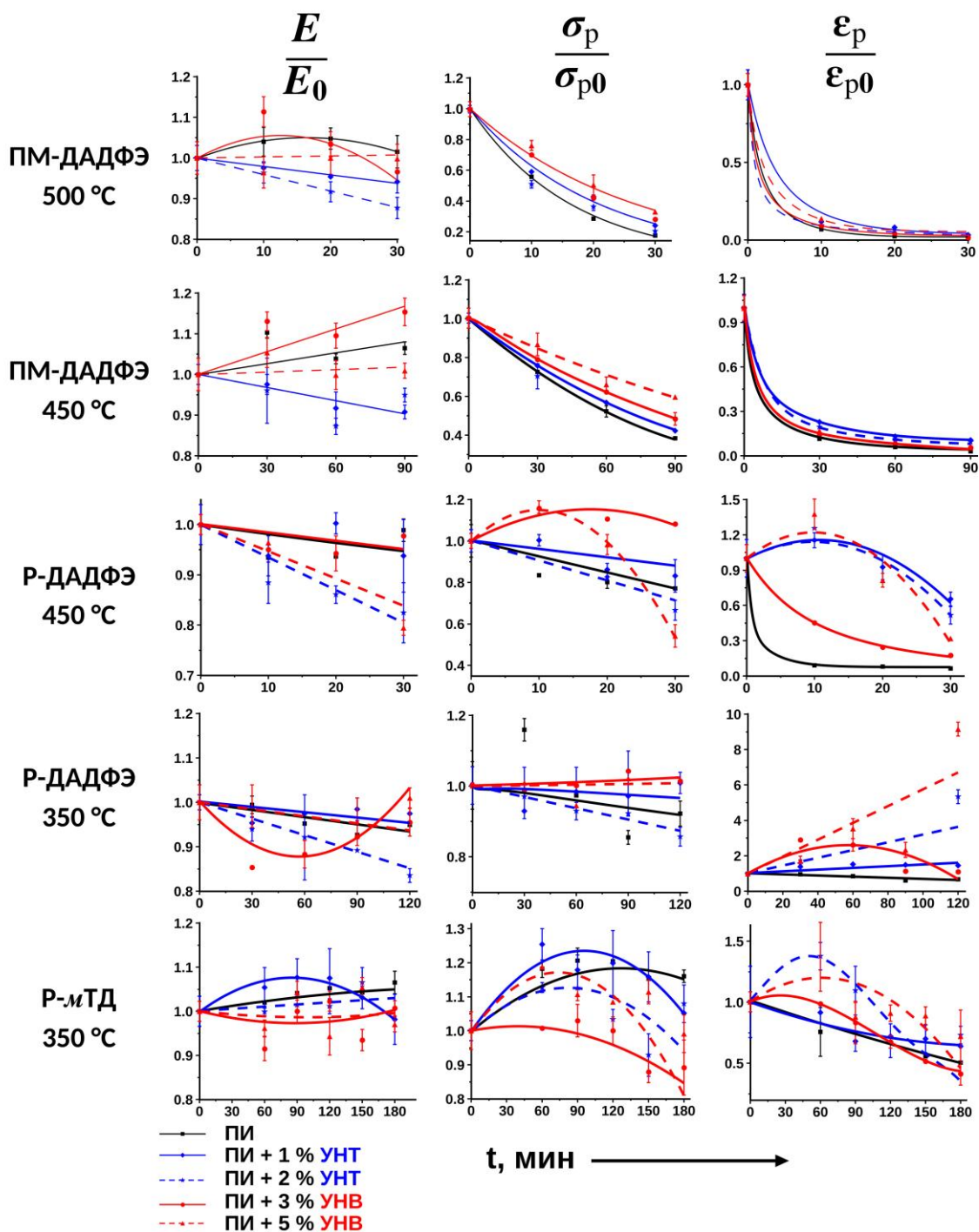


Рисунок 3.10 – Относительные изменения механических характеристик образцов на основе различных ПИ в условиях термического старения при различных температурах в окислительной среде.

У пленок на основе ПМ-ДАДФЭ и Р-ДАДФЭ, содержащих 2 % УНТ, модуль Юнга снижался наиболее интенсивно в процессе старения при любых

температурах, см. рисунки 3.9, 3.10. У образцов на основе этих же матриц, содержащих 1 % УНТ, наблюдалось более медленное снижение этого параметра.

Повышение концентрации УНТ приводит к росту суммарной площади границ, разделяющих полимер/наполнитель в композите. В результате растет суммарная энергия взаимодействия полимера и наполнителя, а также увеличивается плотность и эффективность армирующего каркаса из наночастиц. С другой стороны, при увеличении концентрации наполнителя в нанокompозите возникают дополнительные внутренние напряжения. При температурах ≤ 450 °C согласно данным ТГА, опубликованным в [156], наночастицы остаются стабильными, а их разложение начинается в области 550 - 600 °C. Таким образом, термическая стабильность как УНТ, так и УНВ выше, чем у матрицы, из чего должна следовать высокая термическая стабильность армирующего каркаса. В этом случае модуль Юнга нанокompозитных пленок на основе ПИ может изменяться из-за релаксации внутренних напряжений, связанной с реконфигурацией взаимодействий полимер/полимер или полимер/наполнитель, и разрыва химических связей в матрице. В случае введения в ПИ 2 % УНТ физические релаксационные процессы могут протекать более интенсивно при старении, чем при введении 1 % УНТ, и более значительно влиять на модуль Юнга материала. При этом большее количество УНТ также приводит к большей концентрации нанопор в нанокompозитах [170]. Подобного рода дефекты ускоряют окислительную деструкцию ПИ за счет более быстрой диффузии кислорода, что способствует дополнительному снижению модуля Юнга материалов при высокотемпературном старении.

Такая же концентрационная зависимость была обнаружена и у образцов на основе Р-ДАДФЭ и ПМ-ДАДФЭ, содержащих УНВ. Термостабильность пленок, содержащих 5 % УНВ, была ниже, чем у пленок с меньшим количеством этого наполнителя. УНВ во многом похожи на УНТ, а рассуждения о влиянии дефектности и релаксации напряжений в пленках с повышенным количеством наночастиц применимы и к УНВ. При этом подобной зависимости у композитов на основе Р-мТД, содержащих как УНТ, так и УНВ, не наблюдалось. Этот эффект

может быть обусловлен различиями в упаковке макромолекул с диаминными фрагментами мТД и ДАДФЭ вблизи поверхности наполнителя.

Для ненаполненных пленок Р-ДАДФЭ и Р-мТД и нанокомпозитных на основе этих ПИ, содержащих 2 % УНТ, были получены значения плотности материалов до и после старения при 350 °С, см. рисунок 3.11.

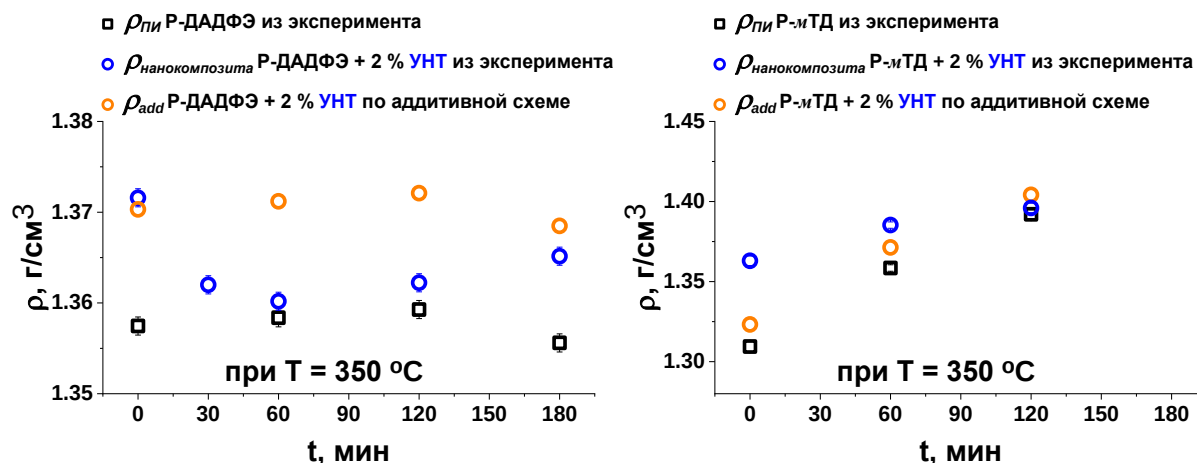


Рисунок 3.11 – Изменение плотности пленок Р-ДАДФЭ, Р-ДАДФЭ + 2 % УНТ и Р-мТД, Р-мТД + 2 % УНТ в условиях старения при 350 °С в воздушной среде (погрешность измерения плотности флотационным методом составляла ± 0.001 г/см³).

Данные измерения плотности для ненаполненной пленки Р-ДАДФЭ продемонстрировали небольшое увеличение плотности образца в течение первых 120 минут: плотность изменялась на величины, меньшие 1 % начального значения и находящиеся на границе чувствительности метода измерения. После 180 минут старения плотность пленки начала снижаться и оказалась ниже значения для несостаренного образца.

Для нанокомпозитной пленки на основе Р-ДАДФЭ был продемонстрирован необычный эффект снижения плотности в течение первых 60 минут старения с последующим восстановлением значения до близкого к исходному образцу. Это, безусловно, является следствием наибольшей гибкости макромолекул этого ПИ в

сравнении с ПМ-ДАДФЭ и Р-мТД. Вероятно, снижение плотности нанокompозита может быть связано с более интенсивным в сравнении с ненаполненным ПИ первичным окислением, выделением углекислого газа при декарбонилировании макромолекул и разрыхлением структуры в начале старения. После 60 мин старения значение плотности начало возрастать, что связано с уменьшением концентрации карбонильных групп в макромолекулах и их взаимным сближением. При этом значение ρ_{add} для нанокompозита оказалось ниже экспериментально установленного, что демонстрирует небольшое увеличение плотности самой матрицы при введении УНТ.

У Р-мТД исходная плотность была значительно ниже, чем у ПМ-ДАДФЭ и Р-ДАДФЭ, что соответствует наименее плотной упаковке макроцепей этого ПИ среди рассматриваемых. Вероятно, это вызвано присутствием боковых заместителей у *n*-фениленов в диаминных фрагментах цепи – метильных групп. В течение 2 ч старения плотность матрицы этого ПИ значительно росла, что связано с увеличением эффективности физических взаимодействий и объясняет рост жесткости и, как следствие, модуля Юнга и прочности материалов на основе Р-мТД, см. рисунок 3.10. Рассчитанная плотность нанокompозитного образца на основе этого ПИ в исходном состоянии была значительно ниже значения, определенного экспериментально. При этом скорость роста плотности ненаполненного Р-мТД была значительно выше, чем у нанокompозита на основе этого ПИ. Вероятно, объяснить это можно не ростом плотности упаковки самой матрицы при введении УНТ, а пониженной плотностью ненаполненного ПИ из-за присутствия боковых заместителей. Тогда более интенсивное уплотнение ненаполненной матрицы могло обеспечить ей более выраженный рост жесткости по сравнению с нанокompозитом. Это не отменяет стабилизирующего действия наночастиц, но делает его менее заметным в сравнении с эффектом от уплотнения матрицы. Результаты указывают на преобладание в нанокompозитах на основе ПМ-ДАДФЭ и Р-ДАДФЭ механизмов стабилизации над термодеструкцией, в отличие от пленок на основе Р-мТД, в условиях термического старения.

Получить количественную оценку влияния наночастиц на стойкость материалов на основе ПИ к термическому старению по показателю $\tau_{\sigma_p/2}$ удалось лишь для образцов на основе ПМ-ДАДФЭ при температуре старения 450 °С. Применить критерий $\tau_{\sigma_p/2}$ к пленкам на основе Р-ДАДФЭ и Р-мТД не представлялось возможным, поскольку подавляющее большинство образцов не достигли критериального уровня снижения прочности при старении в заданных условиях в течение периода времени наблюдения. По этой же причине критерий оказался неприменим для образцов на основе ПМ-ДАДФЭ при температуре старения, равной 400 °С. А в условиях интенсивного старения при 500 °С у пленок на основе ПМ-ДАДФЭ настолько быстро снижались количественные значения механических характеристик, что различия между временами $\tau_{\sigma_p/2}$ оказались невелики, несмотря на то, что этот параметр для ненаполненного ПИ явно был ниже, чем для нанокомпозитов.

Стабильность механических свойств в условиях термического старения нанокомпозитов была выше, чем у ненаполненного ПИ: пленки, содержащие 3 % УНВ или 2 % УНТ, демонстрировали снижение прочности до половины исходного значения на 30 минут позже, что в 1.5 раза больше, в сравнении с ненаполненной матрицей, см. рисунок 3.10. У пленки, содержащей 1 % УНТ, σ_p снизилась вдвое на 15 минут позже в сравнении с ненаполненным ПИ, а образцы, содержащие 5 % УНВ, критериального значения прочности в тех же условиях не достигли в течение периода времени наблюдения и продемонстрировали наибольшую термостабильность среди исследуемых образцов.

Ранее было показано, что снижение прочности σ_p ненаполненных пленок некоторых ПИ с одним шарнирным атомом кислорода в элементарном звене (в том числе ПМ-ДАДФЭ) в условиях термического старения выше 400 °С в течение времени t на воздухе хорошо описывается эмпирическим соотношением (10) (см. раздел 1.4). В соответствии с этим уравнением на участках спада функции $\sigma_p(t)$ были рассчитаны константы скорости старения β_a как для ненаполненных пленок ПМ-ДАДФЭ, так и нанокомпозитных на основе этого ПИ при 400, 450 и 500 °С, а

результаты представлены на рисунке 3.12. Для большинства нанокompозитных пленок на основе Р-ДАДФЭ и Р-мТД при 350 и 400 °С наблюдался рост прочности, связанный с интенсивной релаксацией макромолекул при термообработках, что сделало невыполнимым основной критерий справедливости соотношения (10).

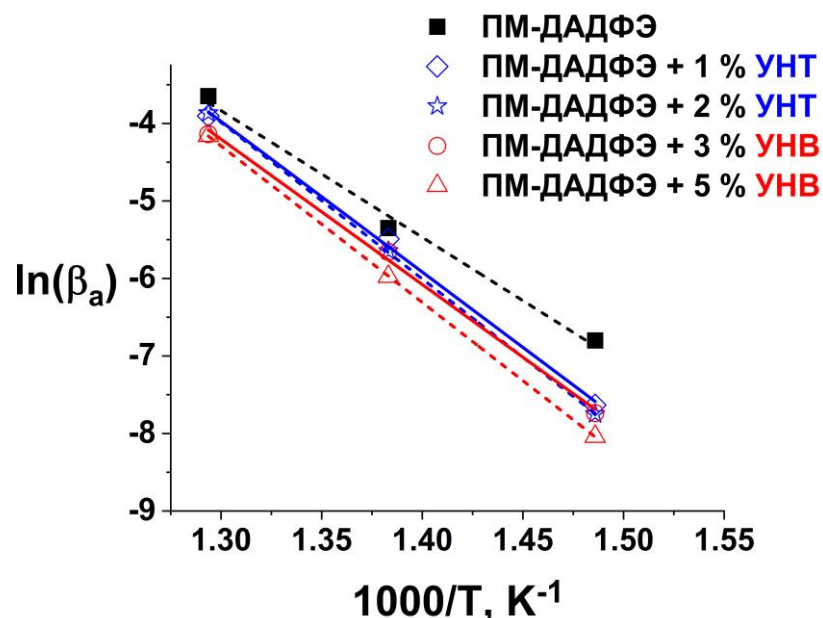


Рисунок 3.12 – Зависимости Аррениуса для ненаполненной пленки ПМ-ДАДФЭ и нанокompозитных на основе этого ПИ в условиях термического старения на воздухе.

Из Рисунка 3.12 видно, что при всех указанных температурах старения среди рассматриваемых пленок на основе ПМ-ДАДФЭ наименьшие значения β_a соответствуют нанокompозитным образцам. Это соответствует уменьшению интенсивности протекания процессов термического старения в результате введения как УНТ, так и УНВ. На основе представленных кривых Аррениуса $\ln(\beta_a) [1000/T]$ были рассчитаны энергии активации процессов старения U_a (см. таблицу 3.2).

Таблица 3.2 – Энергетические параметры термического старения и времена сохранения работоспособности при $T \approx T_g$ пленок на основе ПМ-ДАДФЭ

Образец	U_a^* , кДж/моль	$\tau_{\sigma_p/2}$ при $T \approx T_g$, ч
ПМ-ДАДФЭ	136 (11)	23
ПМ-ДАДФЭ + 1 % УНТ	162 (8)	61
ПМ-ДАДФЭ + 2 % УНТ	168 (2)	77
ПМ-ДАДФЭ + 3 % УНВ	156 (8)	64
ПМ-ДАДФЭ + 5 % УНВ	168 (1)	104

* – значение в круглых скобках соответствует среднеквадратичному отклонению рассчитанной величины.

Расчеты U_a по изменениям прочности пленок на основе ПМ-ДАДФЭ показали рост энергий, необходимых для активации процессов термического старения ПИ, в результате введения УНТ или УНВ. При экстраполяции зависимостей $\ln(\beta_a)$ $[1000/T]$ для исследуемых пленок в область окрестности их T_g были рассчитаны времена $\tau_{\sigma_p/2}$, характеризующие долговечность материалов. Полученные значения $\tau_{\sigma_p/2}$ демонстрировали увеличенные «времена жизни» нанокompозитных пленок в 2.6 - 4.5 раза в зависимости от концентрации наночастиц в сравнении с ненаполненным ПИ, что означало повышение термостабильности ПИ в результате введения УНТ или УНВ. Для более глубокой интерпретации влияния УНТ и УНВ на термостабильность нанокompозитов на основе различных ПИ целесообразно привлечь методы анализа термических и оптических свойств, что позволит связать изменения в процессах старения с присутствием наночастиц и различиями в химической структуре нанокompозитов.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ ПЛЕНОК ПИ И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ МЕТОДАМИ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

4.1 Контроль термоокислительного старения ненаполненных и нанокompозитных пленок методом изотермического термогравиметрического анализа

В опубликованных ранее работах обсуждалась возможность образования межцепных «деструкционных сшивок» в ПИ при высокотемпературной термообработке [74,171]. Ковалентный механизм их образования до сих пор является предметом дискуссий. Наиболее вероятно, что химическая связь может образоваться между бензольными кольцами соседних макромолекул по радикальному механизму. Благодаря этим процессам появился новый подход к получению углеродных материалов - карбонизация ПИ [65]. Более интенсивное образование деструкционных сшивок в нанокompозитных пленках в сравнении с ненаполненными объяснило бы замедление уплотнения материала и повышенную термическую стабильность в условиях высокотемпературного старения.

Интенсивность образования предполагаемых «сшивок» в ПИ неразрывно связана с концентрацией реакционных центров в материале. Генерация таких центров требует разрыва химических связей и сопровождается выделением летучих продуктов разложения макромолекул. В подобных случаях техника совмещения ТГА и МС становится незаменимым инструментом.

Предполагаемая интенсификация «сшивания» ПИ в присутствии наноуглерода неизбежно являлась бы следствием интенсивной деструкции и снижения массы образца на начальных этапах разложения. Однако по мере увеличения концентрации межцепных связей скорость снижения массы должна уменьшиться из-за снижения подвижности макромолекул, что затруднит диффузию низкомолекулярных соединений через образовавшуюся полимерную сетку. Для контроля этого эффекта образцы пленок ПМ-ДАДФЭ, Р-ДАДФЭ и Р-

мТД, а также нанокompозиты на их основе прошли серию испытаний с использованием установки ТГА в изотермическом режиме при различных температурах интервала 400 - 500 °С в статической атмосфере воздуха. Кривые потери массы для исследуемых образцов представлены на рисунке 4.1.

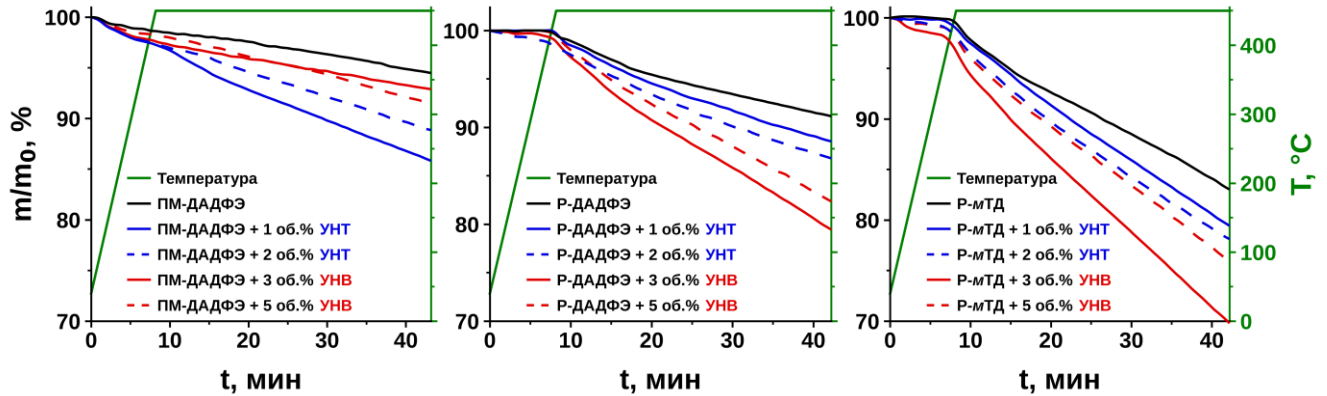


Рисунок 4.1 – Кривые ТГА исследуемых образцов на основе ПМ-ДАДФЭ, Р-ДАДФЭ и Р-мТД в изотермическом режиме в статической атмосфере воздуха при температуре 450 °С.

При анализе кривых потери массы было установлено, что в процессе термоокислительного старения в статической атмосфере воздуха масса всех нанокompозитов на основе исследуемых ПИ снижается более интенсивно по сравнению с ненаполненными ПИ. Для оценки скорости снижения массы исследуемых образцов были рассчитаны константы скорости изменения массы с использованием уравнения для реакции первого порядка (13), вопросы применимости которого будут рассмотрены ниже в разделе 4.3:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{m_0}{m}, \quad (13)$$

где m_0 – масса образца в момент перехода термокамеры в температурный режим выдержки, а m – текущее значение массы во время изотермической выдержки образца в течение времени t .

Полученные зависимости $k(t)$ на примере образцов пленок Р-ДАДФЭ, ПМ-ДАДФЭ и нанокompозитов на их основе представлены на рисунке 4.2.

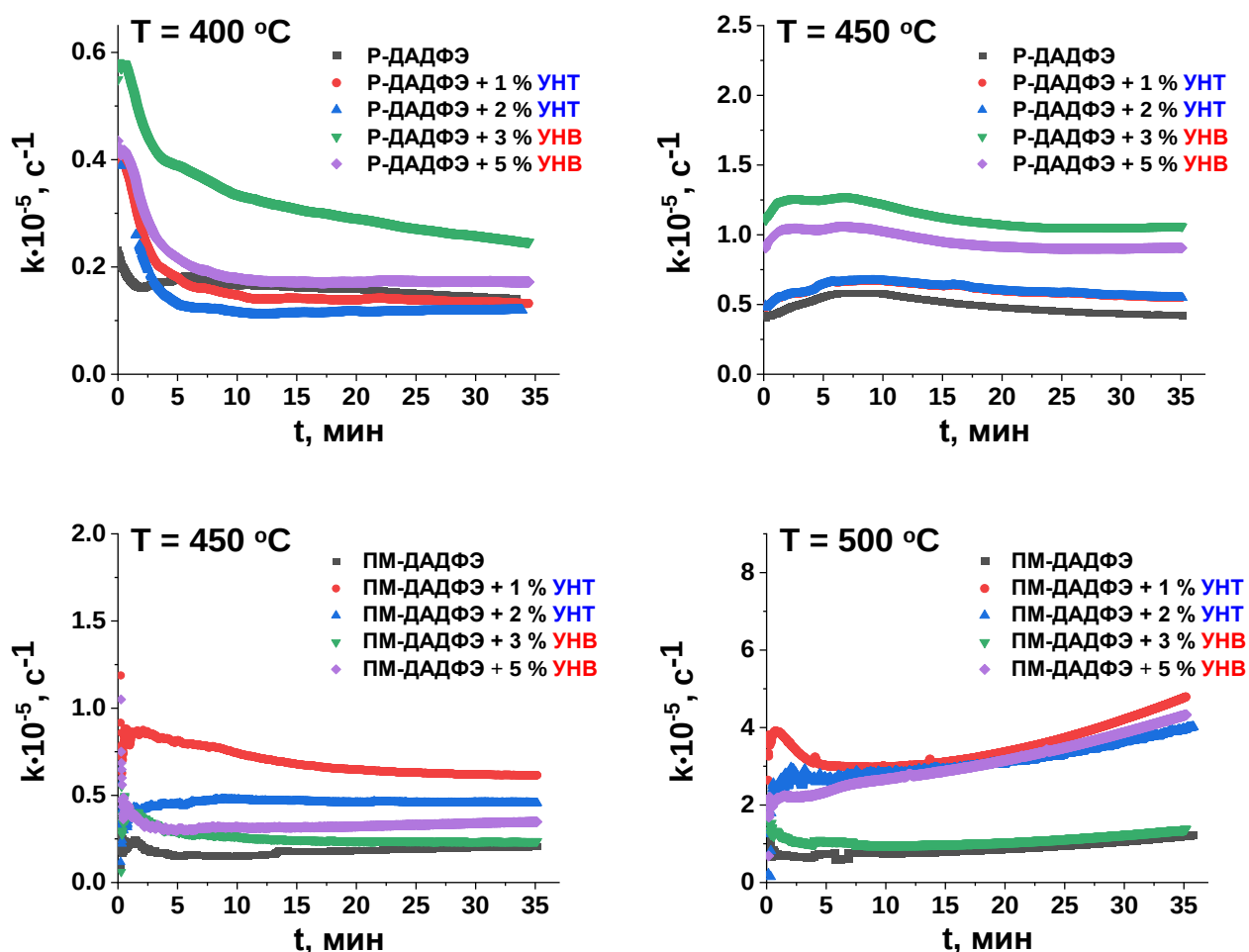


Рисунок 4.2 – Зависимости констант скорости снижения массы от времени старения при 400 и 450 °С в приборе для ТГА образцов на основе ПМ-ДАДФЭ и Р-ДАДФЭ.

После выхода прибора ТГА на изотермический режим скорость снижения массы всех образцов при старении практически не изменялась при температурах 400 и 450 °С. В условиях термического старения образцов на основе ПМ-ДАДФЭ при 500 °С наблюдался рост скорости изменения массы с увеличением времени термообработки, что свидетельствует об интенсивном протекании вторичных окислительных процессов. При этом у пленок, содержащих 1 и 2 % УНТ и 5 %

УНВ, в статической окислительной среде значения $k(t)$ росли наиболее заметно, что демонстрирует меньшую термическую стабильность этих образцов по показателю изменения массы в сравнении с ненаполненной пленкой и содержащей 3 % УНВ. Таким образом, последствий образования деструкционных «сшивок» при термообработке в окислительной самогенерируемой атмосфере обнаружено не было. Прямо противоположное влияние УНТ и УНВ на термостабильность ПИ, определенную по показателям механических характеристик и изменениям массы материалов, продемонстрировало критическую значимость проведения оценки термостабильности материалов широким комплексом экспериментальных методов. Поскольку механические характеристики непосредственно определяют эксплуатационную пригодность материалов на основе ПИ, критерий термостабильности, основанный на сохранении механических свойств после термического старения, следует считать наиболее объективным и практически значимым. Изменения массы отражают лишь процессы деструкции и улетучивания продуктов разложения, тогда как механические испытания интегрально характеризуют структурную целостность материала и его работоспособность при эксплуатации.

4.2 Анализ газообразных продуктов разложения ненаполненных и нанокompозитных пленок совмещением методов динамического термогравиметрического анализа и масс-спектрометрии в условиях термического старения на воздухе

На рисунке 4.3 представлены кривые динамического ТГА, ДТГ и ионных токов (I_c) молекулярных ионов с m/z 18, 27, 44, 51, 77 и 78 для образцов на основе ПМ-ДАДФЭ и Р-ДАДФЭ одинаковой массы навески ~8 мг. Для всех ионов $z = 1$, что делает значение m/z равным молекулярной массе детектируемого иона.

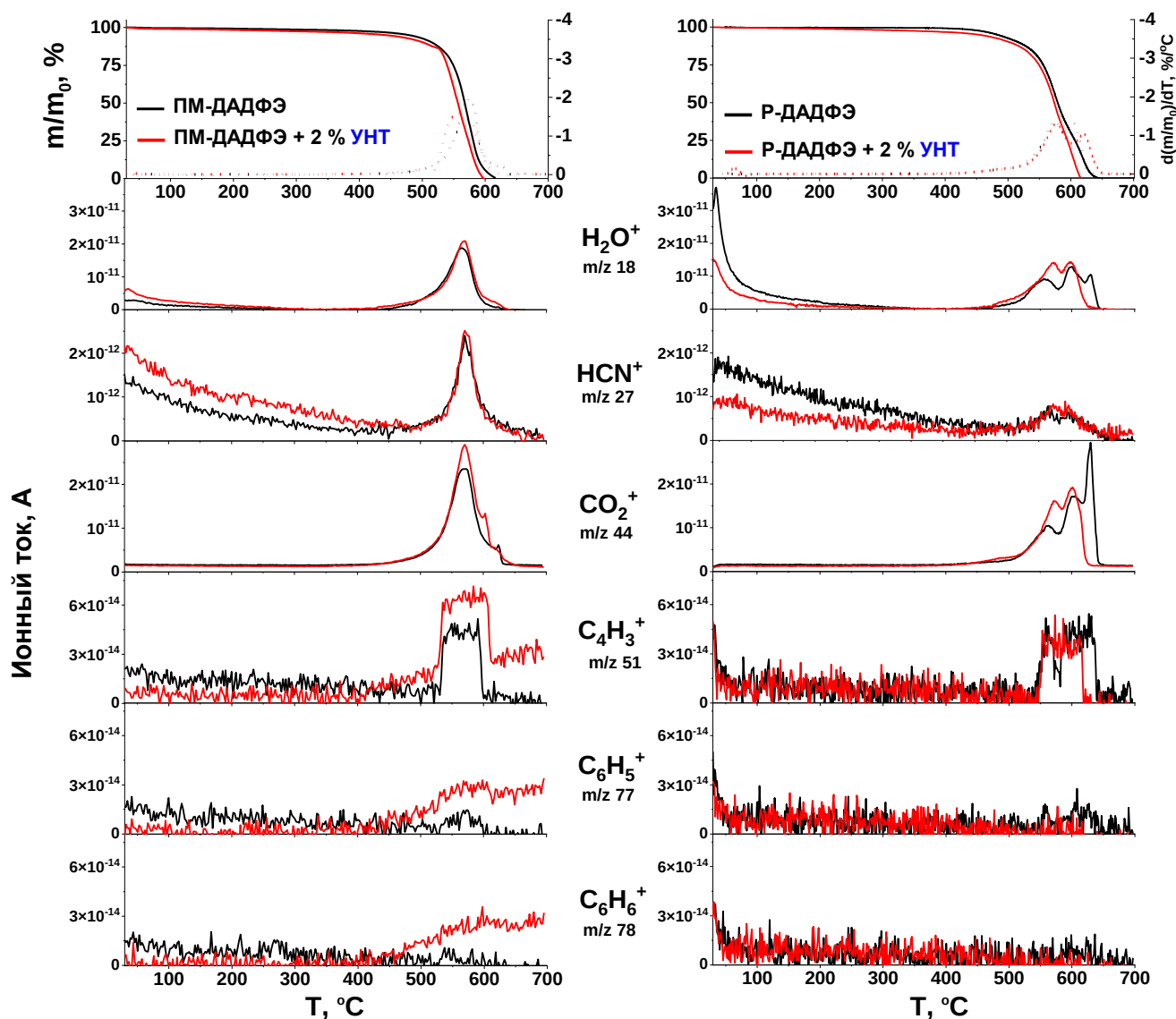


Рисунок 4.3 – Кривые ТГА (сплошные), ДТГ (пунктирные) и I_c для ненаполненных и нанокомпозитных образцов на основе ПМ-ДАДФЭ и Р-ДАДФЭ в динамическом режиме в потоке смеси O_2/N_2 со скоростью 50 мл/мин.

На кривых ТГА как нанокомпозитного, так и ненаполненного образца на основе ПМ-ДАДФЭ наблюдался один монотонный участок потери массы с максимальной скоростью снижения при $\sim 560 - 573$ °С. В окрестности этих температур располагались абсолютные максимумы I_c для всех детектируемых ионов. Содержание влаги в пленках на основе ПМ-ДАДФЭ было оценено величиной < 1 мас.%, что соответствовало малым значениям I_c для $m/z = 18$ на участке до ~ 100 °С. По результатам дифференцирования кривой ТГА было

установлено, что для ненаполненной пленки локальный максимум скорости разложения соответствовал более высокой температуре, чем для нанокомпозита. Таким образом, ненаполненная пленка ПМ-ДАДФЭ является более термостойким материалом по сравнению с нанокомпозитом, содержащим 2 % УНТ.

Нанокомпозит на основе Р-ДАДФЭ также продемонстрировал более интенсивную потерю массы в сравнении с ненаполненной матрицей. При этом для образцов на основе этого ПИ было обнаружено три участка потери массы. На первом участке (до ~ 100 °С) наблюдалась потеря ~ 2 мас.% начальной массы навески, что связано с интенсивным выделением адсорбированной влаги, которая обуславливает высокую интенсивность I_c для m/z 18. Второй и третий участки, хорошо различимые на кривых ДТГ, соответствовали термоокислительной деструкции пленок с наибольшей интенсивностью при ~ 574 °С и ~ 607 °С, соответственно. При этом на кривых I_c для выделяемых молекул CO_2 и H_2O из ненаполненного Р-ДАДФЭ наблюдались три максимума в области температур, соответствующих термодеструкции материала. Расщепление пика выделения молекул CO_2 и H_2O может быть связано с высокой интенсивностью вторичных окислительных процессов, обусловленных большим числом и разнообразием выделяемых кислородсодержащих продуктов разложения из Р-ДАДФЭ в сравнении, например, с ПМ-ДАДФЭ. Для нанокомпозита на основе Р-ДАДФЭ таких максимумов было два, что, вероятно, является следствием смещения финальной стадии разложения нанокомпозита в область меньших температур. Эти обстоятельства связаны с меньшей окислительной стабильностью структуры Р-ДАДФЭ, содержащей большее число шарнирных атомов кислорода в мономерных звеньях, в сравнении с ПМ-ДАДФЭ.

Начало выделения углекислого газа из ПИ в окислительной среде всегда соответствует декарбонилированию структуры, которое начинается при $\sim 350 - 400$ °С [67]. После 400 °С начиналось разрушение связей с шарнирными атомами кислорода, что сопровождалось ростом выделения H_2O и CO_2 . На кривых I_c для образцов на основе ПМ-ДАДФЭ после 450 °С начали увеличиваться ионные токи для m/z 27, 51, 77 и 78, что было наиболее заметно для нанокомпозита на основе

этого ПИ. Для образцов на основе Р-ДАДФЭ в этой же области температур был зафиксирован рост I_c лишь для m/z 27 и 51. Молекулярные ионы с m/z 27 связаны с выделением молекул синильной кислоты (HCN^+), поток которых свидетельствует о частичном разрушении связей N-Ph [81]. m/z 77 и 78 соответствуют ионам фенильных групп и молекул бензола, соответственно, которые указывают на ароматическую природу анализата. После 500 °C был зафиксирован значительный рост I_c для m/z 51, что связано с выделением ионов C_4H_3^+ , образующихся при отщеплении от фенил-катиона молекулы ацетилена (C_2H_2). Вероятно, молекулы бензола, выделяющиеся из образцов на основе Р-ДАДФЭ в условиях динамического нагрева, менее стабильны и окисляются быстрее, из-за чего они практически не детектировались. Это может быть дополнительным свидетельством большей интенсивности вторичных окислительных процессов продуктов разложения Р-ДАДФЭ в сравнении с ПМ-ДАДФЭ.

Серия испытаний в сопряжении техник ТГА и МС была проведена в изотермическом режиме в атмосфере смеси кислорода и азота (20/80) со скоростью потока 50 мл/мин. Ненаполненные и композитные образцы на основе ПМ-ДАДФЭ и Р-ДАДФЭ нагревались со скоростью 50 °C/мин до 400, 450 или 500 °C и выдерживались в течение 2.5 - 10 часов в изотермическом режиме. На рисунке 4.4 представлен результат контроля массы и I_c для m/z 44, 51, 77 и 78 для ненаполненного Р-ДАДФЭ и нанокompозита на основе этого ПИ, содержащего 2 % УНТ.

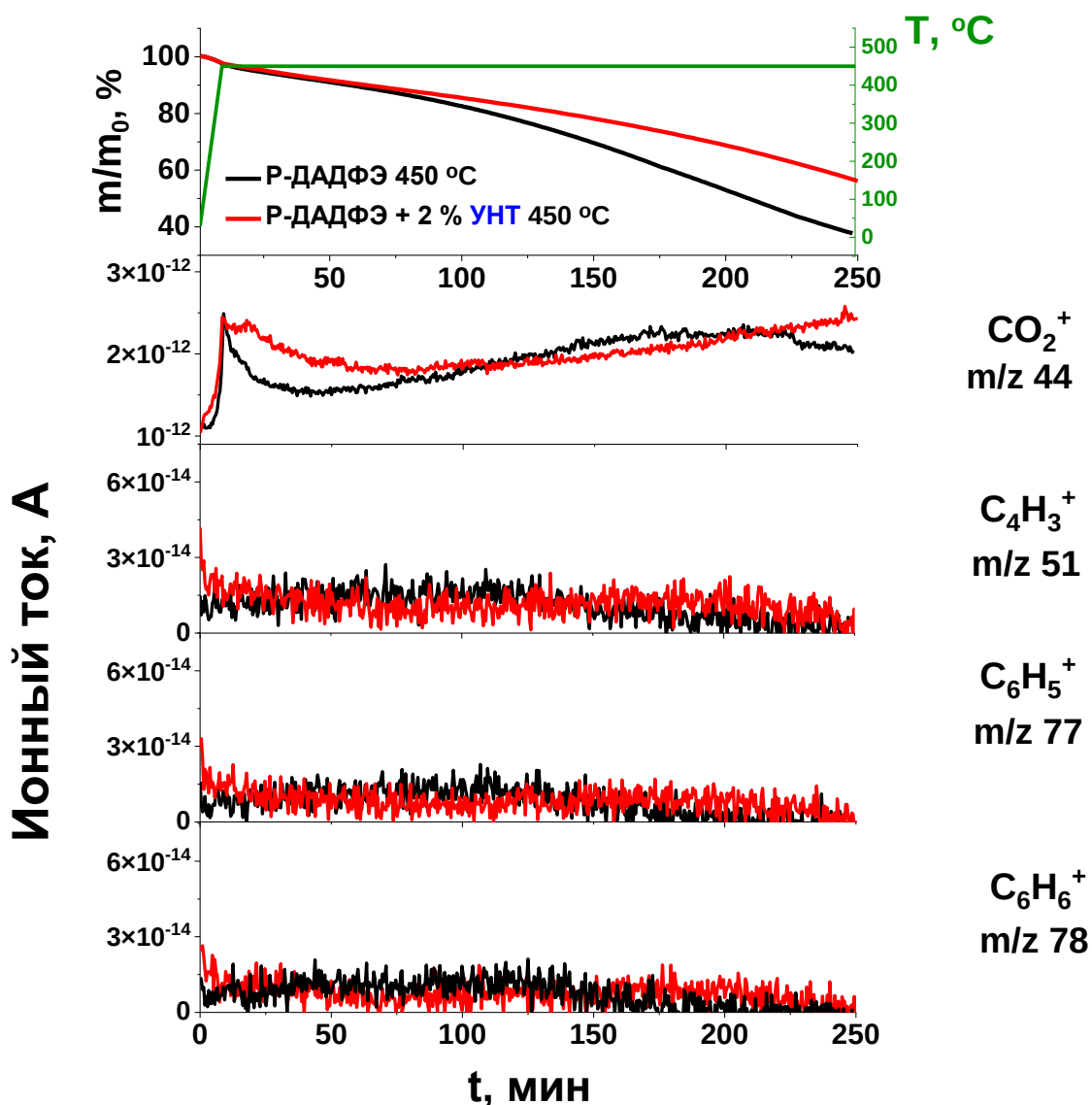


Рисунок 4.4 – Кривые ТГА и I_c для $m/z = 44, 51, 77$ и 78 для ненаполненных и нанокомпозитных образцов на основе Р-ДАДФЭ в изотермическом режиме при температуре $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ в потоке смеси O_2/N_2 со скоростью 50 мл/мин .

В динамическом потоке смеси O_2/N_2 снижение массы у нанокомпозитов оказалось более медленным, чем у ненаполненного ПИ. Ключевое отличие результатов ТГА на рисунке 4.4 от данных, представленных на рисунке 4.1, обусловлено различиями в механизмах старения в самогенерируемой и динамической окислительных средах. Вероятно, в самогенерируемой атмосфере влияние вторичных процессов окисления выражено более ярко из-за интенсивной

диффузии продуктов первичного окисления через микро- и нанопоры в объем нанокомпозитов. В динамической атмосфере воздуха продукты первичного окисления эффективно удаляются из объема термокамеры из-за чего проявляется стабилизирующий изменение массы эффект от введения УНТ.

В первый час старения наблюдалось более интенсивное выделение CO_2 из нанокомпозитной пленки по сравнению с ненаполненной. Однако после 100 минут старения выделение CO_2 из ненаполненного ПИ стало преобладать над выделением этих молекул из нанокомпозита. I_c для фрагментов бензольных колец были крайне слабыми и практически не различались. Можно лишь отметить, что в интервале 50 - 150 минут I_c для $m/z = 51, 77$ и 78 у ненаполненного ПИ были выше, чем для нанокомпозита. Это может соответствовать малоинтенсивной деструкции ненаполненного ПИ, однако с учетом малости различий I_c в течение наблюдений выводы о влиянии УНТ были бы недостаточно обоснованы. Данные I_c для $m/z = 51, 77$ и 78 демонстрируют лишь относительную стабильность бензольных фрагментов в течение, как минимум, 250 минут старения образцов на основе Р-ДАДФЭ при 450°C .

На рисунке 4.5 представлен результат контроля массы и I_c при старении пленок ненаполненного ПИ ПМ-ДАДФЭ и нанокомпозита на основе этого ПИ, содержащего 2 % УНТ. Образцы подвергались термообработке в изотермическом режиме при температурах 400 и 500°C .

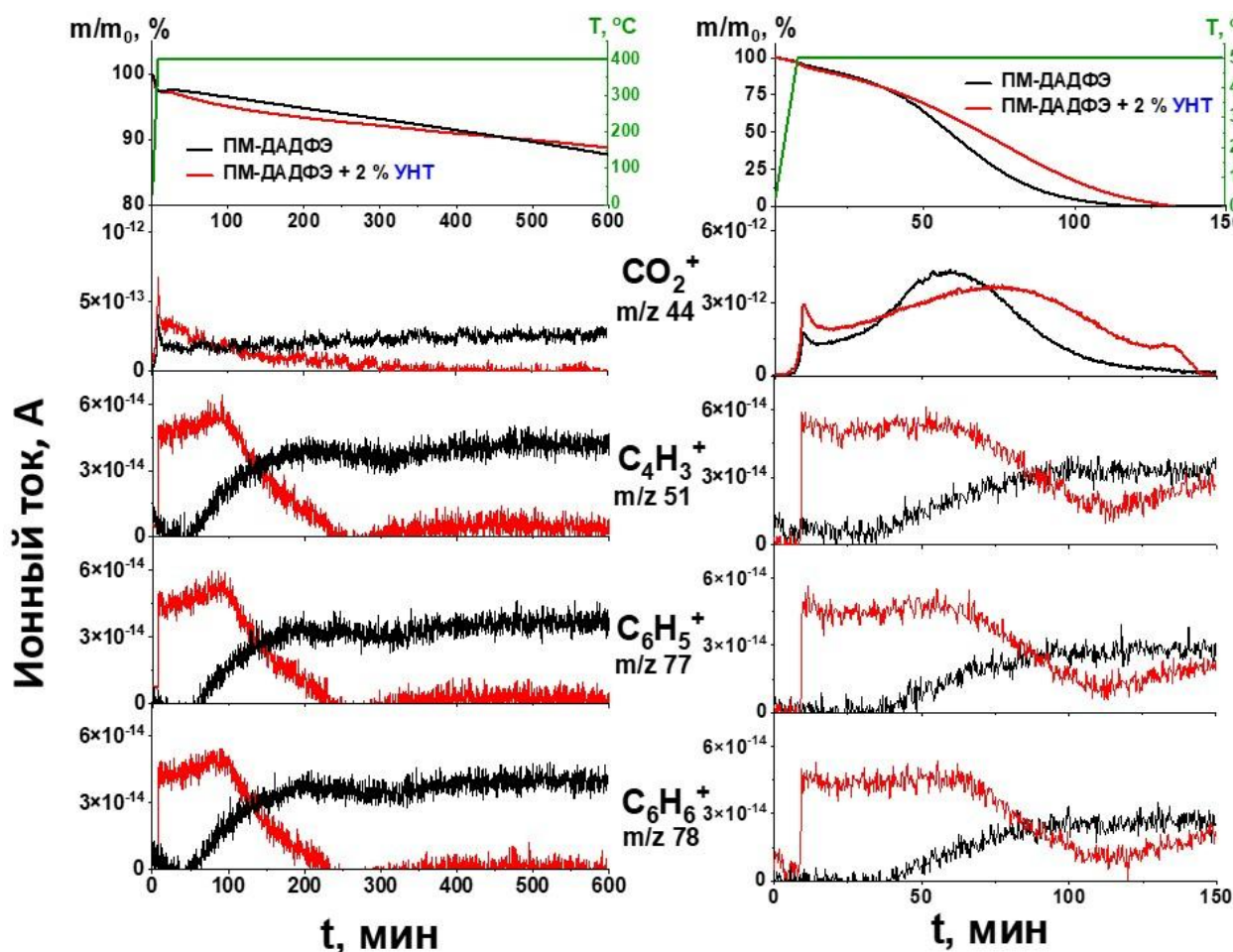


Рисунок 4.5 – Кривые ТГА и зависимости $I_c(t)$ для $m/z = 44, 51, 77$ и 78 для ненаполненных и нанокомпозитных образцов на основе ПМ-ДАДФЭ в изотермическом режиме при температурах 400 и 500 °С в потоке смеси O_2/N_2 со скоростью 50 мл/мин.

Аналогично данным, полученным для образцов на основе Р-ДАДФЭ, на первой стадии старения ПМ-ДАДФЭ и нанокомпозитов на основе этого ПИ наблюдалось более интенсивное выделение CO_2 из нанокомпозитных пленок по сравнению с ненаполненной. Следствием более интенсивного первичного окисления является большая скорость потери массы нанокомпозитных образцов на начальном этапе старения. В условиях старения при 500 °С второй локальный максимум на кривых I_c для CO_2 из ненаполненного ПИ был смещен в область меньших времен по сравнению с пленкой, содержащей УНТ. После 120 минут

старения нанокompозита при 500 °C появилась третья стадия выделения углекислого газа, связанная с термоокислительной деструкцией наполнителя. Более медленное окисление при длительном высокотемпературном старении нанокompозитов привело к сохранению большей массы таких образцов по сравнению с ненаполненными. Результаты снова демонстрируют большую окислительную стабильность нанокompозитов на основе ПИ, проявляющуюся лишь в динамическом потоке воздуха после выдержки материала при высокой температуре в течение некоторого времени.

Зависимости $I_c(t)$ для фрагментов бензольных колец были неодинаковыми для ненаполненных и композитных образцов. Для ненаполненного ПМ-ДАДФЭ I_c в течение первых 40 - 45 минут старения не изменялся и был минимален, вне зависимости от температуры старения. Это говорит о стабильности бензольных колец в структуре ПИ в течение этого времени. После этого наблюдался рост I_c для всех детектируемых фрагментов разложения ароматических соединений. Для нанокompозитных пленок I_c для m/z 51, 77 и 78 сразу после выхода прибора на температурный режим был ненулевым как при 400 °C, так и 500 °C. Затем ионный ток начал снижаться до значений, меньших, чем для ненаполненного ПИ. После снижения I_c при 500 °C снова наблюдался рост тока до значений, соответствующих ненаполненному ПМ-ДАДФЭ. При условии стабильности матрицы ПИ, начальное выделение фрагментов ароматической природы из нанокompозитов может быть связано с разложением краевых участков наночастиц. С течением времени их выделение уменьшается, что может быть связано с физическими процессами, влияющими на диффузию молекул бензола и его фрагментов из объема образца.

Результаты ТГА, полученные в статической и динамической атмосферах в условиях динамического и изотермического нагревов, см. таблицу 3.1, Рисунки 4.1, 4.3 и 4.4, демонстрируют замедление окисления ПИ в присутствии УНТ, которое проявляется только в изотермических условиях и постоянном потоке смеси O_2/N_2 после выдержки образца в течение некоторого времени. Кислород является ключевым агентом термоокислительного старения, что подтверждается зависимостью скорости деградации нанокompозитов от его концентрации

(скорости потока воздуха). Влияние УНТ на стабильность материала носит неоднозначный характер и определяется условиями старения. В статической окислительной среде УНТ выступали как центры образования дефектов пленки, ускоряющих окисление ПИ, что приводило к более интенсивной потере массы нанокомпозитов по сравнению с ненаполненным ПИ. Поскольку эффект стабилизации ПИ наночастицами наблюдался лишь в постоянном потоке смеси O_2/N_2 , он может быть связан с удалением реакционноспособных низкомолекулярных продуктов разложения из материала. С физической точки зрения эффект повышения окислительной стабильности нанокомпозитов, проявляющийся через некоторый промежуток времени, может быть следствием релаксационных процессов в нанокомпозитах, связанных с локальным уплотнением матрицы. Взаимное сближение макромолекул в присутствии УНТ более эффективно ограничивает диффузию молекулярного кислорода в объем и продуктов разложения из объема матрицы, чем в ненаполненном ПИ, и этот вклад в стабилизацию материала превышает дестабилизирующее влияние структурных дефектов, вносимых наночастицами.

Результаты не подтверждают наличие деструкционных сшивок, но и не опровергают в полной мере эту гипотезу. Для карбонизации («сшивания») материала на основе ПИ важно иметь большое число радикалов и не допускать деструкции бензольных и имидных фрагментов макромолекул. Результаты ТГА и МС демонстрируют, что в окислительной атмосфере при динамическом нагреве баланс между этими условиями практически недостижим, а карбонизации возможно достичь лишь в инертной атмосфере.

4.3 Анализ кинетики термического старения ненаполненных и нанокомпозитных пленок на основе данных термогравиметрического анализа

Процессы старения сложны и состоят из реакций различного порядка. Дифференциация всех процессов старения материала и оценка их кинетики является трудоемкой задачей и требует упрощения. Прогнозы срока службы

материалов в большинстве своем основаны на установлении энергии активации старения, которая количественно определяет взаимосвязь между температурой и скоростью совокупности всех процессов старения. Чаще всего при прогнозировании продолжительности жизни материала используется уравнение Аррениуса (1).

Однако некоторые исследования показали, что деградация полимеров иногда не подчиняется температурной зависимости Аррениуса [84,85]. Это расхождение может быть объяснено тем фактом, что на кривизну диаграммы Аррениуса влияет одновременно множество факторов, таких как, например, гетерогенное старение, вызванное окислением с ограниченной диффузией [86]. Если скорость потребления кислорода превышает скорость, с которой он может диффундировать через материал, скорость старения в материалах может иметь градиент. Однако более подробная кинетическая модель, которая описывала бы все процессы старения и обеспечивала возможное соответствие данных, основанных на индивидуальных схемах реакций и их температурных зависимостях, пока не разработана. Очевидно, что выбор модели Аррениуса для сравнительного описания процессов старения нанокompозитных и ненаполненных пленок был основан на эмпирическом подходе.

Чтобы обеспечить наилучшую совместимость модели Аррениуса с реальными условиями, мы исследовали пленки с толщиной 20 - 30 мкм. Эти величины на несколько порядков превышают оцененную скорость проникновения кислорода в ПИ без шарнирных атомов кислорода (~ 0.5 нм/ч) [58]. Согласно данным профилометрии скорость уменьшения толщины ПИ ДФ-пФ в статической атмосфере воздуха при 300 °C была равна ~ 0.5 нм/ч вне зависимости от начальных размеров пленки, тогда как в среде азота толщина оставалась постоянной в течение 5000 ч. Эти обстоятельства позволили авторам отождествить скорость убыли толщины со скоростью окисления пленок. Следует отметить, что термоокислительная деструкция способствует растрескиванию поверхности, что ускоряет диффузию окислительного агента вглубь материала. К дополнительной интенсификации окисления должны приводить нагрев ПИ выше T_g , а также

присутствие шарнирных атомов кислорода в основной цепи. Таким образом в течение времени эксперимента процессы термоокислительного старения при повышенных температурах протекают квазиоднородно на макроскопическом уровне и диффузионные ограничения крайне слабо искажают кинетику процессов старения, оцениваемую с помощью модели Аррениуса. Следует также отметить, что нанокompозитные пленки нередко имеют большие значения свободного объема в сравнении с ненаполненными ПИ [172]. Это может ускорить диффузию низкомолекулярных соединений (таких как O_2) через полимерную матрицу, что компенсирует различия в скоростях потребления кислорода и его диффузии в материал.

Согласно уравнению (13) в квазилинейной области зависимостей $k(t)$ были определены средние значения констант скорости для каждого образца при различных температурах), см. рисунок 4.2. Основным критерием выбора температур старения для расчета энергии активации была необходимость достаточно интенсивного снижения массы: на величины не менее 10 % исходной навески за время эксперимента. Для образцов на основе Р-ДАДФЭ и Р-мТД $T_1 = 400$ °С, $T_2 = 450$ °С, тогда как для материалов на основе более термостойкой матрицы ПМ-ДАДФЭ использовались повышенные температуры 450 и 500 °С. В соответствии с полученными значениями кинетических параметров были рассчитаны энергии активации U_a (см. таблицу 4.1) с использованием модифицированного уравнения Аррениуса:

$$U_a = \frac{R \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad (14)$$

где T_1, T_2 – температуры изотермического старения, а k_1, k_2 – константы скорости старения, зависящие от температуры и определенные по данным изотермического ТГА.

Таблица 4.1 – Энергии активации процессов термического старения образцов, рассчитанные на основе данных изотермического ТГА

Наполнитель	U_a , кДж·моль ⁻¹		
	ПМ-ДАДФЭ	Р-ДАДФЭ	Р-мТД
-	155	89	98
1 % УНТ	152	116	103
2 % УНТ	225	127	92
3 % УНВ	176	114	120
5 % УНВ	191	134	99

Использование уравнения первого порядка для константы скорости обеспечило удовлетворительную сходимость полученного значения энергии активации процессов термического старения с литературными данными: для ПМ-ДАДФЭ $U_a = 144$ кДж·моль⁻¹ [7]. При использовании уравнений для реакций 0 и 2 порядков такой сходимости получено не было. Значения энергии активации для пленок на основе Р-ДАДФЭ, Р-мТД и всех нанокомпозитов были получены впервые.

Для пленок на основе Р-ДАДФЭ и Р-мТД энергия активации процессов старения была ниже при всех концентрациях нанонаполнителей по сравнению с пленками на основе ПМ-ДАДФЭ. Это может быть связано с большей концентрацией уязвимых для атаки кислорода мостиковых групп, а также с более высокой подвижностью макромолекул Р-ДАДФЭ и Р-мТД, которая может способствовать ускоренному началу процессов старения.

Для большинства нанокомпозитов на основе исследуемых ПИ энергия активации старения выше, чем в ненаполненных полимерных матрицах. Введение наполнителей снижает подвижность макромолекул за счет взаимодействий на границе раздела двух фаз, что может косвенно снижать скорость протекания термоокислительной деструкции и приводить к более длительному сохранению

свойств нанокompозита в условиях термического старения. Вероятно, рост энергии активации старения может быть обусловлен замедлением наночастицами релаксационных процессов в условиях химического старения, преобладающим над интенсификацией деструкционных процессов. К факторам, ускоряющим деструкцию ПИ, можно отнести дефекты поверхности пленок, увеличивающие доступность макромолекул для кислорода, а также высокую теплопроводность наночастиц относительно матрицы, способствующая более равномерному и быстрому прогреву материала в начале термообработки. При нестационарных температурных условиях, т.е. при помещении пленок в термокамеру и их нагреве до определенной температуры, неоднородность распределения тепла по образцу может локально интенсифицировать деструкционные процессы на границе двух фаз. При концентрации наночастиц, достаточной для формирования перколяционного кластера, теплопроводность нанокompозита существенно возрастает за счет образования непрерывных проводящих тепло путей, что усиливает данный эффект. Тем не менее, судя по полученным значениям энергии активации старения материалов, влияние наночастиц, замедляющее подвижность макромолекул, преобладает над факторами, ускоряющими деструкцию, во влиянии на термостабильность ПИ.

Сопоставление энергий активации термического старения, полученных по механическим испытаниям (см. таблицу 3.2) и по изотермическому ТГА (см. таблицу 4.1), для материалов на основе ПМ-ДАДФЭ демонстрирует существенные различия полученных значений, которые, однако, не противоречат друг другу. Для ненаполненного ПМ-ДАДФЭ U_a по данным ТГА (155 кДж/моль) была несколько выше, но достаточно близка к значению, определенному по убыли прочности σ_p (136 кДж/моль). Это может быть связано с тем, что релаксационные процессы оказывают менее значимое влияние на прочность и термостабильность материала, оцениваемую по ее изменениям, чем на его термодеструкцию и термостабильность, оцениваемую по изменению массы. Вероятно, по этой же причине для нанокompозитов значения U_a , определенные по ТГА, варьировались сильнее и имели большие значения, чем значения, определенные по изменениям прочности

(особенно для нанокompозита с 2 % УНТ: 225 против 168 кДж/моль). Для практической оценки повышения термостабильности при введении УНТ или УНВ следует ориентироваться на значения U_a (см. таблицу 3.2), полученные по кинетике изменения прочности, так как они непосредственно характеризуют сохранение работоспособности материала.

ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ В УСЛОВИЯХ ТЕРМИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

5.1 Влияние термического старения на спектральные характеристики ненаполненных и нанокompозитных пленок при возбуждении колебаний ИК-излучением

Механизм стабилизации нанокompозитов на основе ПМ-ДАДФЭ и Р-ДАДФЭ при термическом старении может быть связан либо с изменением физических взаимодействий между макромолекулами ПИ или на границе раздела фаз, либо с изменениями химических связей в структуре. Согласно данным ТГА, все исследуемые образцы на основе ПМ-ДАДФЭ и Р-ДАДФЭ в условиях старения на воздухе в течение 30 минут при 500 и 450 °С, соответственно, теряли не менее 10 мас.%, см. рисунки 4.1, 4.4 и 4.5. Это указывает на интенсивную деградацию химической структуры ПИ. При этом предельная деформация пленок на основе этих ПИ снижалась до величин $\varepsilon_p \leq 11\%$, что является следствием окислительных и деструкционных процессов в образцах и демонстрирует критические последствия для материала с точки зрения его работоспособности, см. рисунок 3.10. Таким образом, можно ожидать, что изменения в химической структуре ненаполненных ПИ и нанокompозитов на их основе будут достаточно проявлены для их анализа методами ИК-спектроскопии в режиме НПВО. Проанализируем ИК-спектры в области «отпечатков пальцев» для образцов на основе ПМ-ДАДФЭ и Р-ДАДФЭ до и после термообработки в течение 30 минут на воздухе в условиях воздействия критических температур (500 и 450 °С, соответственно), см. рисунок 5.1.

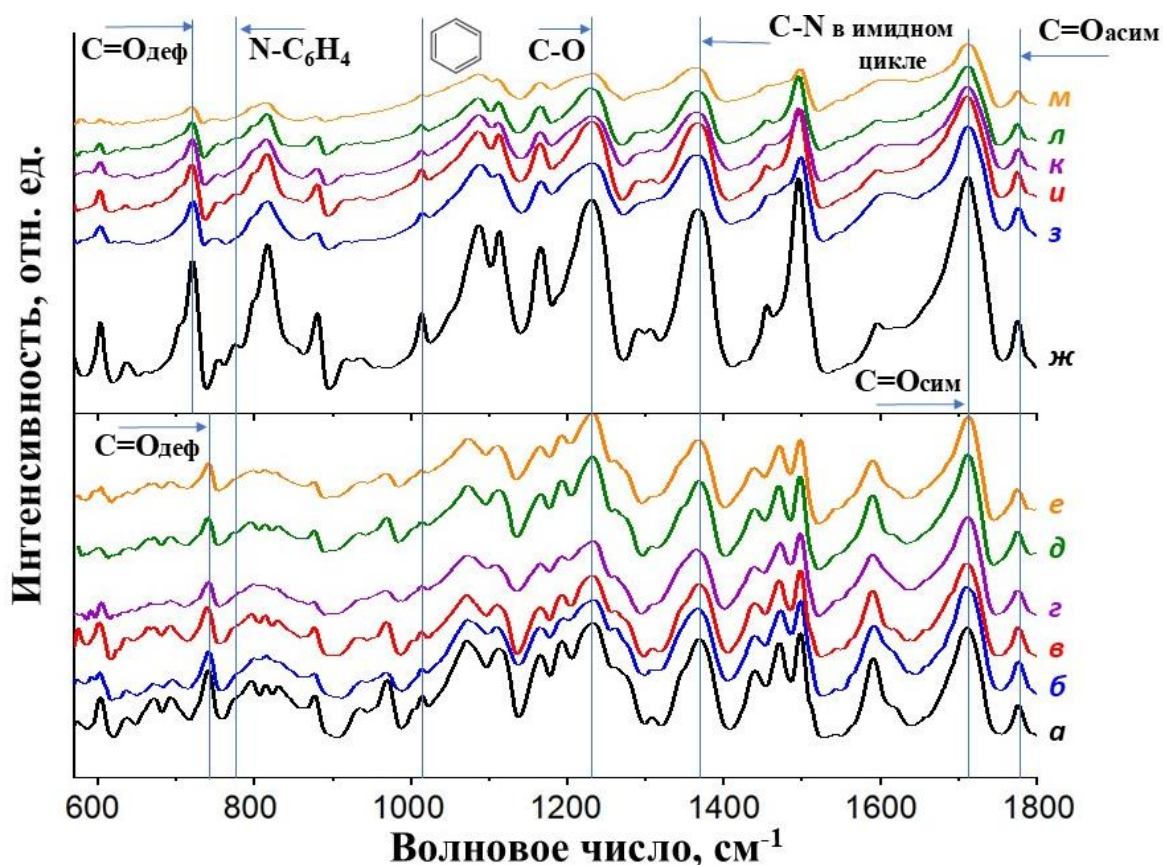


Рисунок 5.1 – ИК-спектры ненаполненных и нанокомпозитных пленок в исходном состоянии и после термического старения при критических температурах воздействия в течение 30 минут: (а) – ненаполненный Р-ДАДФЭ; (б) – Р-ДАДФЭ после старения при 450 °С; (в) – Р-ДАДФЭ + 2% УНТ; (г) – Р-ДАДФЭ + 2 % УНТ после 450 °С; (д) – Р-ДАДФЭ + 5 % УНВ; (е) – Р-ДАДФЭ + 5 % УНВ после 450 °С; (ж) – ненаполненный ПМ-ДАДФЭ; (з) – ПМ-ДАДФЭ после 500 °С; (и) – ПМ-ДАДФЭ + 2% УНТ; (к) – ПМ-ДАДФЭ + 2 % УНТ после 500 °С; (л) – ПМ-ДАДФЭ + 5 % УНВ; (м) – ПМ-ДАДФЭ + 5 % УНВ после 500 °С.

Сравнение ИК-спектров образцов до и после термообработки показало, что термическое старение как ненаполненных, так и нанокомпозитных пленок не приводит к образованию связей, не типичных для исходных материалов, см. рисунок 5.1. При этом спектры образцов на основе обоих ПИ, вне зависимости от типа и концентрации углеродных наночастиц, изменялись весьма однообразно:

снижалась абсолютная интенсивность всех полос поглощения области «отпечатков пальцев» без значимых сдвигов их максимумов.

Рассмотрим изменения интенсивностей основных полос поглощения ИК-излучения для ненаполненных пленок Р-ДАДФЭ и нанокомпозитных на основе этого ПИ в условиях старения при меньших температурах, см. рисунки А1-А3 в Приложении А. Термообработки ненаполненного образца при 350 °С в течение 30, 60 и 90 минут приводили к незначительным изменениям абсолютных интенсивностей полос поглощения ИК-излучения бензольными кольцами в интервале волновых чисел 1013 - 1015 см^{-1} , что демонстрирует их высокую стабильность, см. рисунок 5.2.

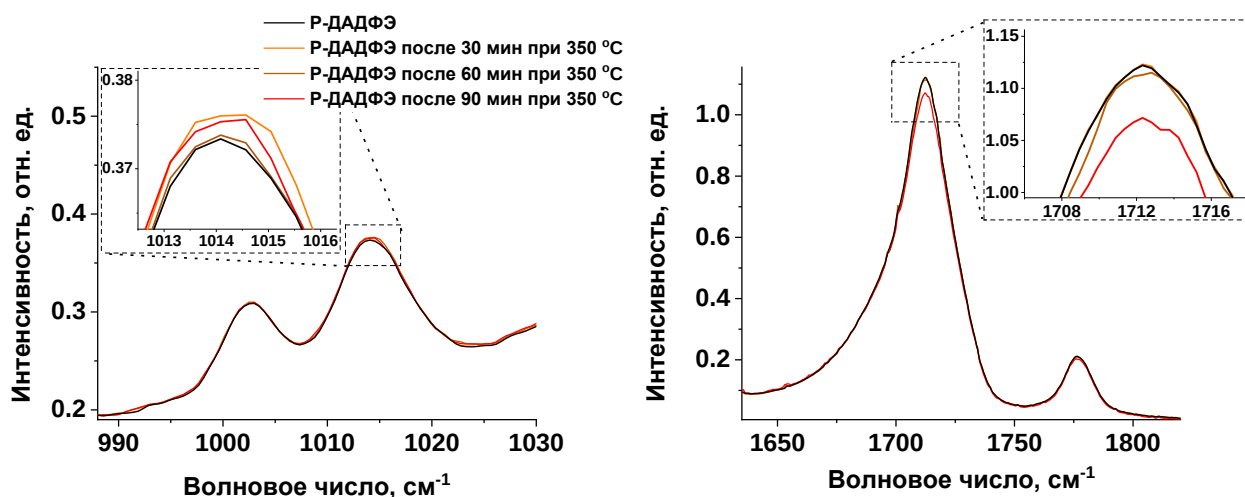


Рисунок 5.2 – ИК-спектры ненаполненных пленок Р-ДАДФЭ в области полос, соответствующих колебаниям бензольных колец ($\sim 1015 \text{ см}^{-1}$) и карбонильных групп ($\sim 1714 \text{ см}^{-1}$), до и после старения при 350 °С.

В течение 90 минут старения уменьшились интенсивности полос, соответствующих всем видам колебаний карбонильных групп имидных циклов, что показано на примере полосы симметричных колебаний в области 1714 - 1716 см^{-1} , см. рисунок 5.2. Это является следствием начала декарбонилирования.

Для нанокompозитов, содержащих УНВ или УНТ, старение в пределах времени до одного часа при 350 °С привело к последовательному и значительному увеличению абсолютной интенсивности полосы 1015 см^{-1} , см. рисунок 5.3.

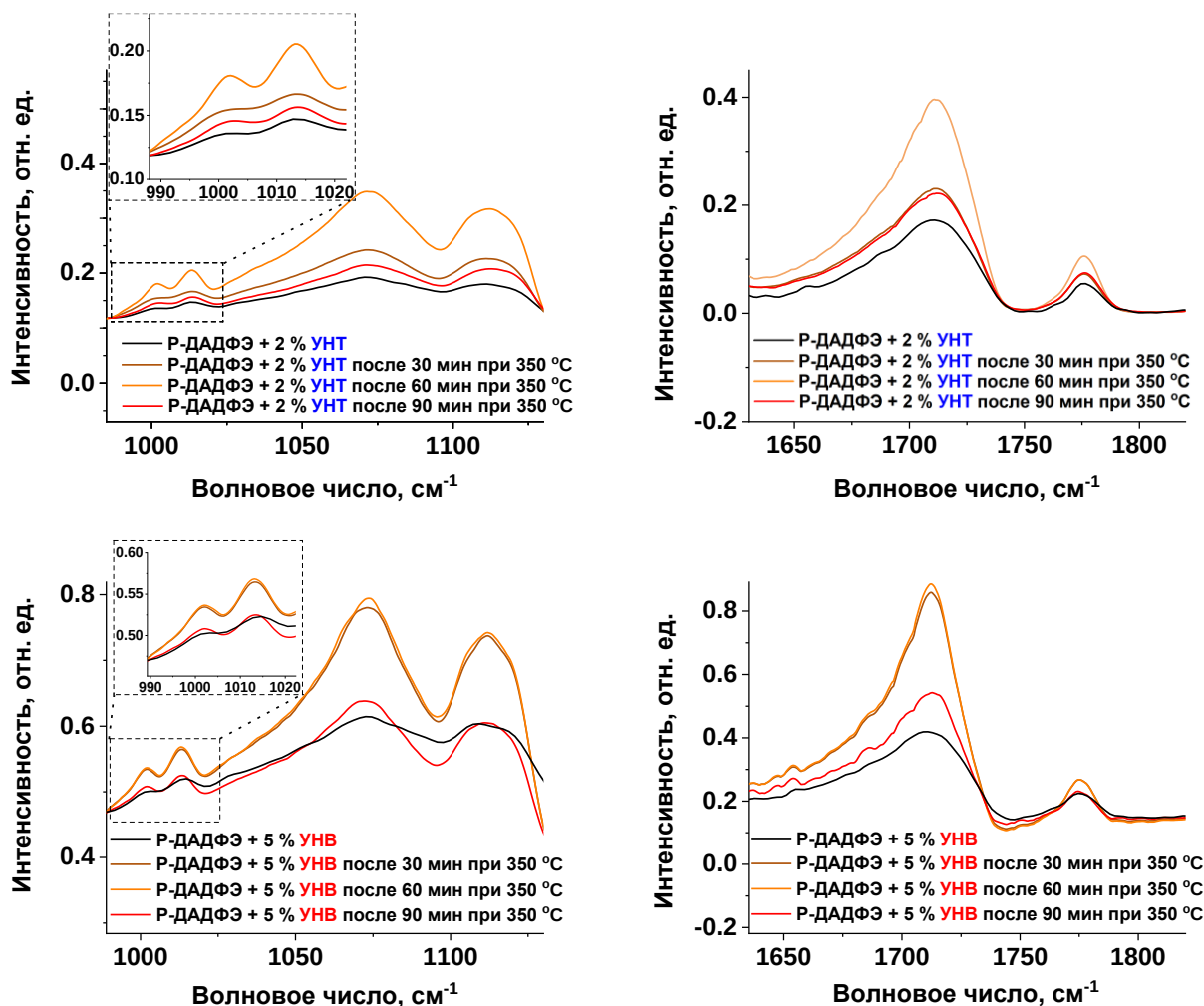


Рисунок 5.3 – ИК-спектры нанокompозитных пленок Р-ДАДФЭ в области полос, соответствующих колебаниям бензольных колец ($\sim 1015 \text{ см}^{-1}$) и карбонильных групп ($\sim 1714 \text{ см}^{-1}$), до и после старения при 350 °С.

После 90 минут старения интенсивность полосы 1015 см^{-1} начала снижаться, но все еще была больше значений для нанокompозитных образцов в исходном состоянии. Сравнивая спектры на рисунках 5.2 и 5.3, можно заключить, что значительный рост интенсивности поглощения ИК-излучения бензольными кольцами при старении нанокompозитов вызван именно присутствием наночастиц.

Аналогичное увеличение интенсивности наблюдалось и для полосы $\sim 1715 \text{ см}^{-1}$, см. рисунок 5.3.

При этом наполнитель не может способствовать появлению новых бензольных фрагментов или карбонильных групп при старении, что, безусловно, привело бы к росту интенсивности поглощения в соответствующей области волновых чисел. Из этого следует, что за наблюдаемыми эффектами могут стоять физические процессы старения нанокompозитных материалов. К таким процессам можно отнести, например, локальное уплотнение и взаимное сближение соседних макромолекул, в том числе вблизи поверхности наполнителя. Уплотнение могло привести к увеличению концентрации связей в области падения на материал пучка ИК-излучения, что и отразилось на интенсивности поглощения.

Из вышесказанного следует, что химические реакции старения как в ненаполненных образцах, так и в нанокompозитах протекают по очень схожим механизмам. Отсутствие нетипичных для исходных ПИ полос в ИК-спектрах подтверждает тот факт, что достоверное экспериментальное подтверждение образования каких-либо сшивок пока что не было найдено. Гипотеза о способности наночастиц влиять на скорость образования «сшивок» или их концентрацию кажется весьма необоснованной.

Для количественного анализа изменений, связанных с термическим старением образцов, были рассчитаны оптические плотности связей имидного цикла (C-N с полосой 1365 см^{-1} , деформационные колебания C=O 725 см^{-1} , симметричные C=O 1715 см^{-1} , асимметричные C=O 1774 см^{-1}) и ароматического кольца (1015 см^{-1}). Полосы последнего использовались в качестве внутреннего стандарта. О стабильности бензольных колец при термическом старении в указанных условиях свидетельствовали данные масс-спектрометрии, см. рисунки 4.4 и 4.5. В Таблице 5.1 представлены рассчитанные оптические плотности связей имидных циклов.

Таблица 5.1 – Интенсивности полос поглощения, отнесенные к интенсивности полосы внутреннего стандарта (1015 см^{-1}), для ненаполненных и нанокомпозитных образцов на основе ПИ до и после старения в течение 30 мин

Матрица	Наполнение	Температура старения, °C	C-N	C=O _{сим}	C=O _{асим}
ПМ-ДАДФЭ	–	–	4.47	4.17	1.16
		500	7.43	11.06	4.89
	2 % УНТ	–	6.26	6.35	1.99
		500	7.33	9.12	2.61
	5 % УНВ	–	6.69	9.47	2.35
		500	7.38	15.32	3.59
Р-ДАДФЭ	–	–	5.32	6.20	1.71
		450	7.32	10.58	3.20
	2 % УНТ	–	6.70	8.49	2.66
		450	8.82	14.13	3.65
	5 % УНВ	–	9.92	12.18	3.22
		450	10.73	15.38	3.84

Термическая обработка всех исследуемых композитных и ненаполненных образцов приводила к увеличению оптической плотности связи C-N. Это могло бы быть свидетельством остаточной доциклизации и повышения концентрации соответствующих связей. Однако, полосы, соответствующие амидокислотным звеньям, имели критически низкую и постоянную в условиях старения интенсивность, что говорит о завершенности процессов конверсии материала из ПАК в ПИ.

Аналогичная тенденция к росту оптической плотности наблюдалась для симметричных и асимметричных колебаний связей C=O в имидных циклах. Рассмотрение множества схем деструкции, предложенных в литературе, не предполагает образования дополнительных карбонильных групп в ПИ при термообработке. В таком случае рост относительных интенсивностей может быть связан с локальным сближением макромолекул при термообработке – т.е. с дополнительной укладкой макромолекул. Укладка макромолекул в области

падения пучка ИК-излучения привела к увеличению концентрации связей C-N и C=O и росту их оптической плотности. Такая укладка должна привести к увеличению суммарной энергии межмолекулярных взаимодействий между цепями ПИ (в том числе π - π -взаимодействий), что может являться причиной повышения термостабильности композитов при термообработке.

При этом еще до термообработки значения оптических плотностей связей C-N, а также симметричных и асимметричных колебаний связей C=O в имидном цикле композитных пленок были выше, чем у ненаполненных. Это говорит о том, что введение УНТ/УНВ может приводить к дополнительной укладке макромолекул вблизи поверхности наполнителей. В результате растет суммарная энергия межмолекулярных взаимодействий между макроцепями ПИ (в том числе π - π -взаимодействий), а также между ПИ и наночастицами.

5.2 Анализ спектров комбинационного рассеяния света нанокompозитных пленок на основе полиимидов в условиях термического старения

Увеличение энергии межмолекулярных взаимодействий вследствие укладки цепей в процессе старения является альтернативным объяснением повышения термической стабильности материалов на основе ПИ. На систему ароматических взаимодействий в матрице ПИ значительно влияют УНТ и УНВ, состоящие в основном из sp^2 -гибридизованных атомов углерода и влияющие на межмолекулярные взаимодействия и расстояния. Метод спектроскопии комбинационного рассеяния основан на регистрации спектра неупругого рассеяния фотонов, который отражает уникальную информацию о колебательных и связанных с ними электронных свойствах связей в макромолекулах и наночастицах [173]. Из литературного обзора следует, что в работах по исследованию несостаренных нанокompозитных пленок на основе ПИ чаще всего анализируют G-полосу, поскольку на ее положение и интенсивность влияют макромолекулы, окружающие наночастицы. Для УНТ и для нанокompозитов, содержащих этот тип наночастиц, наблюдалось значительное расщепление пика G-полосы из-за присутствующих карбоксильных групп. В связи с этим однозначное определение

положения G-полосы осуществить не удалось. Для определения характера взаимодействий ароматической структуры наночастиц с макромолекулами ПИ были проанализированы положения G-полос в спектрах комбинационного рассеяния для УНВ и нанокомпозитов на основе ПМ-ДАДФЭ и Р-ДАДФЭ, содержащих УНВ, см. рисунок 5.4.

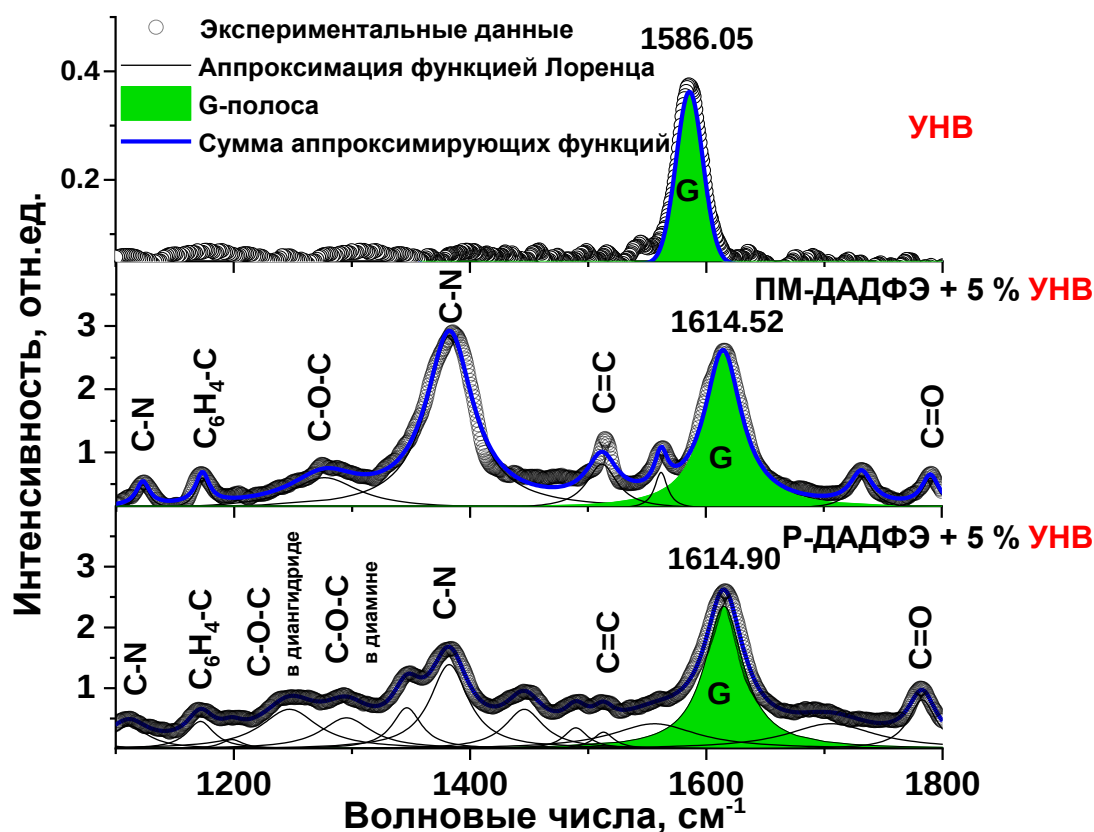


Рисунок 5.4 – Спектры КРС УНВ и нанокомпозитных пленок на основе ПМ-ДАДФЭ и Р-ДАДФЭ, содержащих 5 % УНВ, при возбуждении ультрафиолетовым лазером ($\lambda = 325$ нм) и аппроксимирующие функции Лоренца в соответствии с современными представлениями о КРС ПИ [174-176].

При возбуждении ультрафиолетовым лазером ($\lambda = 325$ нм) композитных пленок, содержащих 5 % УНВ, на основе обоих ПИ положение G-полосы было смещено в область высоких частот в сравнении с исходными УНВ. ПИ содержат фрагменты (*n*-фенилены, имидные циклы), способные к нековалентному π - π -взаимодействию с поверхностью наночастиц, имеющих ароматическую структуру. Перекрывание π -электронных облаков C=C связей приводит к

перераспределению электронной плотности на поверхности наночастиц, повышению энергии связей и изменению колебательных свойств системы. В частности, изменяется частота колебаний sp^2 -гибридизованных атомов углерода, что отражается на величине рамановского сдвига резонансной G-полосы. Таким образом, наличие большего сдвига G-полосы в спектрах КРС нанокompозитных пленок относительно положения этой полосы для несвязанных полимером УНВ свидетельствует о наличии ароматических взаимодействий в композитной системе.

Проанализируем изменения положения G-полосы для нанокompозитов с УНВ после термообработки в условиях, в которых был обнаружен рост оптических плотностей для связей имидных циклов макромолекул ПИ, см. рисунок 5.5.

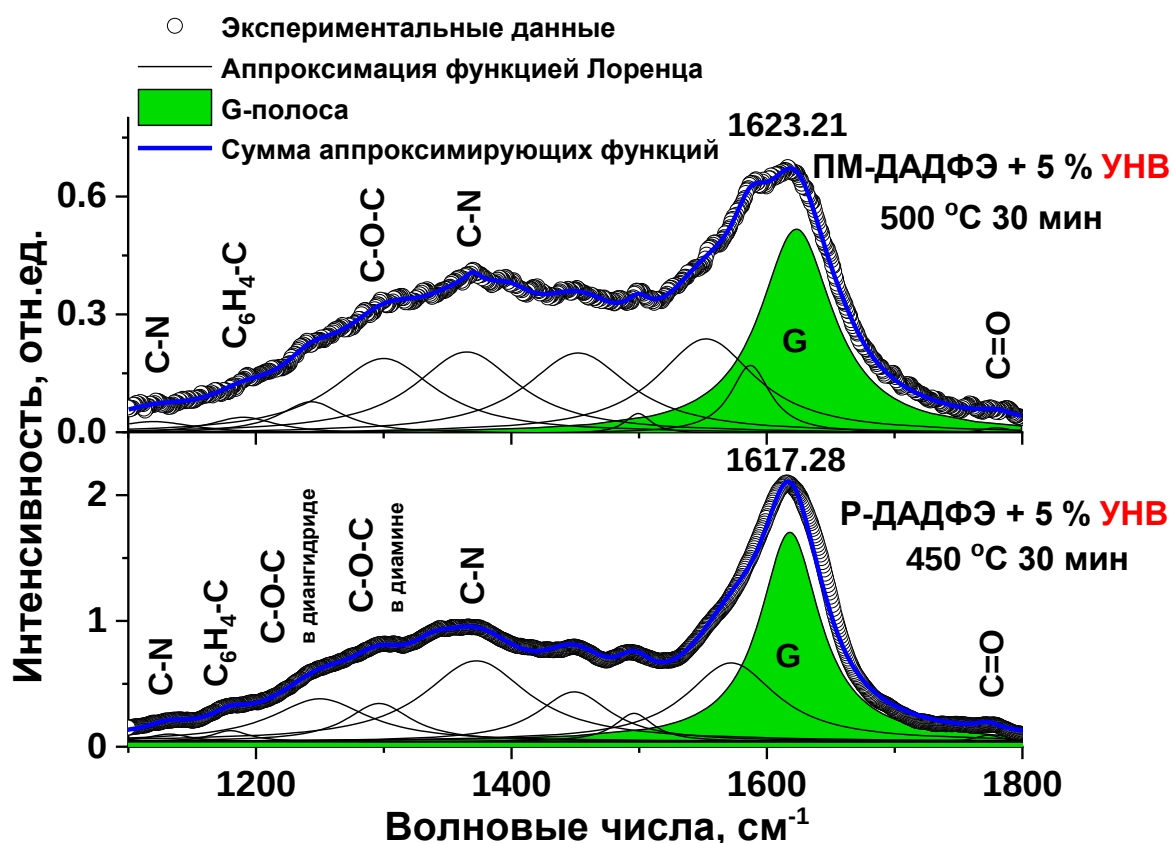


Рисунок 5.5 – Спектры КРС при возбуждении ультрафиолетовым лазером ($\lambda = 325$ нм) нанокompозитных пленок на основе ПМ-ДАДФЭ и Р-ДАДФЭ, содержащих 5 % УНВ, после термообработки в течение 30 минут при 500 и 450 °С, соответственно.

Для образцов на основе ПМ-ДАДФЭ и Р-ДАДФЭ термообработка привела к смещению G-полосы в высокочастотную область относительно исходных образцов. Это свидетельствует о дальнейшем повышении энергии связи C=C в УНВ в результате термообработки. При температурах, превышающих T_g матриц, растормаживается сегментальная подвижность, что способствует релаксации макромолекул полимеров. В процессе релаксации снижаются внутренние напряжения, возникшие в ходе сушки и последующей циклизации нанокомпозитов, структура уплотняется, и макромолекулы взаимно приближаются. Приближение макромолекул друг к другу вблизи поверхности УНВ приводит к новому перераспределению электронной плотности и делает связи C=C еще «жестче», что и стало причиной дополнительного смещения G-полосы. Такое сближение макромолекул должно неизменно приводить к увеличению энергии межмолекулярных взаимодействий, что повышает энергию активации физических процессов старения нанокомпозитов. Это и оказывает стабилизирующее действие на механические свойства нанокомпозитных пленок на основе ПИ, что было показано ранее.

5.3 Исследование механизмов термического старения ненаполненных и нанокомпозитных пленок методами диэлектрической спектроскопии

Если концепция, предложенная L. Struik [3], верна, то старение при температурах, при которых деструкция не протекает или протекает медленно, может приводить к взаимному приближению макромолекул, снижению свободного объема и энтропии системы. Матрица ПИ является структурой с π -сопряженными бензольными и имидными циклами, а любые изменения в их взаимодействиях обуславливают изменения в межмолекулярных расстояниях.

В настоящем исследовании изучить влияние углеродных наночастиц на свободный объем и эволюцию межмолекулярных взаимодействий аморфных ПИ оказалось возможным при помощи анализа релаксационных процессов методом диэлектрической спектроскопии. На рисунке 5.6 показаны зависимости ε'' от

температуры и частоты приложенного поля для пленок всех исследуемых ненаполненных ПИ.

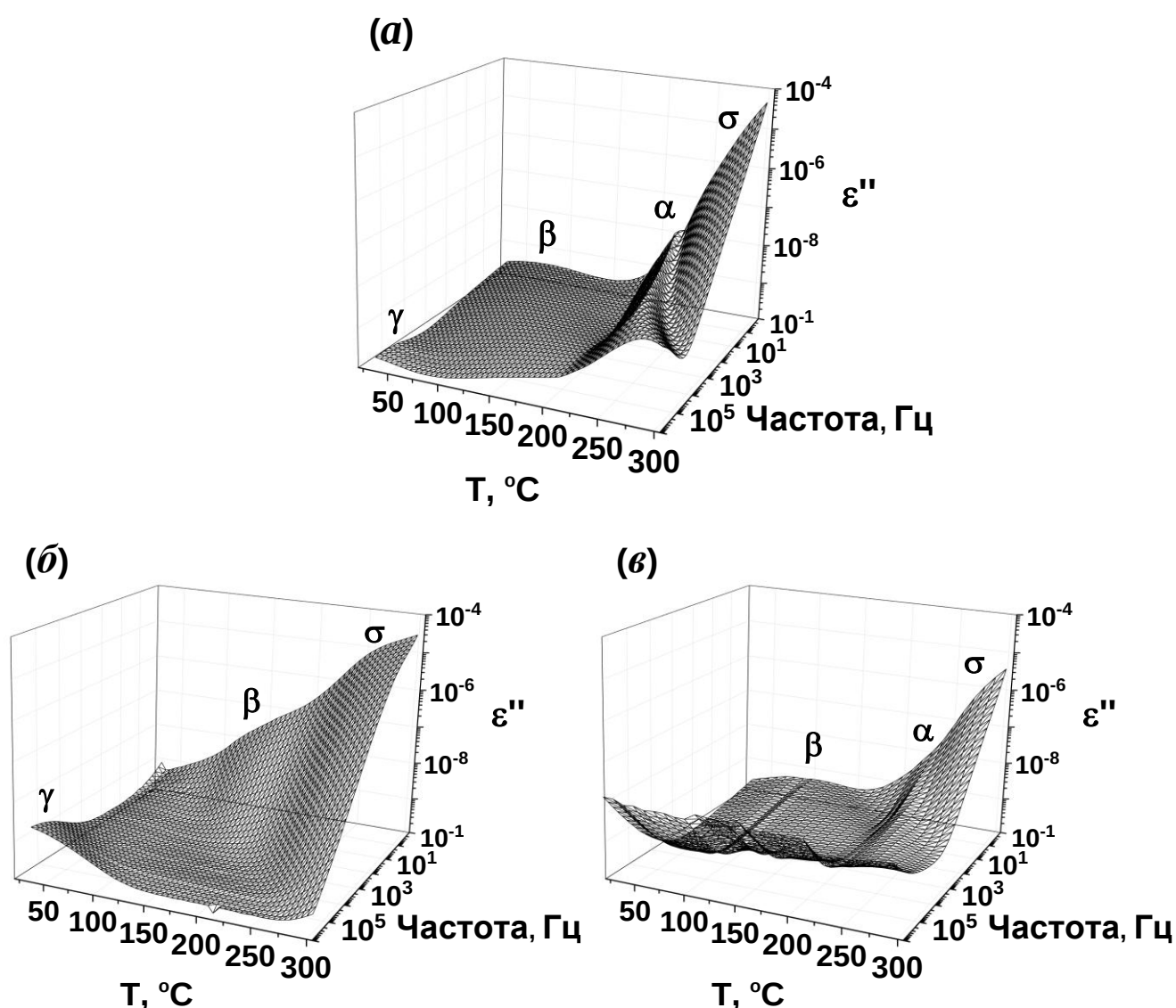


Рисунок 5.6 – Спектры диэлектрических потерь после второго сканирования пленок на основе Р-ДАДФЭ (а), ПМ-ДАДФЭ (б) и Р-мТД (в) в исходном состоянии.

Для ПИ характерны три релаксационных процесса: α -процесс, связанный с сегментальной подвижностью, а также два вторичных процесса – β и γ , протекающие ниже T_g .

γ -процесс был виден частично и лишь у ПИ ПМ-ДАДФЭ и Р-ДАДФЭ. Этому процессу соответствует низкотемпературный и высокочастотный участок

зависимости $\varepsilon''(f, T)$. γ -процесс вызван локальной подвижностью полярных групп макромолекул. Для структур с имидными циклами этот процесс относится в основном к карбонильным группам, вступившим в водородные связи с молекулами воды в воздухе, о чем известно из исследований ПИ методами диэлектрической спектроскопии и динамического механического анализа [67]. Для Р-мТД диэлектрические потери в области частот $10^3 - 10^6$ Гц при температурах в интервале от 30 до 230 - 240 °С были высоки в сравнении с потерями на меньших частотах. Для γ -процесса характерно снижение его интенсивности с ростом температуры, поскольку вода интенсивно десорбируется из пленок. Постоянство диэлектрических потерь вплоть до T_g для Р-мТД может быть обусловлено наложением дополнительных релаксационных процессов с близкими временами релаксации. Природа этого явления требует отдельного рассмотрения, в том числе сравнительного анализа влагопоглощения и температурной зависимости диэлектрических свойств ПИ в более широком частотном диапазоне.

β -релаксация наблюдалась во всех ПИ в интервале температур от 25 °С до T_g . Этот процесс обычно относят к осцилляциям *n*-фениленов, но имеются предположения о его связи с колебаниями жестких фрагментов, характеризующихся более высокой молекулярной массой и расположенных между шарнирными атомами кислорода в основной цепи ПИ [177]. Аналогичную релаксацию можно наблюдать, например, в полиэфирэфиркетонах [178,179].

Для ПМ-ДАДФЭ β -процесс оказался наложен на участок начала интенсивного термостимулированного роста проводимости σ на зависимости $\varepsilon''(f, T)$. В результате для этого ПИ β -процесс был малоразличим, что в сочетании с недоступностью для установки диэлектрического спектрометра температурной области протекания α -процесса сделало анализ релаксации макромолекул ПМ-ДАДФЭ неудобным. С другой стороны, матрицы на основе Р-ДАДФЭ и Р-мТД продемонстрировали как β -, так и α -процессы, что сделало их подходящими для комплексного исследования методом диэлектрической спектроскопии влияния наночастиц на процессы релаксации, межмолекулярные взаимодействия и свободный объем в условиях термического старения.

Однако введение наноуглерода в диэлектрик приводит к росту проводимости материала. Это явление обязывает проводить функционализацию поверхности наночастиц или вводить малые количества наполнителя для подавления электропроводности. В последнем случае концентрация наночастиц должна быть существенно ниже значений порога образования перколяционного кластера. Оказалось, что функционализации карбоксильными группами недостаточно для подавления проводимости нанокомпозита, содержащего 2 % УНТ: значения ϵ'' были слишком высоки для наблюдения релаксационных процессов в частотно-температурном интервале значений, соответствующем всем трем видам релаксационных процессов, см. рисунок 5.7(б). По этим причинам мы прибегли к обоим решениям одновременно, вводя карбоксилированные УНТ в концентрации 0.1 %.

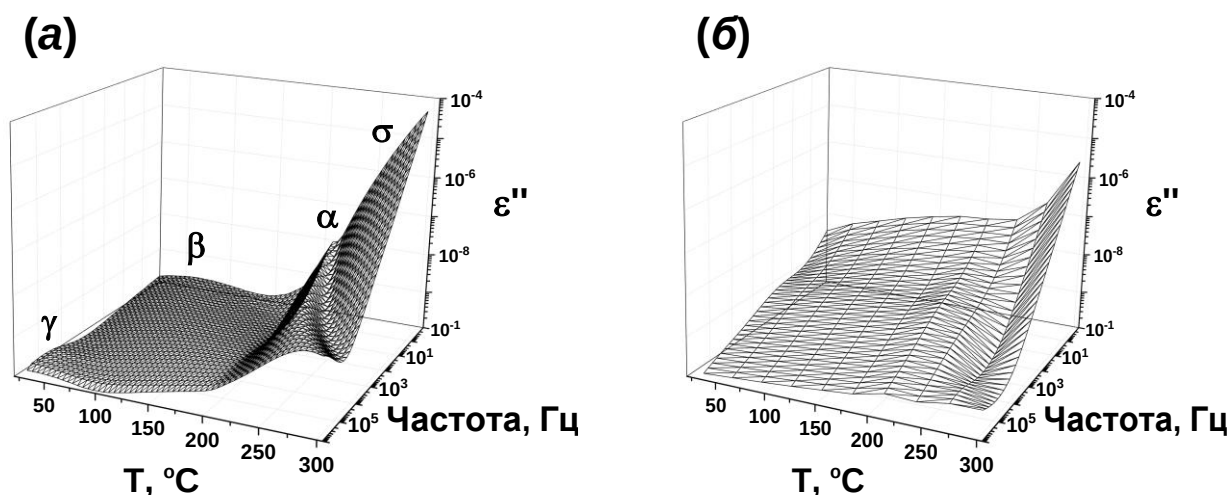


Рисунок 5.7 – Спектры диэлектрических потерь после второго сканирования пленок Р-ДАДФЭ + 0.1 % УНТ (а) и Р-ДАДФЭ + 2 % УНТ (б) в исходном состоянии.

Анализ диэлектрических спектров ненаполненных и композитных пленок до и после старения проводился с использованием эмпирического уравнения Гавриляка-Негами (HN) для описания комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* :

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \varepsilon_{relax}^* = \sum_{k=1}^n \left[\frac{\Delta\varepsilon_k}{\left\{ 1 + (i\omega\tau_{HNk})^{\alpha_{HNk}} \right\}^{\beta_{HNk}}} \right], \quad (15)$$

где $\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$; $\omega = 2\pi f$; $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ – приращение диэлектрической проницаемости ($\varepsilon_0 = \varepsilon'$ при $\omega \rightarrow 0$, $\varepsilon_\infty = \varepsilon'$ при $\omega \rightarrow \infty$); τ_{HN} – характерное время релаксации; α_{HN} и β_{HN} – расчетные параметры, соответствующие расширению и асимметрии распределения времени релаксации, соответственно.

На участках роста проводимости в уравнении (15) было учтено выражение для электропроводности [180]:

$$\varepsilon_\sigma^* = i \frac{\sigma_{dc} a}{\varepsilon_v \omega^s}, \quad (16)$$

где σ_{dc} – удельная электропроводность по постоянному току, ε_v – диэлектрическая проницаемость вакуума, s и a – постоянные величины. В области выше T_g учитывался вклад поляризации Максвела-Вагнера-Силарса (MWS) [67].

Для повышения качества аппроксимации в областях β и γ -релаксации была использована модель Коула-Коула ($\beta_{HN} = 1$, $0 < \alpha_{HN} < 1$), учитывающая симметричность распределения времени релаксации для процессов вторичной релаксации [181]. Для α -процесса и MWS параметры α_{HN} и β_{HN} были подобраны в соответствии с шириной и асимметричностью распределения. На рисунке 5.8 для образцов на основе Р-ДАДФЭ представлены примеры аппроксимирующих функций, использованных для определения характеристик релаксационных процессов материалов в условиях термического старения.

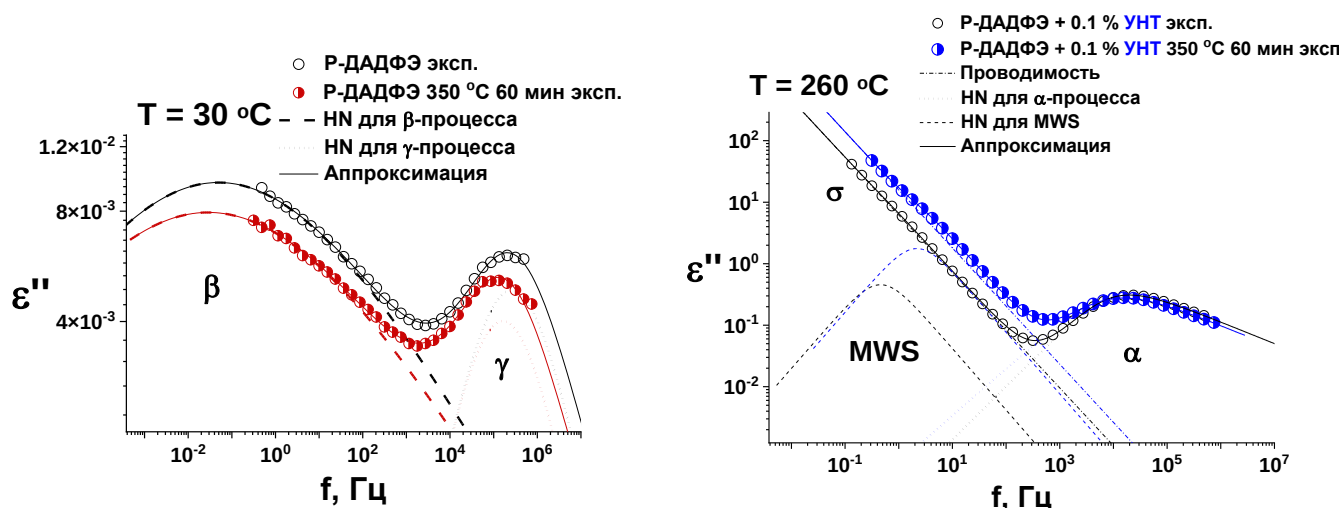


Рисунок 5.8 – Аппроксимация экспериментальных данных диэлектрической спектроскопии для ненаполненного ПИ Р-ДАДФЭ при 30 °C и Р-ДАДФЭ + 0.1 % УНТ при 260 °C до и после термообработки с использованием уравнения HN (15) и выражения для учета вклада электропроводности (16).

Наиболее вероятное время релаксации τ_{max} , соответствующее положению ε''_{max} на частотной зависимости $\varepsilon''(f)$, было рассчитано для удобства интерпретации данных по формуле [182]:

$$\tau_{max} = \tau_{HN} \left[\frac{\sin\left(\frac{\pi\alpha_{HN}\beta_{HN}}{2(\beta_{HN} + 1)}\right)}{\sin\left(\frac{\pi\alpha_{HN}}{2(\beta_{HN} + 1)}\right)} \right]^{\frac{1}{\alpha_{HN}}} \quad (17)$$

По результатам расчетов были построены зависимости $\lg(\tau_{max})$ от обратной температуры для оценки эволюции релаксационных процессов при термическом старении ненаполненных и композитных пленок, см. рисунок 5.9.

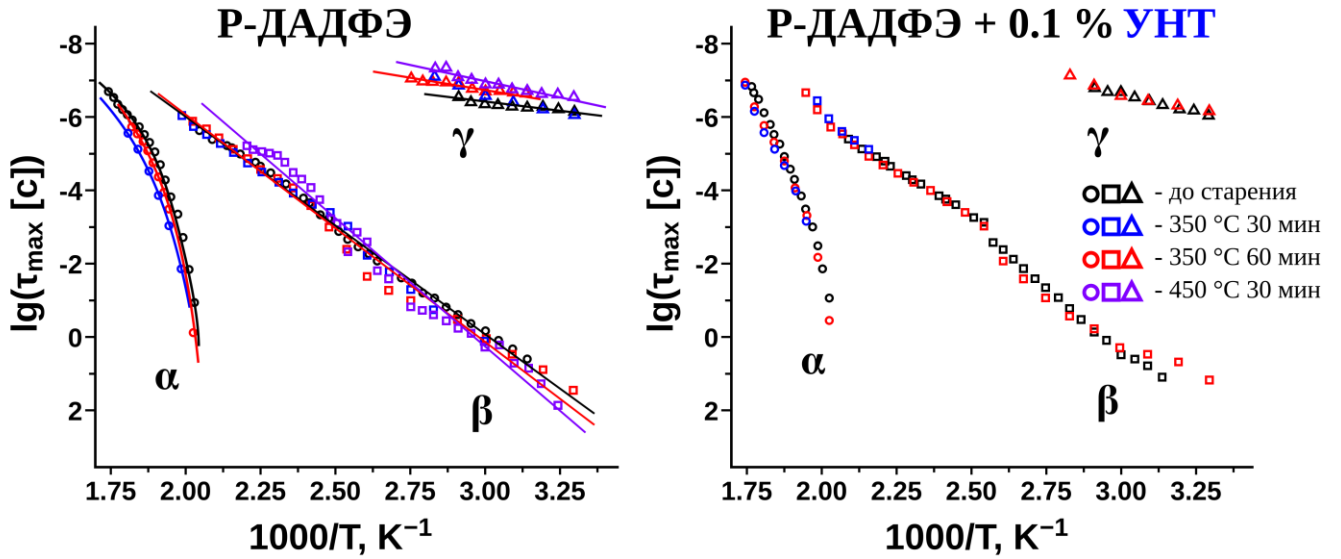


Рисунок 5.9 – Зависимости $\lg(\tau_{\max})$ от обратной температуры для пленок на основе Р-ДАДФЭ до и после термического старения.

Зависимости $\lg(\tau_{\max}) = f(1/T)$ в области β - и γ -релаксации являются линейными и достаточно хорошо описываются уравнением Аррениуса в следующем виде (18):

$$\tau(T)_{\max} = \tau_{\infty} \exp\left(\frac{U_a}{RT}\right), \quad (18)$$

где $\tau_{\infty} = \tau_{\max}$ при $T \rightarrow \infty$, U_a – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная ($R = 8.314 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$). При расчете энергий активации β - и γ -процессов в образцах на основе Р-ДАДФЭ и Р-мТД были получены значения, представленные в Таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Энергии активации β и γ -процессов для ПИ Р-ДАДФЭ, Р-мТД и нанокомпозитов, содержащих 0.1 % УНТ, на их основе до и после термического старения при различных температурах и длительностях

Условия старения	Р-ДАДФЭ	Р-ДАДФЭ + 0.1 % УНТ	Р-мТД	Р-мТД + 0.1 % УНТ	Р-ДАДФЭ	Р-ДАДФЭ + 0.1 % УНТ
	U_{β} , кДж·моль ⁻¹				U_{γ} , кДж·моль ⁻¹	
—	97 ± 1	124 ± 2	147 ± 4	119 ± 1	19 ± 1	37 ± 1
350 °С 30 мин	115 ± 3	122 ± 9	143 ± 4	166 ± 9	21 ± 2	н/о
350 °С 60 мин	119 ± 2	123 ± 3	140 ± 4	139 ± 1	43 ± 3	38 ± 4
450 °С 30 мин	134 ± 4	н/о			34 ± 3	н/о

Было обнаружено, что при термическом старении ненаполненной пленки Р-ДАДФЭ при 350 °С значение U_{β} росло в течение периода времени наблюдения. Затруднение осцилляций *n*-фениленовых фрагментов в основной цепи могло быть вызвано ростом плотности и увеличением энергии межмолекулярных взаимодействий. При этом значения U_{γ} тоже демонстрировали рост при старении, что приводит к похожим выводам: молекулам воды, связанным с карбонильными группами, требуется больше энергии для локальных движений в более плотной матрице. Амплитуда γ -процесса снижалась с ростом времени старения, что объясняется декарбонилированием, см. рисунок 5.8. Увеличение температуры термообработки до 450 °С привело к меньшему относительному росту этого параметра, чем для β -процесса. Это говорит о более интенсивном декарбонилировании ПИ и интенсивном уменьшении концентрации таких связей в ПИ.

Для наноккомпозитных пленок значения U_β и U_γ еще до термообработки были выше, чем у ненаполненной матрицы, а после старения практически не изменялись. Результаты демонстрируют повышенную стабильность *n*-фениленовых фрагментов в условиях термического старения в присутствии УНТ, вступивших в ароматические взаимодействия с циклическими фрагментами ПИ, в том числе с *n*-фениленами.

Если предположение о связи между увеличением энергии межмолекулярных взаимодействий в материалах на основе ПИ и уплотнением структуры при старении верно, то подтверждение этому может быть получено благодаря данным об изменениях свободного объема. Функции $\lg(\tau_{max}) = f(1/T)$ в диапазоне температур, соответствующих α -процессам, для множества полимеров являются нелинейными, что обсуждалось неоднократно [107,183,184]. Это типично для кооперативных форм процессов релаксации, которые характеризуются широким диапазоном времен релаксации и осуществляются как совместное коррелированное движение большого количества сегментов, принадлежащих соседним макромолекулам. В результате, молекулярная подвижность сегментов зависит от непосредственного окружения и в значительной степени определяется межмолекулярными взаимодействиями и расстояниями. Энергия активации кооперативного процесса зависит от выбора температуры T , при которой ее определяют, а зависимость $\lg(\tau_{max}) = f(1/T)$ хорошо описывается эмпирическим уравнением Фогеля-Фулчера-Таммана-Гессе (VFTG):

$$\tau(T)_{max} = \tau_0 \exp\left(\frac{D \cdot T_0}{T - T_0}\right), \quad (19)$$

где T – абсолютная температура, τ_0 и D – константы, а T_0 – «идеальная» T_g или температура Фогеля, которая достигается в случае предельно плотной упаковки макромолекул и не допускает присутствия v_f [185].

В соответствии с этим, данный метод многократно был использован для расчета относительного свободного объема полимеров и композитов на их основе [186,187].

Из аппроксимации данных на рисунке 5.9 были определены величины D и T_0 , а также рассчитаны T_g всех исследуемых образцов. T_g определяли при экстраполяции зависимости $\lg(\tau_{max}) = f(1/T)$ в области α -перехода к $\lg(\tau_{max}) = 0$. Параметр $D \cdot T_0$ в рамках модели VFT можно связать с энергией активации α -релаксации U_α при $T \approx T_g$ и определить соотношением $U_\alpha/R = D \cdot T_0$. В результате объединения уравнения Дулитла и VFTG относительный избыточный свободный объем ϕ был рассчитан по формуле (20):

$$\frac{\phi_{T_g}}{B} = \frac{T_g - T_0}{D \cdot T_0}, \quad (20)$$

где считается, что $B \approx 1$ для объема, занимаемого сегментом, который участвует в α -переходе [186,188]. Результаты расчетов представлены в Таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Параметры, полученные при аппроксимации зависимостей $\tau(T)_{max}$ уравнением VFTG, для пленок Р-ДАДФЭ, Р-мТД и нанокомпозитов, содержащих 0.1 % УНТ, на основе этих ПИ до и после термического старения при 350 °С

Матрица	Наполнитель	Длительность старения, мин	$D \cdot T_0$, К	T_0 , К	T_g , °С	U_α , кДж/моль	ϕ_{T_g} , %
Р-ДАДФЭ	—	0	648	459	220	5.4 ± 0.3	5.2 ± 0.1
		30	796	456	222	6.6 ± 0.3	5.0 ± 0.1
		60	1326	436	223	11.0 ± 0.3	4.5 ± 0.2
	0.1 % УНТ	0	1454	430	218	12.1 ± 0.8	4.2 ± 0.1
		30	843	452	223	7.0 ± 0.2	5.2 ± 0.1
		60	1195	441	221	9.9 ± 0.4	4.5 ± 0.2
Р-мТД	—	0	1317	423	227	11.0 ± 0.3	5.9 ± 0.1
	0.1 % УНТ		604	456	232	5.0 ± 0.2	8.1 ± 0.1

Полученные значения доли свободного объема в ПИ согласуются с данными, рассчитанными для ПИ тем же методом в [186,188]. В современной физике считается общепринятым, что наиболее надежные результаты оценки v_e дает метод аннигиляции позитронов [189]. Для Р-ДАДФЭ $v_e = 0.037$ по данным позитронной аннигиляционной спектроскопии [190]. Для различных ПИ этот же метод демонстрировал значения в диапазоне 0.03 - 0.20 в зависимости от химической структуры элементарного звена [191-193], что в достаточной степени согласуется с представленными выше данными.

Считается, что пустой свободный объем v_e возможно оценить методом измерения плотностей, определив предварительно собственный объем макромолекул в объеме V_{vdw} [100]. Оцененный таким образом свободный объем различных ПИ дает несколько завышенную оценку 0.15 - 0.25 в сравнении с остальными методами в зависимости от структуры ПИ [102,194]. Однако следует отметить, что метод расчета «истинного» свободного объема полимера, учитывающего все меж- и внутримолекулярные пустоты, еще не разработан.

Из представленных данных об α -релаксации (см. таблицу 5.3) следует, что при старении ненаполненной пленки Р-ДАДФЭ при 350 °С относительный избыточный свободный объем уменьшается, а значение U_α растет с течением времени. Это согласуется с ростом энергии активации β - и γ -процессов при термическом старении этого ПИ. Эффект явно связан с взаимным приближением макромолекул и увеличением энергии межмолекулярных взаимодействий, что влияет на релаксационные процессы. При этом из-за уменьшения относительного избыточного свободного объема при старении в ряде случаев был зафиксирован небольшой рост T_g .

Для нанокомпозита на основе Р-ДАДФЭ, содержащего 0.1 % УНТ, до старения относительный избыточный свободный объем был в ~1.2 раза ниже, а U_α выше более чем в 2 раза по сравнению с ненаполненным полимером. После 30 минут термообработки при 350 °С φ_{T_g} увеличился и оказался близок к значению для ненаполненного ПИ, тогда как U_α снизилась. При увеличении длительности

термообработки доля избыточного свободного объема, ожидаемо, начала снижаться, что сопровождалось ростом U_α . При этом обнаруженный эффект уменьшения свободного объема полностью согласуется с данными о столь же небольшом увеличении плотности пленок Р-ДАДФЭ и нанокомпозита, содержащего 2 % УНТ, см. рисунок 3.11. Возникшая задержка во времени начала снижения свободного объема может быть связана с энергетическими затратами системы на релаксацию напряжений на границе раздела фаз ПИ-УНТ и объяснять повышенную термическую стабильность нанокомпозитов.

При этом нанокомпозит на основе Р-мТД, наполненный 0.1 % УНТ, имел большее значение избыточного свободного объема и меньшую U_α в сравнении с ненаполненной матрицей до термообработки. Это может означать, что метильные группы, выступающие в качестве боковых заместителей, являются помехой для эффективной укладки макромолекул ПИ вблизи поверхности наночастиц. Таким образом, введение углеродных нанонаполнителей в ПИ с боковыми метильными заместителями может не приводить к заметному росту термической стабильности материалов.

Увеличение избыточного свободного объема нанокомпозита Р-ДАДФЭ + УНТ на начальных этапах старения соответствует динамике изменения предельной деформации пленок при термическом старении при 350 °С, см. рисунок 3.10. Термическая обработка как ненаполненной, так и нанокомпозитной пленки приводит к взаимному перемещению гибких и подвижных полимерных цепей, а также их декарбонилированию. При этом было показано, что начальные этапы старения при 350 °С нанокомпозитов Р-ДАДФЭ + 1 и 2 % УНТ, в отличие от ненаполненного ПИ, приводили к росту предельной деформации и снижению модуля Юнга материалов, см. рисунок 3.10. Это, по всей видимости, объясняется уменьшением энергии взаимодействий между макромолекулами Р-ДАДФЭ и наполнителем, что требует дополнительной тепловой энергии.

Частичное декарбонилирование макромолекул ненаполненного Р-ДАДФЭ сопровождается увеличением суммарной энергии межмолекулярных взаимодействий за счет их взаимного приближения, что отражено в увеличении

энергии активации β - и γ -процессов. То же, по всей видимости, мы наблюдали и в ненаполненных и нанокомпозитных пленках на основе ПИ ПМ-ДАДФЭ с более жесткими макромолекулами при анализе изменений их механических и спектральных характеристик в условиях термического старения. Однако в нанокомпозитах на основе Р-ДАДФЭ компактная упаковка макромолекул формируется уже на стадии имидизации благодаря повышенной гибкости макромолекул этого ПИ в сравнении с ПМ-ДАДФЭ и Р-мТД. При термообработке значительно выше T_g и последующем отжиге гибкие макроцепи Р-ДАДФЭ могли перейти в менее равновесное состояние, характеризующееся менее компактной укладкой полимера. Такой процесс разуплотнения требует затрат тепловой энергии системы, что согласуется с отсутствием роста энергии активации β -процесса в начале старения нанокомпозитов в сравнении с ненаполненным ПИ. Важно, что разуплотнение может происходить преимущественно в объеме матрицы, а не на границе раздела с наполнителем, и приводить к уменьшению внутренних напряжений и увеличению подвижности макромолекул, что, по всей видимости, и проявляется в росте предельной деформации и снижении модуля Юнга нанокомпозитных пленок на основе гибкоцепного ПИ. Именно поэтому нанокомпозиты на основе Р-ДАДФЭ оказывались способными сохранять свои начальные значения прочности и предельной деформации более длительное время в условиях термического старения.

ВЫВОДЫ

1. На основе динамики изменения механических характеристик исследовано влияние УНТ (1 - 2 об.%) и УНВ (3 - 5 об.%) на стабильность свойств нанокompозитных пленок на основе ПМ-ДАДФЭ, Р-ДАДФЭ и Р-мТД в условиях термического старения на воздухе при $T \geq 350$ °С. Показано, что присутствие наночастиц в ПМ-ДАДФЭ и Р-ДАДФЭ замедляет снижение прочностных и деформационных характеристик нанокompозитов, тогда как боковые метильные заместители Р-мТД ослабляют стабилизирующий эффект.
2. Комплексный анализ кинетики снижения прочности и убыли массы нанокompозитов на основе ПИ показал, что УНТ и УНВ повышают энергию активации процессов термоокислительного старения пленок ПМ-ДАДФЭ на 14 - 45 %, а прогнозируемое время сохранения работоспособности материалов $\tau_{\sigma_p/2}$ при $T \approx T_g$ увеличивают в 2.6 - 4.5 раза в зависимости от типа и концентрации наполнителя. Полученные данные, дополненные результатами масс-спектрометрии продуктов разложения материалов, показали, что стабилизирующий эффект наночастиц обусловлен преобладанием замедления окисления над дестабилизирующим влиянием дефектов на границе раздела фаз.
3. Методами диэлектрической спектроскопии показано, что введение УНТ снижает избыточный свободный объем несостаренных пленок на основе Р-ДАДФЭ. Меньшему свободному объему нанокompозитов соответствуют большие энергии активации процессов релаксации, что количественно подтверждает более плотную упаковку макромолекул в присутствии наночастиц. Для Р-мТД с боковыми метильными заместителями введение УНТ приводит к росту свободного объема, что объясняет ослабление стабилизирующего эффекта наночастиц в этой системе.
4. Методами ИК- и КРС-спектроскопии установлено, что УНВ и УНТ индуцируют рост плотности укладки макромолекул ПИ вблизи поверхности наночастиц уже в исходном (несостаренном) состоянии нанокompозитов, что

коррелирует с увеличением энергии межмолекулярных взаимодействий (включая π - π -стэкинг). Рост суммарной энергии межмолекулярных взаимодействий является определяющим фактором повышения термической стабильности нанокомпозитов на основе ПИ без боковых метильных заместителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – С. 7-17.
2. Hatada K., Fox R.B., Kahovec J. [et al.] Definitions of terms relating to degradation, aging, and related chemical transformations of polymers (IUPAC Recommendations 1996) // Pure and Applied Chemistry. – 1996. – Vol. 68. – № 12. – P. 2313-2323.
3. Struik L.C.E. Physical aging in amorphous glassy polymers // Annals of the New York Academy of Sciences. – 1976. – Vol. 279. – № 1. – P. 78-85.
4. Hutchinson J.M. Physical aging of polymers // Progress in Polymer Science. – 1995. – Vol. 20. – № 4. – P. 703-760.
5. ГОСТ 9.710-84. Единая система защиты от коррозии и старения. Старение полимерных материалов. Термины и определения. – Введ. 01.01.1986. – М.: Издательство стандартов, 1984.
6. Neiman M.B. Aging and Stabilization of Polymers. – New York: Consultants Bureau, 1965.
7. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. – Л.: Наука, 1983. – 328 с.
8. Liaw D.-J., Wang K.-L., Huang Y.-C. [et al.] Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications // Progress in Polymer Science. – 2012. – Vol. 37. – № 7. – P. 907-974.
9. Hicyilmaz A.S., Bedeloglu A.C. Applications of polyimide coatings: a review // SN Applied Sciences. – 2021. – Vol. 3. – № 3. – P. 363.
10. Gouzman I., Grossman E., Verker R. [et al.] Advances in polyimide-based materials for space applications // Advanced Materials. – 2019. – Vol. 31. – № 18. – P. 1807738.
11. Zhao G., Hussainova I., Antonov M. [et al.] Friction and wear of fiber reinforced polyimide composites // Wear. – 2013. – Vol. 301. – № 1-2. – P. 122-129.
12. Bowles K.J., Tsuji L., Kamvouris J., Roberts G.D. Long-term isothermal aging effects on weight loss, compression properties, and dimensions of T650-35 fabric-reinforced

PMR-15 composites – Data: NASA/TM-2003-211870. – Cleveland, Ohio: NASA Glenn Research Center, 2003.

13. Guo Y., Qiu H., Ruan K. [et al.] Hierarchically multifunctional polyimide composite films with strongly enhanced thermal conductivity // *Nano-Micro Letters*. – 2022. – Vol.

14. – № 1. – P. 26.

14. Nikolaeva A.L., Bugrov A.N., Vinogradova V.O. [et al.] Combining Matrix Flexibility and Synthesis Approaches as a Design Strategy for Tailored Polyimide Nanocomposites with Fe_2O_3 and Al_2O_3 // *Chinese Journal of Polymer Science*. – 2026. – P. 1-11.

15. Magaraphan R., Lilayuthalert W., Sirivat A., Schwank J.W. Preparation, structure, properties and thermal behavior of rigid-rod polyimide/montmorillonite nanocomposites // *Composites Science and Technology*. – 2001. – Vol. 61. – № 9. – P. 1253-1264.

16. Winey K.I., Vaia R.A. Polymer nanocomposites // *MRS Bulletin*. – 2007. – Vol. 32. – № 4. – P. 314-322.

17. Hanemann T., Szabó D.V. Polymer-nanoparticle composites: from synthesis to modern applications // *Materials*. – 2010. – Vol. 3. – № 6. – P. 3468-3517.

18. Hassan T., Salam A., Khan A. [et al.] Functional nanocomposites and their potential applications: a review // *Journal of Polymer Research*. – 2021. – Vol. 28. – № 2. – P. 36.

19. Nikolaeva A.L., Gofman I.V., Yakimansky A.V. [et al.] Polyimide-based nanocomposites with binary CeO_2 /nanocarbon fillers: conjointly enhanced thermal and mechanical properties // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12. – № 9. – P. 1952.

20. Qi H., Lei Y., Yu J. [et al.] Role of fullerene carbon on tribological performance of polyimide composites at a large temperature span // *Tribology International*. – 2022. – Vol. 173. – P. 107628.

21. Chang J.-H. Polyimide nanocomposites with functionalized graphene sheets // *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. – 2018. – Vol. 31. – № 6. – P. 837-861.

22. Yamamoto A., Sano H., Zheng G.B., Uchiyama Y. Preparation and properties of carbon nanofiber/polyimide composite films // *Materials Science Forum*. – 2005. – Vol. 486-487. – P. 493-496.

23. Roy N., Sengupta R., Bhowmick A.K. Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites // *Progress in Polymer Science*. – 2012. – Vol. 37. – № 6. – P. 781-819.
24. Лайус Л.А., Бессонов М.И. [et al.] Тепловое старение полиимидов // *Пластические массы*. – 1972. – № 4. – С. 64-65.
25. Pastore R., Albano M., Delfini A. [et al.] Thermoplastic polymeric materials for spacecraft applications: flame retardant properties and UV/AtOx aging analysis // *Applied Sciences*. – 2021. – Vol. 11. – № 3. – P. 949.
26. Volynskii A.L., Efimov A.V., Bakeev N.F. Structural aspects of physical aging of polymer glasses // *Polymer Science Series C*. – 2007. – Vol. 49. – № 4. – P. 301-320.
27. Petkov V.I., Vaghetti J.C.P., Fernberg P., Bianchi O. Assessing the thermo-oxidative degradation of 6FDA-based thermosetting polyimides using a combination of isothermal and non-isothermal TGA // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2025. – Vol. 142. – № 30. – P. e57221.
28. Hutchinson J.M., Smith S., Horne B., Gourlay G.M. Physical aging of polycarbonate: enthalpy relaxation, creep response, and yielding behavior // *Macromolecules*. – 1999. – Vol. 32. – № 15. – P. 5046-5061.
29. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. – М.: Наука, 1970. – 419 с.
30. ГОСТ Р 57946-2017. Композиты полимерные. Расчет термической устойчивости материалов из данных термогравиметрии разложения. – М.: Стандартинформ, 2017.
31. Pielichowski K., Njuguna J., Majka T.M. Thermal degradation of polymeric materials. 2nd ed. – Amsterdam: Elsevier, 2022.
32. Mita I. Thermally stable polymers // *Journal of the Society of Chemical Industry, Japan*. – 1970. – Vol. 73. – № 7. – P. 1361-1371.
33. Barra G., Guadagno L., Raimondo M. [et al.] A comprehensive review on the thermal stability assessment of polymers and composites for aeronautics and space applications // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15. – № 18. – P. 3786.

34. Borissov A., Maurya Y.K., Moshniaha L. [et al.] Recent advances in heterocyclic nanographenes and other polycyclic heteroaromatic compounds // *Chemical Reviews*. – 2022. – Vol. 122. – № 1. – P. 565-788.
35. Zhang Y., Tan Y., Liu J. [et al.] Molecular design, synthesis and characterization of intrinsically black polyimide films with high thermal stability and good electrical properties // *Journal of Polymer Research*. – 2019. – Vol. 26. – № 7. – P. 171.
36. Singh P.S., Chacko S., Kamble R.M. The design and synthesis of 2,3-diphenylquinoxaline amine derivatives as yellow-blue emissive materials for optoelectrochemical study // *New Journal of Chemistry*. – 2019. – Vol. 43. – № 18. – P. 6973-6988.
37. García J.M., García F.C., Serna F., de la Peña J.L. High-performance aromatic polyamides // *Progress in Polymer Science*. – 2010. – Vol. 35. – № 5. – P. 623-686.
38. Kurdanova Z.I., Zhansitov A., Slonov A.L. [et al.] Synthesis and research of properties of polyether ether ketone // *Key Engineering Materials*. – 2019. – Vol. 816. – P. 55-60.
39. Bykova E.N., Gofman I.V. Effect of nanosized carbon fillers on the hydrolytic stability of films of a heat-resistant aromatic polyimide // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2017. – Vol. 90. – № 1. – P. 70-76.
40. Koton M.M. New methods for synthesis of thermally stable polymers having rings in the chain // *Russian Chemical Reviews*. – 1962. – Vol. 31. – № 2. – P. 81-87.
41. Соколов Л.Б., Беяков В.К., Беякова И.В., Медведь С.С., Ерин А.Ф., Кособуцкий В.А. О термостойкости полигетероариленов // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 1971. – Т. 13. – № 8. – С. 1739.
42. Котон М.М., Лайус Л.А., Кудрявцев В.В. [и др.] Термостабильность ароматических полиимидов на воздухе // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 1981. – Т. 23. – № 9.
43. Takekoshi T., Wirth J.G., Heath D.R. [et al.] Polymer syntheses via aromatic nitro displacement reaction // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. – 1980. – Vol. 18. – № 10. – P. 3069-3080.

44. Ivan'kova E.M., Kasatkin I.A., Popova E.N. [et al.] WAXS in-situ study of R-BAPB polyetherimide double-melting behavior // *Polymer Testing*. – 2022. – Vol. 108. – P. 107522.
45. Материал полиимидный прессовочный ПИ-ПР-20: ТУ 6-06-239-92. – Москва, 1992. URL: <https://instplast.ru/ru/material-poliimidnyy-pressovochnyy-pi-pr-20> (дата обращения: 15.06.2026).
46. St. Clair A.K., St. Clair T.L. The development of aerospace polyimide adhesives: NASA-TM-84587. – Hampton, VA: NASA Langley Research Center, 1983.
47. Tcharkhtchi A., Farzaneh S., Abdallah-Elhirts S. [et al.] Thermal aging effect on mechanical properties of polyurethane // *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. – 2014. – Vol. 19. – № 7. – P. 571-584.
48. Celina M.C. Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction // *Polymer Degradation and Stability*. – 2013. – Vol. 98. – № 12. – P. 2419-2429.
49. Mazzanti G., Montanari G.C., Dissado L.A. A space-charge life model for ac electrical aging of polymers // *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. – 1999. – Vol. 6. – № 6. – P. 864-875.
50. Maraveas C., Kyrtopoulos I.V., Arvanitis K.G., Bartzanas T. The aging of polymers under electromagnetic radiation // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16. – № 5. – P. 689.
51. Zaikov G.E. The current state and some frontiers for development of polymer aging and stabilization // *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. – 1994. – Vol. 24. – № 1-4. – P. 1-18.
52. Hill J.M., Karbasheski E., Lin A. [et al.] Effects of aging and washing on UV and ozone-treated poly(ethylene terephthalate) and polypropylene // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 1995. – Vol. 9. – № 12. – P. 1575-1591.
53. Celina M., Linde E., Brunson D. [et al.] Overview of accelerated aging and polymer degradation kinetics for combined radiation-thermal environments // *Polymer Degradation and Stability*. – 2019. – Vol. 166. – P. 353-378.

54. Constantin C.-P., Sava I., Damaceanu M.-D. Structural chemistry-assisted strategy toward fast cis-trans photo/thermal isomerization switch of novel azo-naphthalene-based polyimides // *Macromolecules*. – 2021. – Vol. 54. – № 3. – P. 1517-1538.
55. Gofman I.V., Balik K., Cerny M. [et al.] Peculiarities of the initial stages of carbonization processes in polyimide-based nanocomposite films containing carbon nanoparticles // *Cogent Chemistry*. – 2015. – Vol. 1. – № 1. – P. 1076712.
56. Tian R., Li K., Lin Y. [et al.] Characterization techniques of polymer aging: from beginning to end // *Chemical Reviews*. – 2023. – Vol. 123. – № 6. – P. 3007-3088.
57. Braun C.A., Nam S.L., de la Mata A.P. [et al.] Hydrothermal aging of polyimide film // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2022. – Vol. 139. – № 20. – P. 52183.
58. Khazaka R., Locatelli M.L., Diaham S., Bidan P. Effects of mechanical stresses, thickness and atmosphere on aging of polyimide thin films at high temperature // *Polymer Degradation and Stability*. – 2013. – Vol. 98. – № 1. – P. 361-367.
59. Meador M.A.B., Lowell C.E., Cavano P.J., Herrera-Fierro P. On the oxidative degradation of nadic endcapped polyimides: I. Effect of thermocycling on weight loss and crack formation // *High Performance Polymers*. – 1996. – Vol. 8. – № 3. – P. 363-379.
60. Pramoda K.P., Chung T.S., Liu S.L. [et al.] Characterization and thermal degradation of polyimide and polyamide liquid crystalline polymers // *Polymer Degradation and Stability*. – 2000. – Vol. 67. – № 2. – P. 365-374.
61. Pramoda K.P., Chung T.S., Liu S.L. [et al.] Corrigendum to “Characterization and thermal degradation of polyimide and polyamide liquid crystalline polymer” [*Polymer Degradation and Stability*. 2000. Vol. 67. P. 365-374] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2000. – Vol. 68. – № 2. – P. 307.
62. Johnston T.H., Gaulin C.A. Thermal decomposition of polyimides in vacuum // *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*. – 1969. – Vol. 3. – № 6. – P. 1161-1182.
63. Hatori H., Yamada Y., Shiraishi M. [et al.] The mechanism of polyimide pyrolysis in the early stage // *Carbon*. – 1996. – Vol. 34. – № 2. – P. 201-208.

64. Ramgobin A., Fontaine G., Bourbigot S. Investigation of the thermal stability and fire behavior of high performance polymer: a case study of polyimide // *Fire Safety Journal*. – 2021. – Vol. 120. – P. 103060.
65. Kato T., Yamada Y., Nishikawa Y. [et al.] Carbonization mechanisms of polyimide: methodology to analyze carbon materials with nitrogen, oxygen, pentagons, and heptagons // *Carbon*. – 2021. – Vol. 178. – P. 58-80.
66. Прокопчук Н.Р. Исследование термической и термоокислительной деструкции полиимида ПМ методом дериватографии // *Весці Акадэміі навук БССР. Серыя хімічных навук*. – 1980. – № 5. – С. 62-68.
67. Henri V., Dantras E., Lacabanne C. [et al.] Ageing of polyimide under thermal stress: relaxational effects and charge transport // *Polymer Degradation and Stability*. – 2021. – Vol. 186. – P. 109524.
68. Bas C., Tamagna C., Pascal T., Alberola N.D. On the dynamic mechanical behavior of polyimides based on aromatic and alicyclic dianhydrides // *Polymer Engineering & Science*. – 2003. – Vol. 43. – № 2. – P. 344-355.
69. Xu G., Gryte C.C., Nowick A.S. [et al.] Dielectric relaxation and deuteron NMR of water in polyimide films // *Journal of Applied Physics*. – 1989. – Vol. 66. – № 11. – P. 5290-5296.
70. Fryd M. Structure – Tg relationship in polyimides // *Polyimides* / ed. by K.L. Mittal. – New York: Springer US, 1984. – P. 377-383.
71. Соколов Л.Б., Беяков В.К., Кособуцкая А.А., Беякова И.В. Термоокислительная деструкция ароматических полиамидов и полиимидов // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 1973. – Т. 15. – № 7. – С. 1483-1494.
72. Marletta G., Iacona F., Toth A. Particle beam-induced reactions versus thermal degradation in PMDA-ODA polyimide // *Macromolecules*. – 1992. – Vol. 25. – № 12. – P. 3190-3198.
73. Doyama M., Ichida A., Inoue Y. [et al.] Partial carbonization of aromatic polyimide films // *International Journal of Inorganic Materials*. – 2001. – Vol. 3. – № 8. – P. 1105-1107.

74. Тарасенко А.А., Грибанов А.В., Добровольская И.П. [и др.] Особенности процессов карбонизации волокон на основе полипиромеллитимида // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83. – № 7. – С. 1225-1227.
75. Добровольская И.П., Мокеев М.В., Сазанов Ю.Н. [и др.] Изменение надмолекулярной структуры термостойких полиимидных волокон в процессе термообработки // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79. – № 7. – С. 1190-1192.
76. Arrhenius S. Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1889. – Vol. 4. – № 1. – P. 226-248.
77. Starkova O., Gagani A.I., Karl C.W. [et al.] Modelling of environmental ageing of polymers and polymer composites – durability prediction methods // Polymers. – 2022. – Vol. 14. – № 5. – P. 907.
78. White J.R. The use of the Zhurkov equation to describe polymer ageing processes // Ageing Studies and Lifetime Extension of Materials / ed. by L.G. Mallinson. – New York: Springer US, 2001. – P. 475-481.
79. Toop D.J. Theory of life testing and use of thermogravimetric analysis to predict the thermal life of wire enamels // IEEE Transactions on Electrical Insulation. – 1971. – Vol. EI-6. – № 1. – P. 2-14.
80. Прокопчук Н.Р. Корреляция конфигурации цепей, макромолекулярной структуры и термомеханических свойств ориентированных полиариленимидов: автореф. дис.... канд. хим. наук. – Л., 1977.
81. Lu X., Wang X., Li Q. [et al.] A ReaxFF-based molecular dynamics study of the pyrolysis mechanism of polyimide // Polymer Degradation and Stability. – 2015. – Vol. 114. – P. 72-80.
82. Lua A.C., Su J. Isothermal and non-isothermal pyrolysis kinetics of Kapton® polyimide // Polymer Degradation and Stability. – 2006. – Vol. 91. – № 1. – P. 144-153.
83. Lin D., Li R., Liu Y. [et al.] Clarifying the effect of moisture absorption and high-temperature thermal aging on structure and properties of polyimide film at molecular dynamic level // Polymer. – 2021. – Vol. 214. – P. 123251.

84. Celina M., Gillen K.T., Assink R.A. Accelerated aging and lifetime prediction: review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes // *Polymer Degradation and Stability*. – 2005. – Vol. 90. – № 3. – P. 395-404.
85. Gillen K.T., Celina M.C., Clough R.L., Wise J. Extrapolation of accelerated aging data – Arrhenius or erroneous? // *Trends in Polymer Science*. – 1997. – Vol. 5. – P. 250-257.
86. Zaghdoudi M., Kömmling A., Jaunich M., Wolff D. Erroneous or Arrhenius: a degradation rate-based model for EPDM during homogeneous ageing // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12. – № 9. – P. 2152.
87. Hodge I.M. Physical aging in polymer glasses // *Science*. – 1995. – Vol. 267. – № 5206. – P. 1945-1947.
88. Plota A., Masek A. Lifetime prediction methods for degradable polymeric materials – a short review // *Materials*. – 2020. – Vol. 13. – № 20. – P. 4507.
89. Joshi Y.M. Long time response of aging glassy polymers // *Rheologica Acta*. – 2014. – Vol. 53. – № 5-6. – P. 477-488.
90. Robertson C.G., Monat J.E., Wilkes G.L. Physical aging of an amorphous polyimide: enthalpy relaxation and mechanical property changes // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 1999. – Vol. 37. – № 15. – P. 1931-1946.
91. Arnold J.C. The influence of physical aging on the creep rupture behavior of polystyrene // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 1993. – Vol. 31. – № 11. – P. 1451-1458.
92. Гофман И.В., Мелешко Т.К., Богорад Н.Н. [и др.] Долговременная стабильность физико-механических свойств пленок термостойких полиимидов // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2004. – Т. 46. – № 7. – С. 1176-1184.
93. Arnold J.C., White V.E. Predictive models for the creep behaviour of PMMA // *Materials Science and Engineering: A*. – 1995. – Vol. 197. – № 2. – P. 251-260.
94. Bradshaw R.D., Brinson L.C. A sign control method for fitting and interconverting material functions for linearly viscoelastic solids // *Mechanics of Time-Dependent Materials*. – 1997. – Vol. 1. – № 1. – P. 85-108.

95. Guo Y., Bradshaw R.D. Long-term creep of polyphenylene sulfide (PPS) subjected to complex thermal histories: the effects of nonisothermal physical aging // *Polymer*. – 2009. – Vol. 50. – № 16. – P. 4048-4055.
96. Hukins D.W.L., Mahomed A., Kukureka S.N. Accelerated aging for testing polymeric biomaterials and medical devices // *Medical Engineering & Physics*. – 2008. – Vol. 30. – № 10. – P. 1270-1274.
97. White R.P., Lipson J.E.G. Polymer free volume and its connection to the glass transition // *Macromolecules*. – 2016. – Vol. 49. – № 11. – P. 3987-4007.
98. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – Л.: Наука, 1975. – 592 с.
99. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. 3-е изд. – М.: Химия, 1978. – 544 с.
100. Bondi A. Free volumes and free rotation in simple liquids and liquid saturated hydrocarbons // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1954. – Vol. 58. – № 11. – P. 929-939.
101. Cho Y.J., Park H.B. High performance polyimide with high internal free volume elements // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2011. – Vol. 32. – № 7. – P. 579-586.
102. Peng W., Lei H., Zou B. [et al.] Fluorine atom substituted aromatic polyimides: unlocking extraordinary dielectric performance and comprehensive advantages // *Giant*. – 2024. – Vol. 18. – P. 100262.
103. Doolittle A.K. Studies in Newtonian flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on free-space // *Journal of Applied Physics*. – 1951. – Vol. 22. – № 12. – P. 1471-1475.
104. Kostina J., Legkov S., Kolbeshin A. [et al.] The effect of conformation order on gas separation properties of polyetherimide Ultem films // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12. – № 7. – P. 1578.
105. Doolittle A.K., Doolittle D.B. Studies in Newtonian flow. V. Further verification of the free-space viscosity equation // *Journal of Applied Physics*. – 1957. – Vol. 28. – № 8. – P. 901-905.

106. Guo Q., Park C.B., Xu X., Wang J. Relationship of fractional free volumes derived from the equations of state (EOS) and the Doolittle equation // *Journal of Cellular Plastics*. – 2007. – Vol. 43. – № 1. – P. 69-82.
107. Vogel H. Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten // *Physikalische Zeitschrift*. – 1921. – Vol. 22. – P. 645-646.
108. Fulcher G.S. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1925. – Vol. 8. – № 6. – P. 339-355.
109. Tammann G., Hesse W. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1926. – Vol. 156. – № 1. – P. 245-257.
110. Volgin I.V., Andreeva M.V., Larin S.V. [et al.] Solubility of gases and free volume evolution in R-BAPB polyimide: molecular dynamics simulations and analytical theory insights into cooling velocity effect // *Macromolecules*. – 2024. – Vol. 57. – № 2. – P. 586-596.
111. Hougham G., Tesoro G., Viehbeck A. Influence of free volume change on the relative permittivity and refractive index in fluoropolyimides // *Macromolecules*. – 1996. – Vol. 29. – № 10. – P. 3453-3456.
112. Spathis G., Kontou E. Creep failure time prediction of polymers and polymer composites // *Composites Science and Technology*. – 2012. – Vol. 72. – № 9. – P. 959-964.
113. Hur S.H., Doh J., Yoo Y. [et al.] Stress-life prediction of 25 °C polypropylene materials based on calibration of Zhurkov fatigue life model // *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*. – 2020. – Vol. 43. – № 8. – P. 1784-1799.
114. Shahin A., Joshi Y.M. Prediction of long and short time rheological behavior in soft glassy materials // *Physical Review Letters*. – 2011. – Vol. 106. – № 3. – P. 038302.
115. Smirnova V.E., Popova E.N., Svetlichnyi V.M. [et al.] Effect of thermal aging on the mechanical characteristics of a composite of a polyimide with an organosilicon resin // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2011. – Vol. 84. – № 10. – P. 1800-1804.

116. Frigione M., Rodríguez-Prieto A. Can accelerated aging procedures predict the long term behavior of polymers exposed to different environments? // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – № 16. – P. 2688.
117. Qiu W., Xu L., Chen C.-C. [et al.] Gas separation performance of 6FDA-based polyimides with different chemical structures // *Polymer*. – 2013. – Vol. 54. – № 22. – P. 6226-6235.
118. Liu Y., Wang R., Chung T.-S. Chemical cross-linking modification of polyimide membranes for gas separation // *Journal of Membrane Science*. – 2001. – Vol. 189. – № 2. – P. 231-239.
119. Li Y., Jiang S., Li F., Chen C. Research of aging test on high Tg colorless polyimide // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2024. – Vol. 141. – № 17. – P. e55286.
120. Yang Z., Guo H., Kang C., Gao L. Synthesis and characterization of amide-bridged colorless polyimide films with low CTE and high optical performance for flexible OLED displays // *Polymer Chemistry*. – 2021. – Vol. 12. – № 37. – P. 5364-5376.
121. Feng X., Liu J. Thermoplastic polyimide (TPI) // *High Performance Polymers and Their Nanocomposites* / ed. by P.M. Visakh, A.O. Semkin. – Hoboken: Wiley, 2018. – P. 149-219.
122. Tamai S., Yamaguchi A., Ohta M. Melt processible polyimides and their chemical structures // *Polymer*. – 1996. – Vol. 37. – № 16. – P. 3683-3692.
123. Xiao P., He X., Lu Q. Exceptionally high-temperature-resistant Kapton-type polyimides with $T_g > 520\text{ }^{\circ}\text{C}$: synthesis via incorporation of spirobis(indene)-bis(benzoxazole)-containing diamines // *Polymers*. – 2025. – Vol. 17. – № 7. – P. 832.
124. Haruki M., Tada J., Tanaka K. [et al.] Enhancing the effective thermal conductivity of Kapton-type polyimide sheets via the use of hexagonal boron nitride // *Thermochimica Acta*. – 2018. – Vol. 662. – P. 1-7.
125. Dong H., Dong J., Li X. [et al.] Preparation of high-temperature resistant polyimide fibers by introducing the p-phenylenediamine into Kapton-type polyimide // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2024. – Vol. 6. – № 4. – P. 2371-2380.

126. Gornicka B., Gorecki L. TGA/DTG/DSC investigation of thermal ageing effects on polyamide-imide enamel // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2010. – Vol. 101. – № 2. – P. 647-650.
127. Ahmad Z., Al Sagheer F., Al Arbash A., Ali A.A.M. Synthesis and characterization of chemically cross-linked polyimide-siloxane hybrid films // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2009. – Vol. 355. – № 8. – P. 507-517.
128. Li L., Guan C., Zhang A. [et al.] Thermal stabilities and the thermal degradation kinetics of polyimides // *Polymer Degradation and Stability*. – 2004. – Vol. 84. – № 3. – P. 369-373.
129. Ivan'kova E., Didenko A., Vaganov G. [et al.] Preparation and characterization of R-ODA polyimide-based fibers // *Polymer Engineering & Science*. – 2026. – Vol. 66. – № 1. – P. 425-432.
130. Shelby M.D., Wilkes G.L. The effect of molecular orientation on the physical ageing of amorphous polymers – dilatometric and mechanical creep behaviour // *Polymer*. – 1998. – Vol. 39. – № 26. – P. 6767-6779.
131. Силинская И.Г., Светличный В.М., Калинина Н.А. [и др.] Влияние условий синтеза на молекулярные характеристики и свойства растворов форполимеров некоторых полиимидов // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2006. – Т. 48. – № 8. – С. 1383-1390.
132. Ваганов Г.В., Диденко А.Л., Иванькова Е.М. [и др.] Получение и свойства термопластичного частично кристаллического полиимида в ориентированном состоянии // *Журнал прикладной химии*. – 2020. – Т. 93. – № 1. – С. 81-89.
133. Колосова А.С., Пикалов Е.С. Современные газонаполненные полимерные материалы и изделия // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. – 2020. – № 10. – С. 54-67.
134. Светличный В.М., Полотнянников К.С., Иванькова Е.М. [и др.] Свойства пенополиимидов, получаемых при использовании водорастворимых солей // *Пластические массы*. – 2023. – № 9-10. – С. 29-32.
135. Wang Y.-Y., Zhou Z.-H., Zhou C.-G. [et al.] Lightweight and robust carbon nanotube/polyimide foam for efficient and heat-resistant electromagnetic interference

- shielding and microwave absorption // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2020. – Vol. 12. – № 7. – P. 8704-8712.
136. Chuang K.C. High Tg polyimides: preprint, Document ID 20020024451. – Cleveland, Ohio: NASA Glenn Research Center, 2001.
137. Bowles K.J. Thermal and mechanical durability of graphite-fiber-reinforced PMR-15 composites // Progress in Durability Analysis of Composite Systems. – Boca Raton: CRC Press, 1998. – P. 71-75.
138. Schoeppner G.A., Tandon G.P., Ripberger E.R. Anisotropic oxidation and weight loss in PMR-15 composites // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2007. – Vol. 38. – № 3. – P. 890-904.
139. Валуева М.И., Зеленина И.В., Начаркина А.В. [и др.] Высокотемпературные углепластики на основе полиимидных связующих // Труды ВИАМ. – 2024. – № 11 (141). – С. 71-88.
140. Liu Y., Li J., Kuang Y. [et al.] Interlaminar properties of carbon nanotubes modified carbon fibre fabric reinforced polyimide composites // Journal of Composite Materials. – 2023. – Vol. 57. – № 7. – P. 1277-1288.
141. Ding D., Yan X., Zhang X. [et al.] Preparation and enhanced properties of Fe₃O₄ nanoparticles reinforced polyimide nanocomposites // Superlattices and Microstructures. – 2015. – Vol. 85. – P. 305-320.
142. Malav J.K., Rathod R., Umare S. [et al.] Production, measurements and anticorrosion properties of electroactive polyimide/tin oxide nanocomposites // Materials Research Express. – 2019. – Vol. 6. – № 6. – P. 065306.
143. Zhou Y., Bai Y., Yu K. [et al.] Excellent thermal conductivity and dielectric properties of polyimide composites filled with silica coated self-passivated aluminum fibers and nanoparticles // Applied Physics Letters. – 2013. – Vol. 102. – № 25. – P. 252903.
144. Yang M., Zhou L., Li X. [et al.] Polyimides physically crosslinked by aromatic molecules exhibit ultrahigh energy density at 200 °C // Advanced Materials. – 2023. – Vol. 35. – № 35. – P. 2302392.

145. Ma J., Liu X., Wang R. [et al.] Research progress and application of polyimide-based nanocomposites // *Nanomaterials*. – 2023. – Vol. 13. – № 4. – P. 656.
146. Jimenez G.A., Jana S.C. Oxidized carbon nanofiber/polymer composites prepared by chaotic mixing // *Carbon*. – 2007. – Vol. 45. – № 10. – P. 2079-2091.
147. Weigelt F., Georgopoulos P., Shishatskiy S. [et al.] Development and characterization of defect-free Matrimid® mixed-matrix membranes containing activated carbon particles for gas separation // *Polymers*. – 2018. – Vol. 10. – № 1. – P. 51.
148. Nayak L., Rahaman M., Khastgir D., Chaki T.K. Thermal degradation kinetics of polyimide nanocomposites from different carbon nanofillers: applicability of different theoretical models // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2018. – Vol. 135. – № 7. – P. 45862.
149. Akinyi C., Longun J., Chen S., Iroh J.O. Decomposition and flammability of polyimide graphene composites // *Minerals*. – 2021. – Vol. 11. – № 2. – P. 168.
150. Lefrant S., Baibarac M., Baltog I. Raman and FTIR spectroscopy as valuable tools for the characterization of polymer and carbon nanotube based composites // *Journal of Materials Chemistry*. – 2009. – Vol. 19. – № 32. – P. 5690-5704.
151. Wang Q., Bai Y., Chen Y. [et al.] High performance shape memory polyimides based on π - π interactions // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – Vol. 3. – № 1. – P. 352-359.
152. Zhang B., Chakoli A.N., Zang W. [et al.] A comparative study on effect of aromatic polyimide chain conformation on reinforcement of carbon nanotube/polyimide nanocomposites // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2014. – Vol. 131. – № 13. – P. 40479.
153. Gofman I.V., Abalov I.V., Yudin V.E., Tiranov V.G. Mechanical and thermal properties of nanocomposite films based on an aromatic polyimide and carbon nanocones // *Physics of the Solid State*. – 2011. – Vol. 53. – № 7. – P. 1509-1515.
154. Nikolaeva A.L., Bugrov A.N., Kuntsman I.V. [et al.] Synergistic effect of metal oxide and carbon nanoparticles on the thermal and mechanical properties of polyimide composite films // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15. – № 10. – P. 2298.

155. So H.H., Cho J.W., Sahoo N.G. Effect of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of polyimide/carbon nanotubes nanocomposites // *European Polymer Journal*. – 2007. – Vol. 43. – № 9. – P. 3750-3756.
156. Gofman I.V., Abalov I.V., Vlasova E.N. [et al.] Comparative evaluation of different methods of carboxylation of carbon nanotubes as a modifier of mechanical properties of heat-resistant polyimide based nanocomposites // *Fibre Chemistry*. – 2015. – Vol. 47. – № 4. – P. 236-243.
157. ГОСТ 14236-81. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение. – М.: Издательство стандартов, 1981.
158. ГОСТ Р 56785-2015. Композиты полимерные. Метод испытания на растяжение плоских образцов. – М.: Стандартинформ, 2017.
159. ГОСТ 32618.2-2014. Пластмассы. Термомеханический анализ (ТМА). Часть 2. Определение коэффициента линейного теплового расширения и температуры стеклования. – М.: Стандартинформ, 2015.
160. Kelly A., Macmillan N.H. *Strong solids*. 2nd ed. – Oxford: Clarendon Press, 1973.
161. Heacock J.F., Berr C.E. Polyimides – new high temperature polymers: H-film, a polypyromellitimide film // *Polymer Engineering & Science*. – 1965. – Vol. 5. – № 2. – P. 105-110.
162. Smirnova V.E., Gofman I.V., Ivan'kova E.M. [et al.] Effect of single-walled carbon nanotubes and carbon nanofibers on the structure and mechanical properties of thermoplastic polyimide matrix films // *Polymer Science Series A*. – 2013. – Vol. 55. – № 4. – P. 268-278.
163. Martin-Gallego M., Bernal M.M., Hernandez M. [et al.] Comparison of filler percolation and mechanical properties in graphene and carbon nanotubes filled epoxy nanocomposites // *European Polymer Journal*. – 2013. – Vol. 49. – № 6. – P. 1347-1353.
164. Gofman I.V., Nikolaeva A.L., Kuntsman I.V. [et al.] Influence of nanosized cerium oxide on the thermal characteristics of aromatic polyimide films // *Polymer Science Series C*. – 2020. – Vol. 62. – № 2. – P. 196-204.

165. Kuntsman I., Nikolaeva A., Didenko A. [et al.] The role of carbon nanofillers in the aging processes of polyimide composites // *Journal of Polymer Research*. – 2025. – Vol. 32. – № 6. – P. 223.
166. Ragosta G., Abbate M., Musto P., Scarinzi G. Effect of the chemical structure of aromatic polyimides on their thermal aging, relaxation behavior and mechanical properties // *Journal of Materials Science*. – 2012. – Vol. 47. – № 6. – P. 2637-2647.
167. Suresh B., Maruthamuthu S., Khare A. [et al.] Influence of thermal oxidation on surface and thermo-mechanical properties of polyethylene // *Journal of Polymer Research*. – 2011. – Vol. 18. – № 6. – P. 2175-2184.
168. Rasselet D., Ruellan A., Guinault A. [et al.] Oxidative degradation of polylactide (PLA) and its effects on physical and mechanical properties // *European Polymer Journal*. – 2014. – Vol. 50. – P. 109-116.
169. Sui Y., Cui Y., Meng X., Zhou Q. Research progress on the correlation between properties of nanoparticles and their dispersion states in polymer matrix // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2022. – Vol. 139. – № 19. – P. 52096.
170. Zhang B., Wu P., Zou H., Liu P. Morphology and properties of polyimide/multi-walled carbon nanotubes composite aerogels // *High Performance Polymers*. – 2018. – Vol. 30. – № 3. – P. 292-302.
171. Светличный В.М., Кудрявцев В.В. Полиимиды и проблема создания современных конструкционных композиционных материалов // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2003. – Т. 45. – № 6. – С. 984-1036.
172. Bykova E.N., Gofman I.V., Vlasova E.N. Hydrolytic stability of films of aromatic polyimides and composites on their basis, filled with carbon nanocones // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2018. – Vol. 91. – № 9. – P. 1460-1470.
173. Bykova E.N., Gofman I.V., Kuntsman I.V. [et al.] Assessment of the effectiveness of 2D graphene structures derived from various biopolymers as modifiers of the properties of thermally stable polyimide films // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2026. – Vol. 17 – № 1. – P. 107-118.
174. Samyn P., Vancraenenbroeck J., Verpoort F., De Baets P. Postmortem Raman spectroscopy explaining friction and wear behavior of sintered polyimide at high

temperature // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2006. – Vol. 15. – № 6. – P. 750-757.

175. Devasahayam S., Hill D.J.T., Connell J.W. FT-Raman studies of a range of polyimides subjected to high-energy radiations at room and elevated temperatures // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2006. – Vol. 101. – № 3. – P. 1575-1582.

176. Samyn P., Quintelier J., Schoukens G., De Baets P. The sliding behaviour of sintered and thermoplastic polyimides investigated by thermal and Raman spectroscopic measurements // *Wear*. – 2008. – Vol. 264. – № 9-10. – P. 869-876.

177. Sun Z., Dong L., Zhuang Y. [et al.] Beta relaxation in polyimides // *Polymer*. – 1992. – Vol. 33. – № 22. – P. 4728-4731.

178. Jonas A., Legras R. Relation between PEEK semicrystalline morphology and its subglass relaxations and glass transition // *Macromolecules*. – 1993. – Vol. 26. – № 4. – P. 813-824.

179. Crevecoeur G., Groeninckx G. Binary blends of poly(ether ether ketone) and poly(ether imide): miscibility, crystallization behavior and semicrystalline morphology // *Macromolecules*. – 1991. – Vol. 24. – № 5. – P. 1190-1195.

180. Vallerien S.U., Kremer F., Boeffel C. Broadband dielectric spectroscopy on side group liquid crystal polymers // *Liquid Crystals*. – 1989. – Vol. 4. – № 1. – P. 79-86.

181. Dhar R. Comments on the fitting of Cole-Cole/Havriliak-Negami equation with the dielectric data under the influence of parasitic effects in order to extract correct parameters of the materials // *Journal of Molecular Liquids*. – 2021. – Vol. 343. – P. 117682.

182. Diaz-Calleja R. Comment on the maximum in the loss permittivity for the Havriliak-Negami equation // *Macromolecules*. – 2000. – Vol. 33. – № 24. – P. 8924.

183. Ngai K.L. Predicting the changes of relaxation dynamics with various modifications of the chemical and physical structures of glass-formers // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2007. – Vol. 353. – № 47-51. – P. 4237-4245.

184. Nigmatullin R.R. Detection of collective motions in dielectric spectra and the meaning of the generalized Vogel-Fulcher-Tamman equation // *Physica B: Condensed Matter*. – 2009. – Vol. 404. – № 2. – P. 255-269.

185. Takeuchi A., Kato H., Inoue A. Vogel-Fulcher-Tammann plot for viscosity scaled with temperature interval between actual and ideal glass transitions for metallic glasses in liquid and supercooled liquid states // *Intermetallics*. – 2010. – Vol. 18. – № 4. – P. 406-411.
186. Nikonorova N.A., Kononov A.A., Dao H.T., Castro R.A. Molecular mobility of thermoplastic aromatic polyimides studied by dielectric spectroscopy // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2019. – Vol. 511. – P. 109-114.
187. Ortiz-Serna P., Díaz-Calleja R., Sanchis M.J. [et al.] Dielectric spectroscopy of natural rubber-cellulose II nanocomposites // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2011. – Vol. 357. – № 2. – P. 598-604.
188. Bozoglu D., Yakut S., Ulutas K., Deger D. Comparison of the effect of free volume fraction on the dielectric properties of polyethylene oxide bulk and thin film // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2024. – Vol. 625. – P. 122750.
189. Utpalla P., Sharma S.K., Deshpande S.K. [et al.] Role of free volumes and segmental dynamics on ion conductivity of PEO/LiTFSI solid polymer electrolytes filled with SiO₂ nanoparticles: a positron annihilation and broadband dielectric spectroscopy study // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2021. – Vol. 23. – № 14. – P. 8585-8597.
190. Fay C.C., St. Clair A.K. Dimensionally stable polyimide copolymers for microelectronics applications // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1998. – Vol. 69. – № 12. – P. 2383-2393.
191. Askari M., Chua M.L., Chung T.-S. Permeability, solubility, diffusivity, and PALS data of cross-linkable 6FDA-based copolyimides // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2014. – Vol. 53. – № 6. – P. 2449-2460.
192. Madzarevic Z.P., Schut H., Čížek J., Dingemans T.J. Free volume in poly(ether imide) membranes measured by positron annihilation lifetime spectroscopy and Doppler broadening of annihilation radiation // *Macromolecules*. – 2018. – Vol. 51. – № 23. – P. 9925-9932.
193. Duthie X., Kentish S., Pas S.J. [et al.] Thermal treatment of dense polyimide membranes // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2008. – Vol. 46. – № 18. – P. 1879-1890.

194. Xu K., Ke Z., Li D. [et al.] Synthesis of novel colorless polyimides from benzimidazole diamines with various linearity // Journal of Polymer Science. – 2024. – Vol. 62. – № 9. – P. 1808-1819.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

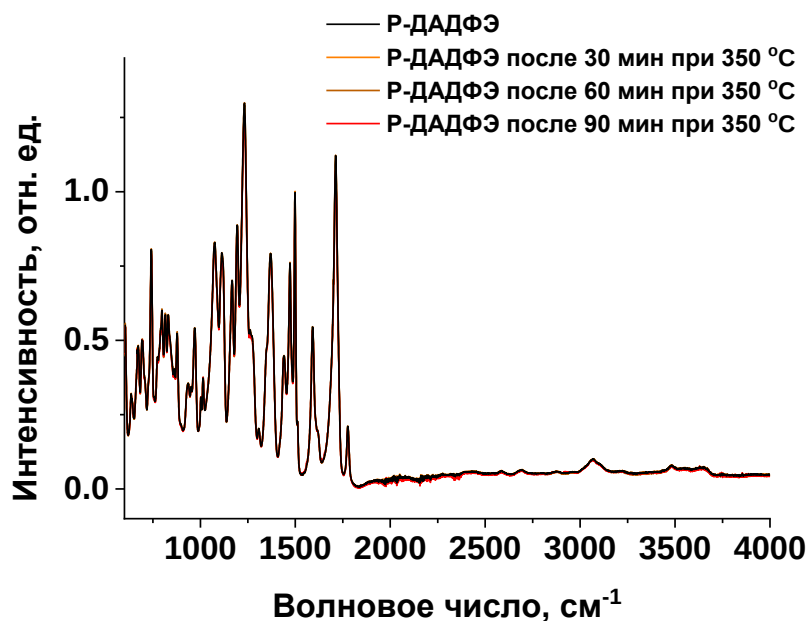


Рисунок А.1 – Нормализованные ИК-спектры ненаполненных пленок Р-ДАДФЭ до и после термического старения при 350 °С на воздухе.

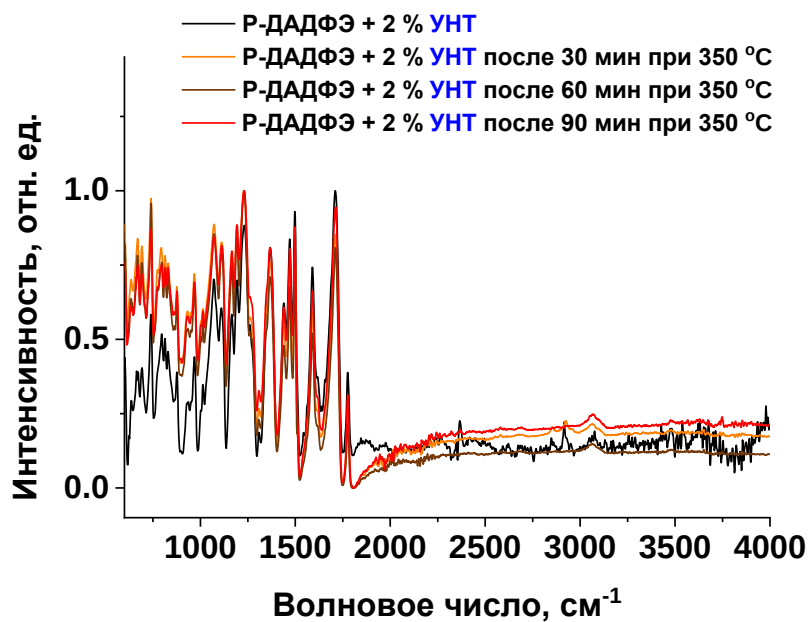


Рисунок А.2 – Нормализованные ИК-спектры нанокompозитных пленок Р-ДАДФЭ + 2 % УНТ до и после термического старения при 350 °С на воздухе.

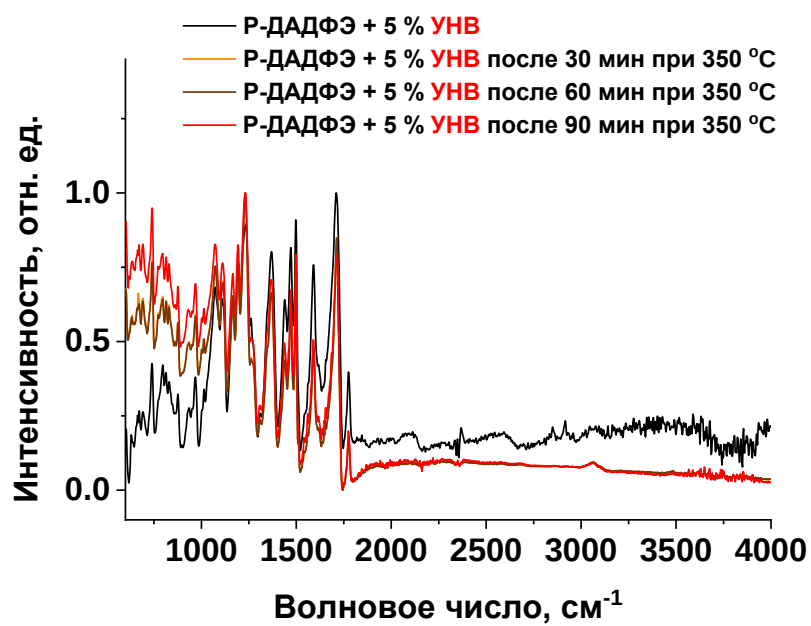


Рисунок А.3 – Нормализованные ИК-спектры нанокompозитных пленок Р-ДАДФЭ + 5 % УНВ до и после термического старения при 350 °С на воздухе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю и глубокую благодарность и признательность:

- своему научному руководителю к.ф.-м.н. Ларину Сергею Владимировичу за руководство диссертационным исследованием и помощь на всех этапах его подготовки;
- своему наставнику и ментору к.х.н. И.В. Гофману за неоценимый труд и помощь на протяжении всей научной деятельности;
- коллективу лаборатории № 1 НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС за помощь в получении растворов полиамидокислот и плодотворное обсуждение результатов работы;
- коллективу лаборатории спектроскопии твердого тела ФТИ им. А.Ф. Иоффе за помощь в получении и интерпретации спектров комбинационного рассеяния света;
- коллективам лабораторий №7, 8, 16, 21, 22 НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС за помощь и непрерывную поддержку, а также персонально коллегам и сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН С.В. Люлину, д.х.н., проф. В.В. Кудрявцеву, д.ф.-м.н. В.Е. Юдину, д.х.н. М.Я. Гойхману, д.ф.-м.н. С.В. Бронникову, д.ф.-м.н. А.П. Филиппову, к.х.н. А.Л. Николаевой, к.х.н. А.Л. Диденко, н.с. Е.Н. Власовой, к.ф.-м.н. Е.М. Иваньковой, к.ф.-м.н. Н.А. Никоноровой, к.т.н. А.М. Камалову, к.ф.-м.н. А.Ю. Добровскому, к.ф.-м.н. Т.Ю. Кирилэ, к.х.н. Е.Н. Быковой, н.с. И.В. Абалову.