

УДК 541.64:539.199

СЕГМЕНТАЛЬНАЯ ДИНАМИКА В ГИБРИДНЫХ ПОЛИИМИД-КВАРЦЕВЫХ МАТЕРИАЛАХ И ИХ ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ¹

© 2000 г. В. А. Берштейн*, Л. М. Егорова*, Р. Sysel**, П. Н. Якушев*

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

**Department of Polymers, Institute of Chemical Technology
16628 Prague 6, Czech Republic

Поступила в редакцию 19.04.1999г.
Принята в печать 31.01.2000г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, спектроскопии по скоростям ползучести и термогравиметрического анализа исследованы сегментальная динамика в гибридных полииimid-кварцевых материалах с ковалентно-связанными нанофазами и их устойчивость к термоокислительной деструкции. Присутствие частиц кварца наноскопического размера вызывает частичное или полное подавление сегментального движения, особенно в области стеклования полимера, при одновременном усилении мелкомасштабной подвижности при температурах ниже 330 К. Это приводит к значительному росту эффективной энергии активации термоокислительного разложения и большей термостабильности композиционного материала.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительный интерес проявляется к полимер-неорганическим гибридным материалам, получаемым золь-гельметодом [1]. Модификация свойств таких материалов происходит благодаря образованию химических связей полимера с неорганическим компонентом в видеnano- или микрофаз. Так, путем гидролиза и последующей поликонденсации тетраэтоксисилана (ТЭОС) или тетраметоксисилана (ТМОС), введенных в раствор олигомера или полимера и образующих аморфный кварц (SiO_2), были получены гибиды кварца с ПА, ПДМС, полибензоксазолом, политетрафенилоксидом и т.д. [1]. Такие гибридные материалы представляют собой сетку из узлами в виде неорганических кластеров.

Особенно интересен синтез полииimidно-кварцевых гибридных материалов, получаемых из раствора поли-амидокислот и тетраалкоксисиланов в результате реакций имидизации, гидролиза

и поликонденсации [2–6]. Введение в раствор [4, 5] или предварительное присоединение *n*-аминофенилтриметоксисилана к концам цепей ПИ [6] обеспечивает образование ковалентных связей между полимером и кластерами SiO_2 ; концентрация таких связей возрастает с уменьшением ММ полимера. Так, при $M_n^{\text{ПИ}} = 5 \times 10^3$ были получены наноструктурированные, прозрачные гибридные пленки ПИ- SiO_2 при содержании в них до 40 мас. % SiO_2 [6].

В этом случае цепи ПИ оказываются привитыми к “жестким ограничителям” и локализованными в субмикроскопических объемах между ними, что может привести к изменениям в молекуларной динамике цепей. Кроме того, поскольку кинетика радикальных процессов термоокислительной деструкции твердых полимеров в большей мере контролируется сегментальным движением [7], такие изменения могут оказывать влияние на термическую стабильность ПИ.

Цель настоящей работы – исследование влияния нанокластеров кварца, введенных золь-гельметодом в ПИ, на сегментальную динамику и

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32643) и фонда INTAS (грант 97-1936).

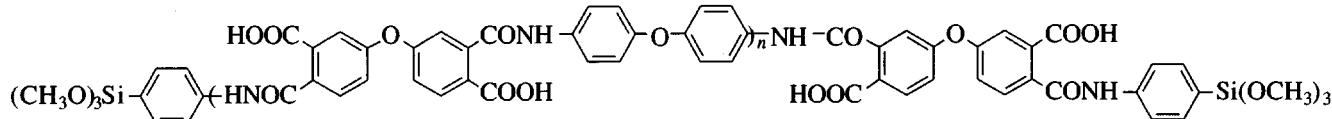
термическую стабильность образующихся гибридных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика получения гибридов ПИ– SiO_2 описана ранее [6]. Процесс проводили в гомогенизирован-

ном растворе смеси полиамидокислот, ТМОС и воды. Синтез осуществляли в две стадии:

получение из 3,3'-оксидифталевого ангидрида, 4,4'-диаминодифенилового эфира и *n*-аминофенилтриметоксисилана (в растворе N-метил-2-пирролидона) полиамидокислот с *n*-аминофенилтриметоксисиланом на концах цепей:



и получение гибрида в результате параллельно протекающих при нагревании реакций имидизации полиамидокислот и гидролиза–поликонденсации ТМОС с образованием кластеров аморфного кварца, а также химических связей между кластерами и ПИ.

Исходный раствор выливали на поверхность тефлона и испаряли в течение 24 ч при 60°C. Образующиеся пленки толщиной 80–100 мкм выдерживали 2 ч при 125°C, 2 ч при 200°C и 5 ч при 300°C. Температуру обработки лимитировали термостойкостью ПИ. Анализ ИК-спектров пленок показал, что при этих условиях поликонденсация гидролизованного ТМОС протекала не до конца: в кластерах кварца присутствовали остаточные группы SiOH [6].

Ниже приведены состав и условные обозначения полученных гибридных пленок, в которых варьировали длину цепей ПИ (изменение ММ от 5×10^3 до 10×10^3 при $M_w/M_n = 2$) и содержание SiO_2 (от 10 до 50 мас.%): ПИ-5/0, ПИ-5/10, ПИ-5/10С (образец синтезирован в отсутствие *n*-аминофенилтриметоксисилана, т.е. представляет собой не гибрид, а смесь, в которой отсутствовали химические связи между ПИ и кварцевыми фазами), ПИ-5/20, ПИ-5/30, ПИ-5/40, ПИ-5/50, ПИ-7.5/10, ПИ-7.5/20, ПИ-7.5/30, ПИ-7.5/50, ПИ-10/10, ПИ-10/30, ПИ-10/40 и ПИ-10/50. Первая цифра в обозначении соответствует $M_n \times 10^{-3}$ (теоретическая ММ исходных полиамидокислот), вторая – содержанию SiO_2 (мас.%).

Электронно-микроскопически было показано, что размер кластеров кварца в пленках не превышал 100 нм [6]; последние были прозрачными. Для сравнения исследовали также исходный ПИ и микрофазово-разделенную смесь ПИ с SiO_2 , полученную таким же методом, что и гибиды, но в отсутствие *n*-аминофенилтриметокси-

лана, т.е. без химических связей между компонентами.

Переход стеклования исследовали методом ДСК с использованием калориметра “Perkin-Elmer DSC-2”, прокалиброванного по температурам плавления воды (273.1 К) и индия (429.8 К). Криевые ДСК получали в атмосфере азота при 300–640 К и нагревании со скоростью $v = 5, 10, 20$ и 40 град/мин. Для оценок использовали воспроизведимые кривые, полученные при втором и последующих сканированиях (после охлаждения от 640 до 300 К со скоростью 320 град/мин), т.е. после удаления из образцов воды и их стабилизации. Эффективные энергии активации сегментального движения Q в интервале стеклования полимера оценивали (с точностью $\pm 10\%$) по сдвигу температур начала T_c' , полувысоты T_c и окончания T_c'' скачка теплоемкости ΔC_p (рис. 1), по линейным зависимостям $\ln v(T^{-1})$ и формуле [8]

$$Q = -Rd(\ln v)/d(T^{-1}).$$

Молекулярное движение ниже T_c анализировали с помощью лазерно-интерферометрической спектроскопии по скоростям ползучести (ССП) при малых напряжениях. Измерения выполняли при растяжении пленок при различных температурах (шаг 5°) в диапазоне 280–520 К. Величина напряжения (1 МПа) и время от момента нагружения до начала измерения интерферограммы (10 с) были неизменными при всех температурах опытов. Схема экспериментальной установки и методика измерений были аналогичны описанным в работах [9–12]. Временные условия ДСК и ССП-экспериментов были близки: их корреляционные (эквивалентные) частоты $v_{\text{кор}} \sim 10^{-2}$ Гц.

Измерения методом ТГА выполняли на анализаторе “DuPont 990” при нагревании до 650°C на воздухе со скоростью 5, 10 и 20 град/мин.

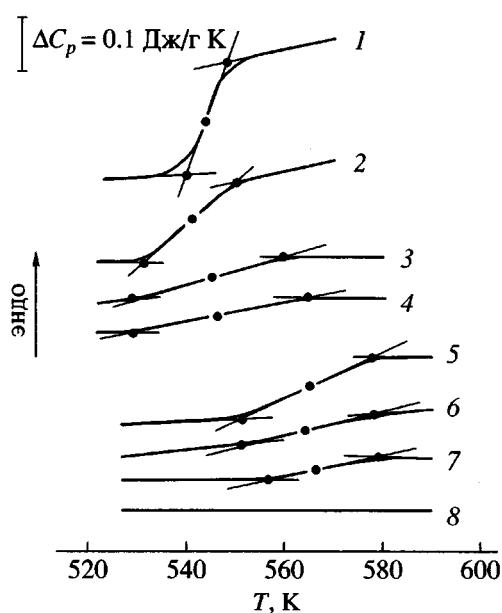


Рис. 1. Кривые ДСК в температурной области стеклования образца ПИ-5/0 (1), смеси ПИ-5/10С (2) и гибридов ПИ-10/50 (3), ПИ-7.5/50 (4), ПИ-5/10 (5), ПИ-5/20 (6), ПИ-5/30 (7) и ПИ-5/50 (8). Кривые получены при скорости нагревания $v = 20$ град/мин, при втором сканировании, после нагревания до 640 К с последующим охлаждением при $v = 320$ град/мин до комнатной температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярная подвижность

На рис. 1 показаны характерные изменения кривых ДСК в температурной области стеклования ПИ, обусловленные присутствием в нем кластеров SiO_2 . В случае механической смеси компонентов (образец ПИ-5/10С), т.е. при отсутствии химических связей между ними, T_c незначительно уменьшилась, а переход стеклования уширился от 8 в ПИ до 20°, в сторону низких температур. Для гибридных материалов с более длинными цепями ПИ ($M = 7.5 \times 10^3$ и 10×10^3) переход стеклования уширился в сторону как пониженных, так и повышенных температур: $\Delta T_c \approx 30\text{--}37^\circ$ при практически неизменном значении T_c . Вместе с тем у гибридов с наиболее короткими цепями ($M = 5 \times 10^3$) T_c возросла от 544 до 565 К, а широкий интервал стеклования оказался целиком смещенным к повышенным температурам (кривые 5–7).

Как видно из рис. 1 и 2, у всех исследованных гибридных материалов наблюдалось аномальное понижение величины ступеньки ΔC_p в переходе стеклования ПИ, наиболее резко выраженное в случае коротких цепей ($M = 5 \times 10^3$). В этом случае эффект также резко усиливается с ростом со-

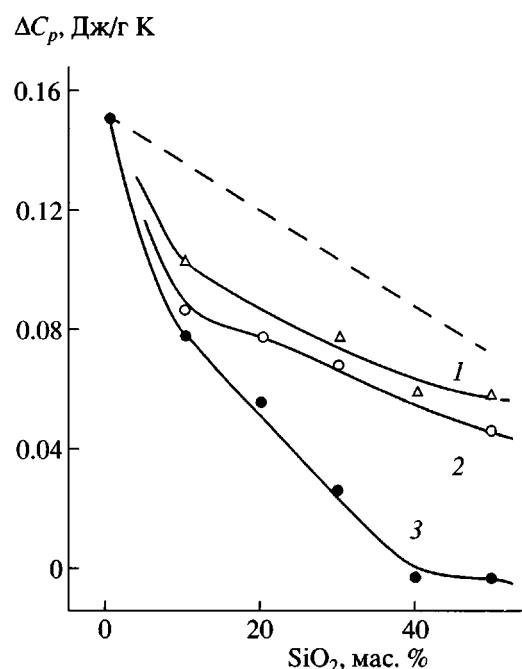


Рис. 2. Зависимость величины скачка теплоемкости в переходе стеклования гибридов от содержания в них SiO_2 и средней длины цепей ПИ: $M_n \times 10^{-3} = 10.0$ (1), 7.5 (2) и 5.0 (3). Штриховая линия соответствует расчетному понижению ΔC_p с уменьшением содержания ПИ в гибридах.

держания кварца в гибриде. При 40–50% SiO_2 переход стеклования вообще не фиксировался на кривой ДСК (рис. 1, кривая 8), что свидетельствовало о подавлении кооперативного сегментального движения. Следовательно, у гибридных материалов с наиболее короткими цепями ПИ эффект подавления сегментального движения оказался максимальным.

Калориметрические измерения, выполненные при разных скоростях нагревания, показали, что у гибридных материалов в основном сохранялись высокие эффективные энергии активации движения в переходе стеклования ($Q \approx 500\text{--}600$ кДж/моль как для гибридов, так и для ПИ). Энергия активации понижалась до ~ 300 кДж/моль только в случае уширения интервала стеклования в сторону низких (расчет Q по T_c') температур. Этого не происходило при оценке Q по температурам T_c и T_c'' , что указывает на возникновение динамической гетерогенности в интервале стеклования в таких случаях.

Указанные эффекты объясняются, очевидно, особенностями сегментальной динамики цепей ПИ длиной $\sim 20\text{--}40$ нм, обусловленными химическим связыванием их концов с “жесткими стенка-

ми" нанофаз кварца и локализацией цепей в ограниченных наноскопических объемах.

Действительно, смещение температуры начала перехода T_c' к низким температурам и уменьшение энергии активации Q указывают на понижение степени межмолекулярной кооперативности сегментального движения вследствие менее плотной локальной упаковки сегментов в нанообъемах, очевидно, из-за стерических трудностей. Однако более существенным оказывается влияние другого, противоположно действующего фактора — "прививки" концов цепей к "жестким стенкам". Это приводит к торможению процесса "размораживания" движения части сегментов цепей ПИ: конец интервала стеклования смещается в пределе от 548 в исходном ПИ до ~580 К в гибридном материале (рис. 1). Отсюда объяснимо и полное подавление сегментального движения в интервале стеклования, наблюдаемое в случае коротких цепей ПИ и содержания SiO_2 в гибридном материале 40–50% (рис. 2). Поскольку длина куновских сегментов в ПИ, содержащих кислородные "шарниры" в цепи, равна 5 ± 1 нм [8], цепи ПИ в таких гибридах включали только три–четыре сегмента, следовательно, имело место непосредственное "закрепление" на кварце большинства сегментов цепей.

Ходные аномалии сегментальной динамики в области стеклования полимера, локализованного в наноскопических объемах и ограниченного "жесткими стенками", наблюдались и ранее. При этом также отмечались многократное уширение перехода стеклования, повышение или понижение T_c , резкие изменения энергии активации движения, динамическая гетерогенность в переходе стеклования. Это имело место, например, для гибких блоков ПДМС в различных типах блок-сополимеров [13–15] и в звездообразном ПС с фуллереном C_{60} в качестве центра разветвления [16]. Аналогично T_c возрастила в сверхтонких (~10 нм) пленках ПММА, привитых к SiO_2 [17] или нанесенных на его поверхность [18], в пленках поливинилпиридина на кварце [19], а также полипропиленгликоля, заключенного в нанопоры силикатного стекла [20]. И, наоборот, при слабом взаимодействии с поверхностью подложки (кварца или кремния) у пленки ПС толщиной 10–40 нм наблюдалось значительное уменьшение T_c [18, 20].

На рис. 3 приведены спектры скоростей ползучести ПИ и гибрида ПИ-5/20, полученные в одинаковых условиях и показывающие характер изменения молекулярного движения в гибридном материале ниже перехода стеклования. У исходного полимера ПИ-5/0 спектр характеризуется β -переходом с

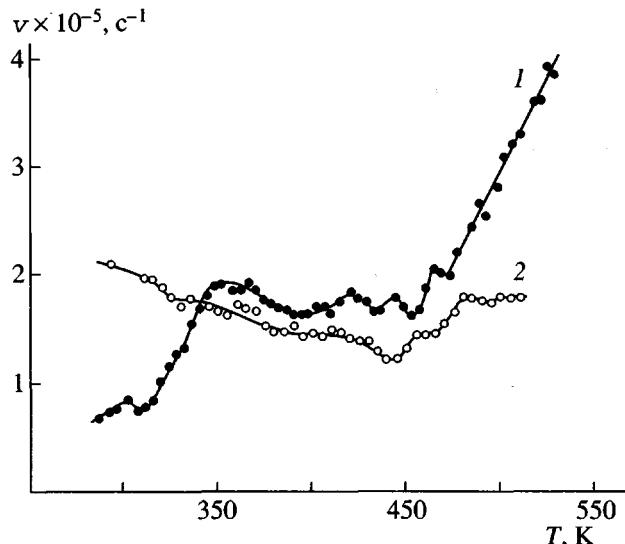


Рис. 3. Спектры скоростей ползучести образца ПИ-5/0 (1) и гибрида ПИ-5/20 (2) ниже температуры стеклования, полученные при растяжении. $\sigma = 1$ МПа, $t = 10$ с.

максимумом при 350–370 К, слабо выраженным пиками при ~300 К и в релаксационной области, "промежуточной" между β - и α -переходами (420, 440 и 460 К), а также резким ростом скорости ползучести при 480–520 К по мере приближения к переходу стеклования (540–548 К).

Видно, что в присутствии кварца интенсивность спектра уменьшается при температурах выше 340 К, особенно резко — при 480–520 К; пики "промежуточных" релаксаций при этом несколько смещаются к высоким температурам. Вместе с тем, скорость ползучести при 290–330 К в гибридном материале оказалась значительно выше, чем в исходном ПИ (рис. 3).

Следовательно, если исходить из общей природы α - и β -переходов в полимерах как движения куновских сегментов [8], то можно констатировать следующее: нанофазы кварца в исследованных гибридах оказывают тормозящее действие на движение сегментов цепей, особенно кооперативное, но облегчают мелкомасштабные движения, по-видимому, вследствие специфики молекулярной упаковки.

Устойчивость к термоокислительному разложению

Термогравиметрические измерения были выполнены для исходного ПИ с наиболее короткими цепями ПИ-5/0 и гибридных на его основе, содержащих разное количество SiO_2 , т.е. на материалах, у

Данные ТГА, полученные для ПИ и гибридных материалов

Потери массы, %	Температура разложения (°С) при скорости нагревания, град/мин			Энергия активации термоокислительной деструкции, кДж/моль
	5	10	20	
ПИ-5/0				
5	483	514	548	110
10	520	551	586	115
15	532	563	596	115
ПИ-5/10				
5	493	516	548	156
10	530	553	578	167
15	546	570	594	169
ПИ-5/20				
5	520	539	560	193
10	539	558	577	215
15	548	566	586	215
ПИ-5/40				
5	499	515	530	230
10	572	591	609	250
15	579	596	614	250
ПИ-5/50				
5	509	523	538	240
10	576	591	607	280
15	588	605	623	255

которых эффект подавления сегментального движения был наибольшим.

Как видно из таблицы, присутствие кварцевой нанофазы оказывает заметное влияние на температуры разложения гибридов уже на начальных стадиях процесса, соответствующих потере массы $\Delta m = 5\text{--}15\%$. Величина эффекта при этом зависит от скорости нагревания и степени разложения материала. Общей тенденцией является его рост с понижением скорости нагревания.

При $\Delta m = 5\%$ наиболее заметный эффект (более 20°) наблюдается для образца ПИ-5/20, что не вполне показательно, так как начало потери массы в значительной мере обусловлено не собственно

разложением ПИ, а удалением воды и низкомолекулярных примесей. Как видно из рис. 4, температура начала действительного разложения гибрида T'' при скорости нагревания $v = 5$ град/мин оказывается на ~100° выше, чем у чистого ПИ (T'). Температуры разложения, соответствующие $\Delta m = 10\text{--}15\%$, возрастают до ~50° с ростом содержания SiO_2 в гибридных. В еще большей степени влияние нанофаз кварца сказывается на более поздних стадиях разложения.

Полученные данные позволили оценить (с точностью $\pm 10\%$) эффективные энергии активации $E_{\text{эф}}$ термоокислительного разложения по накло-

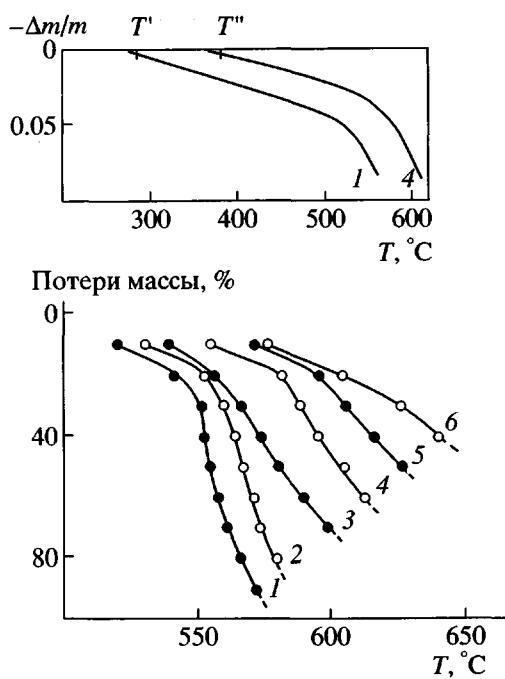


Рис. 4. Термогравиметрические кривые в высокотемпературной области, полученные при скорости нагревания 5 град/мин на воздухе для образцов ПИ-5/0 (1), ПИ-5/10 (2), ПИ-5/20 (3), ПИ-5/30 (4), ПИ-5/40 (5) и ПИ-5/50 (6). На вставке показаны зависимости потери массы образцов 1 и 4 по отношению к их массе при 200°C. Температуры T' и T'' соответствуют началу термического разложения ПИ с потерей массы.

ну линейных зависимостей $\ln v$ от $10^3/T$, используя формулу

$$E_{\text{эфф}} = -Rd\ln v/d(T^{-1}),$$

где в этом случае T – температура определенной потери массы. Как видно из рис. 5 и таблицы, значения $E_{\text{эфф}}$ оказались практически одинаковы при степенях разложения материала 5, 10 или 15%, но повышались с ростом содержания SiO_2 в гибридах, в пределе от 115 ± 10 кДж/моль для ПИ до 260 ± 30 кДж/моль для гибрида ПИ-5/50.

Поскольку кинетика разложения твердого полимера – сложный процесс, контролируемый преимущественно молекулярным движением [7], значения $E_{\text{эфф}}$, получаемые из термогравиметрических данных, вероятно, не имеют четкого физического смысла [21]. Вместе с тем, примечательны большое повышение энергии $E_{\text{эфф}}$ и наблюдаемая прямая связь между ее ростом, содержанием SiO_2 и степенью подавления сегментального движения в области стеклования в гибридах (рис. 2, таблица).

Большое повышение $E_{\text{эфф}}$ позволило предположить, что особенно значительного увеличения

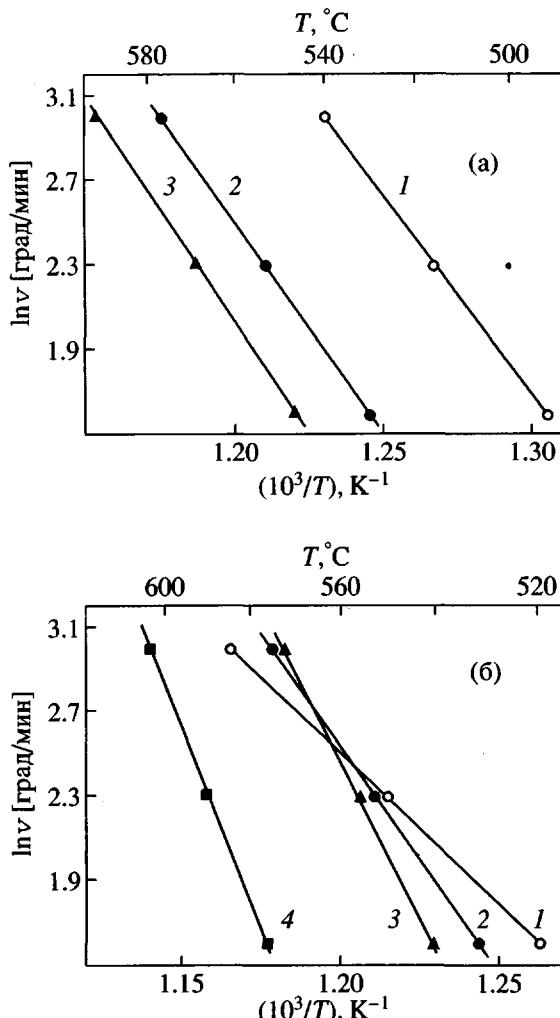


Рис. 5. Зависимости температур достижения заданной степени разложения от скорости нагревания образцов. а – 5% (1), 10% (2) и 15%-ная потеря массы (3) гибрида ПИ-5/10; б – 10%-ная потеря массы образцов ПИ-5/0 (1), ПИ-5/10 (2), ПИ-5/20 (3) и ПИ-5/50 (4).

термической стабильности гибридов относительно ПИ следует ожидать в условиях очень длительного действия высоких температур.

Для ориентировочной оценки этого нами был использован подход, изложенный в работах [21, 22]. Кинетика термического разложения в общем случае описывается уравнением

$$dc/dt = K(1 - C)^n,$$

где $C = W_d/W_0$ – доля деструктированного и испарившегося вещества массой W_d ; W_0 – масса исходного образца; $K = Z \exp(-E_{\text{эфф}}/RT)$ – кажущаяся константа скорости процесса; Z – предэкспоненциальный фактор; n – порядок реакции и T – тем-

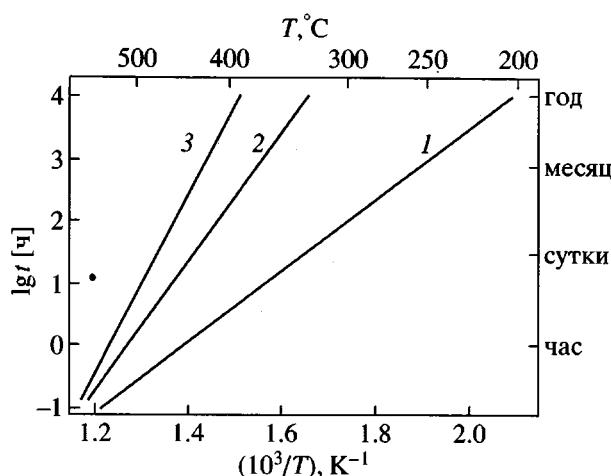


Рис. 6. Прогнозируемая термическая долговечность, соответствующая 10%-ной потере массы на воздухе, в зависимости от температуры для образцов ПИ-5/0 (1), ПИ-5/20 (2) и ПИ-5/50 (3).

пература, при которой достигается данная потеря массы за время t .

В простейшем случае, в предположении о первом порядке реакции на основе величин $E_{\text{зф}}$ (таблица), можно определить значения Z , а затем вычислить температуру, при которой заданная степень термического разложения достигается за различные, достаточно длительные периоды времени, например в течение года. Нами были определены значения Z при $C = 0.1$ (10%-ная потеря массы) и $t = 2$ мин для образцов ПИ-5/0, ПИ-5/20 и ПИ-5/50. На рис. 6 показаны рассчитанные на этой основе зависимости между временем достижения 10%-ной потери массы и температурой разложения материалов. Прогноз указывает на резко повышенную термостабильность гибридов в условиях длительного действия высоких температур. Например, 10%-ная потеря массы ПИ происходит при $\sim 500^\circ\text{C}$ за несколько минут; такой же эффект ожидается за 1 год его пребывания при $\sim 200^\circ\text{C}$. В случае гибридов ПИ-5/20 и ПИ-5/50 эта же степень разложения наблюдается за короткое время при 520 – 550°C , однако при годичной выдержке она предположительно может достигать только при 320 – 380°C .

Следовательно, можно ожидать, что присутствие кварцевых нанофаз позволит увеличить допустимую температуру длительной эксплуатации полиимидного материала (при $\Delta m = 10\%$ от 200 до 380°C). Длительность устойчивости полимера по отношению к термоокислительному разложению при 400°C может быть повышена на 3 порядка.

Таким образом, на примере ПИ показано, что направленная модификация полимера путем об-

разования его гибрида с неорганическими нанофазами может приводить к подавлению сегментального движения и значительному увеличению термической стабильности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hybrid Organic-Inorganic Composites / Ed. by Mark J.E., Lee C.Y.-C., Bianconi P.A. ACS Symp. Ser. 585. Washington: Am. Chem. Soc., 1995.
2. Morikawa A., Yamaguchi H., Kakimoto M., Imai Y. // Chem. Mater. 1994. V. 6. № 6. P. 913.
3. Morikawa A., Iyoki Y., Kakimoto M., Imai Y. // J. Mater. Chem. 1992. V. 2. № 4. P. 679.
4. Wang S., Ahmad Z., Mark J.E. // Chem. Mater. 1994. V. 6. № 7. P. 943.
5. Wang A., Ahmad Z., Mark J.E. // J. Macromol. Sci., Macromol. Rep. 1994. V. 31. № 3. P. 411.
6. Sysel P., Pulec R., Maryska M. // Polym. J. 1997. V. 29. № 7. P. 607.
7. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. С. 131.
8. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
9. Песчанская Н.Н., Якушев П.Н., Христова Ю., Топлийска А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 9. С. 1493.
10. Peschanskaya N.N., Yakushev P.N., Sinani A.B., Bershteyn V.A. // Thermochim. Acta. (Therm. Anal. Calorim. Polym. Phys.) 1994. V. 238. P. 429.
11. Peschanskaya N.N., Yakushev P.N., Sinani A.B., Bershteyn V.A. // Macromol. Symp. 1997. V. 119. P. 79.
12. Bershteyn V.A., Yakushev P.N., Karabanova L., Sergeeva L., Pissis P. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1999. V. 37. № 5. P. 429.
13. Берштейн В.А., Левин В.Ю., Егорова Л.М., Егоров В.М., Жданов А.А., Слонимский Г.Л., Рабкина А.Ю., Завин Б.Г., Грищенко О.И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2360.
14. Берштейн В.А., Левин В.Ю., Егорова Л.М., Егоров В.М., Жданов А.А., Слонимский Г.Л., Макарова Л.И., Мартиролосов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2553.
15. Bershteyn V.A., Egorova L.M., Sysel P. // J. Macromol. Sci., Phys. 1998. V. 37. № 6. P. 747.
16. Bershteyn V.A., Egorov V.M., Egorova L.M., Sysel P., Zgonnik V.N. // J. Non-Cryst. Solids 1998. V. 235–237. P. 476.

17. Prucker O., Christian S., Bock H., Frank C.N., Knoll W. // Polym. Prepr. 1997. V. 88. P. 918.
18. Keddie J.L., Jones R.A.L., Cory R.A. // Faraday Disc. 1994. V. 98. P. 219.
19. Van Zanten J.H., Wallace W.E., Wu W.L. // Phys. Rev. E. 1996. V. 53. № 3. P. 2053.
20. Mel'nicenko Ju.B., Schuller J., Richert R., Ewen B. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 6. P. 2016.
21. MacCallum J.R. Comprehensive Polymer Science / Eds by Allen G., Bevington J.C. Oxford: Pergamon Press, 1989. P. 903.
22. Shi L.T. // Thermochim. Acta. 1990. V. 166. № 1. P. 127.

Polyimide–Quartz Hybrid Compositions: Segmental Dynamics and Thermal Stability

V. A. Bershtein*, L. M. Egorova*, P. Sysel**, and P. N. Yakushev*

*Ioffe Physico-Technical Institute, Russian Academy of Sciences,
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia

**Department of Polymers, Institute of Chemical Technology,
16628 Prague 6, Czech Republic

Abstract—Segmental dynamics and thermal stability of polyimide–quartz hybrid materials containing covalently bound nanometer-scale phases were studied by differential scanning calorimetry, laser-interferometric creep rate spectroscopy, and thermogravimetry. The presence of nanometer-size silica clusters partly or completely suppresses segmental mobility in the polymer phase, the effect being most pronounced in the region of the polymer glass transition temperature, and enhances the small-scale mobility at temperatures below 330 K. This leads to a considerable increase in the effective activation energy of thermooxidative degradation and in the thermal stability of the hybrid composition.