

На правах рукописи

**Крамарев Дмитрий Владимирович**

**Композиционные материалы на основе  
термопластичного полиимида и  
полиарамидной ткани**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**

Диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

**Москва – 2018**

Работа выполнена на кафедре технологии переработки пластмасс Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Научный руководитель: Доктор технических наук  
**Осипчик Владимир Семенович**,  
профессор кафедры технологии переработки пластмасс,  
Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: Доктор химических наук  
**Калугина Елена Владимировна**  
Начальник управления исследования материалов,  
заместитель директора НИИ «Группа Полипластик»

Доктор технических наук  
**Панов Юрий Терентьевич**  
Профессор, заведующий кафедрой  
Химических технологий  
Владимирского государственного университета  
имени А.Г. и Н.Г. Столетовых

Ведущая организация: АО «Институт Пластмасс» имени Г.С. Петрова

Защита состоится «27» сентября 2018 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.204.01 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д. И. Менделеева или на сайте [www.mustr.ru](http://www.mustr.ru).

Автореферат разослан «    » \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.204.01

Ю.В. Биличенко

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Современные достижения в химии, химической технологии и физике полимерных композиционных материалов открывают неограниченные возможности для их широкого применения в различных сферах науки и техники. Особенно значительные результаты использования полимерных материалов достигнуты для создания композитов функционального назначения, эксплуатируемых в жестких условиях, в том числе в условиях космического пространства. В настоящее время известно большое количество материалов, которые успешно используются в космосе, авиации, в оборонной промышленности, но задачи, которые ставит космическая наука, постоянно усложняются и требуют принципиально новых подходов к созданию материалов и технологий. В качестве основы таких материалов могут быть использованы полиимиды. Однако несмотря на радиационную стойкость, стойкость к воздействию ультрафиолета и ряд преимуществ полиимидных материалов над другими термостойкими полимерами, диапазон рабочих температур которых сопоставим с диапазоном рабочих температур полиимидов, работы над улучшением свойств полиимидов в России в настоящее время продолжаются. Актуальной задачей является исследование возможностей улучшения свойств полиимидов путём их модифицирования и создание композиционных материалов на их основе.

**Целью работы** было создание композиционных материалов на основе термопластичного полиимида и полиарамидной ткани с улучшенными деформационно-прочностными характеристиками.

### **Научная новизна:**

- Проведено комплексное исследование твердофазной реакции имидизации, определены оптимальные, с точки зрения прочностных свойств конечного материала, условия имидизации (продолжительность и температура нагрева). Установлено, что температура имидизации слабо влияет на прочность при растяжении полиимидных плёнок, но существенно влияет на относительное удлинение при разрыве.

- Установлено, что введение добавок, содержащих эпоксидные группы, а также активные разбавители эпоксидных смол влияют на структурные изменения в полиимидной плёнке. Олигоэфирциклокарбонат проявляет пластифицирующий эффект, который увеличивает конформационную подвижность макромолекул, что отражается на эластичности конечного изделия.

- Разработана новая технология введения наномодифицирующих добавок в состав полиимидной матрицы. Показано, что использование олигоэфирциклокарбонатов в качестве разбавителя углеродных нанотрубок позволяет получать устойчивые суспензии, которые могут быть использованы как модифицирующий агент полиимидов для увеличения их прочностных свойств.

- Установлено, что введение модификаторов позволяет регулировать скорость и полноту реакции имидизации. Введение эпоксирифенольной смолы позволяет достичь степени имидизации 72% уже на стадии получения несущей плёнки, а затем уменьшить скорость образования полиимида.

- Установлено, что применение предложенных модификаторов способствует регулированию межфазного взаимодействия в композиционных материалах. При введении олигоэфирциклокарбоната увеличивается полярная компонента поверхностного натяжения полиимидных плёнок, что увеличивает адгезию между полиарамидной тканью и полиимидной матрицей. При этом введение олигоэфирциклокарбоната и увеличивает значение, и приводит к уменьшению времени достижения равновесного значения гиббсовской адсорбции, что свидетельствует о проявлении данным модификатором поверхностно-активных свойств.

**Теоретическая и практическая значимость.** В результате исследований была показана возможность направленного регулирования комплекса свойств полиимидных плёнок на основе диангирида 3,3<sup>1</sup>,4,4<sup>1</sup> - дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (ДФО) и диаминдифенилового эфира резорцина (Диамин Р) с использованием методов физической и физико-химической модификации, изучены механизмы имидизации разработанных материалов. Проведена модификация полиамидокислоты активными разбавителями различного состава и получены материалы, обладающие повышенной эластичностью.

Применение эпоксирифенольной смолы служит катализатором имидизации полиамидокислоты. На стадии формирования несущей плёнки степень имидизации повышается с ~42% до ~72%, что может способствовать ускорению процесса формования плёнки и увеличению производительности установки. Кроме того, полученные плёнки с эпоксирифенольной смолой имеют большую прочность при растяжении.

Разработан композиционный материал, прошедший предварительные испытания и рекомендованный для использования в элементах конструкций воздухоплавательных аппаратов. Получено заключение о перспективах использования композиционного материала на основе термопластичного полиимида и полиарамидной ткани от ОАО «Долгопрудненское конструкторское бюро автоматики». Созданы опытные образцы композиционных материалов на основе модифицированных плёнок с улучшенными прочностными свойствами.

**Достоверность результатов** обеспечивается применением стандартных гостированных методов испытаний, апробированных методик исследования, применение аттестованного испытательного оборудования и стендов, а также современных методов анализа и обработки полученных результатов.

**Апробация работы.** Результаты исследований докладывались и обсуждались на XII Международном конгрессе молодых учёных по химии и химической технологии «МКХТ-2016», Москва; XX Международной конференции «Решетневские чтения», Красноярск, 2017; II Всероссийской научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения», Москва, 2017. Работа была выполнена при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, НИР «Разработка полимерного армированного композиционного материала с высокими физико-механическими характеристиками», Договор №6266ГУ/2015 от 30.06.2015.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- Оценка результатов влияния модификаторов на деформационно-прочностные свойства плёнок.
- Результаты влияния различных модификаторов на температуру и кинетику имидизации.
- Результаты изучения механизма взаимодействия олигоэфирциклокарбоната и макромолекул полимера при твердофазной термической имидизации.
- Комплексный анализ влияния модификаторов на эксплуатационные характеристики разработанных плёночных материалов.
- Оценка влияния межфазных процессов на границе раздела между армирующим наполнителем – полиарамидной тканью – и полиимидной матрицей. Влияние этих процессов на прочность тканеплёночных материалов.

**Публикации.** По результатам диссертационной работы опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК и тезисы 2 докладов.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 139 страницах машинописного текста, иллюстрирована 51 рисунком и 27 таблицами. Работа состоит из введения, 5 глав, выводов и списка использованной литературы из 199 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации и практическая значимость работы.

В первой главе приведен обзор научных публикаций и патентов, посвященных созданию надувных космических модулей, применению полиимидов в них, изучению закономерностей реакции имидизации полиамидокислот, влиянию различных факторов на эксплуатационные и физико-механические свойства полиимидных материалов, общих принципов модифицирования полиимидов, созданию материалов на их основе и области их применения.

Во второй главе представлены объекты и методы исследования. В работе были изучены плёночные материалы на основе полиимида, получаемого термической дегидратацией из полиамидокислоты, синтезируемой из диангида 3,3<sup>1</sup>,4,4<sup>1</sup>-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и диаминдифенилового эфира резорцина в растворе диметилформамида.

Кинетика и термодинамика имидизации, определение углов смачивания, поверхностного натяжения, объемное электрическое сопротивление плёнок, стойкость к воздействию радиации, высоких температур и ультрафиолетового излучения проводилось по стандартным методикам на поверенном и аттестированном оборудовании.

В третьей главе исследуются процессы имидизации полиамидокислоты. На первом этапе работы был осуществлен выбор температуры имидизации. Анализ проводился на основе данных физико-механического анализа плёнок, полученных методом полива. Толщина плёнки составляла 35-40 мкм. Была изучена закономерность изменения прочностных свойств полиимидных плёнок от температуры имидизации (табл. 1).

Температура имидизации плёнок, С°	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при растяжении, %
150	65	7
180	64	7
200	70	7
220	62	8
250	70	12
270	70	12
300	67	10
320	66	10

**Таблица 1** - Зависимость физико-механических свойств плёнок от температуры имидизации.

Механическая прочность всех пленок незначительно зависит от температуры имидизации. Относительное удлинение при растяжении более чувствительно к температуре имидизации. В области температур имидизации 240-270°C наблюдается повышение значений показателя относительного удлинения при растяжении, в то время как дальнейшее повышение температуры имидизации полиамидокислоты свыше 300 °С приводит к некоторому снижению относительного удлинения пленок при разрыве.

Для изучения продолжительности реакции имидизации использовали метод ИК-спектроскопии. Снимался ИК-спектр плёнок полиамидокислоты, выдержанной при температуре 250°C различное время. Полноту протекания реакции имидизации плёнок ПИ оценивали по формуле:

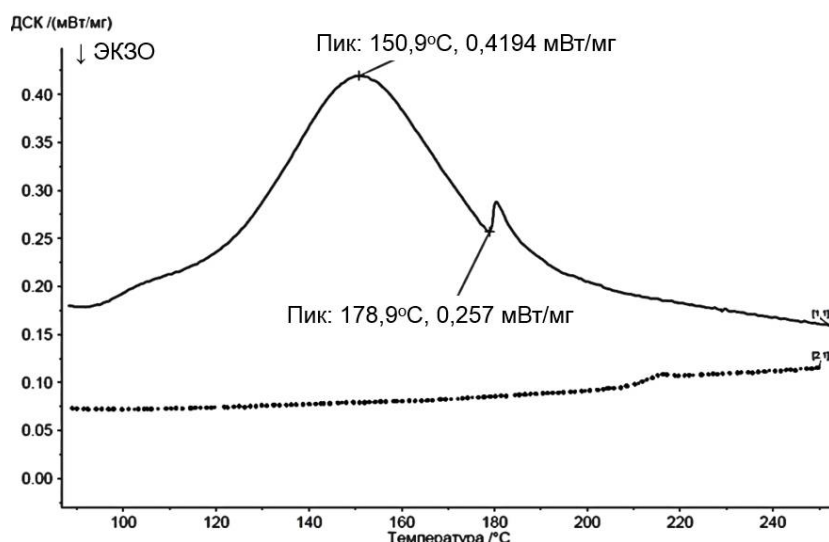
$$\alpha = \frac{\left(\frac{T_{1780}}{T_{1015}}\right)_{x\%}}{\left(\frac{T_{1780}}{T_{1015}}\right)_{100\%}} \cdot 100\% \quad (1)$$

где  $\alpha$  - степень имидизации,  $T_{1780}/T_{1015}$  отношение интенсивности имидного пика карбонила к интенсивности пика водорода в фенильном кольце, принимаемого за стандарт. Индекс  $x\%$  относится к исследуемому образцу, индекс  $100\%$  относится к образцу имидизированному в течение 5 часов, то есть в котором имидизация считалась полностью завершённой

**Таблица 2** - Зависимость степени имидизации плёнок от времени выдержки.

Время выдержки при 250°C, мин	0	1	2	3	5	10	40	120	300
Степень имидизации, %	42	62	78	88	95	100	100	100	100

Степень имидизации  $>95\%$  достигается через 5 минут после прогрева полиамидокислоты. С помощью метода дифференциально-сканирующей калориметрии была изучена термодинамика процесса имидизации плёнки полиамидокислоты. ДСК-термограмма исследуемого образца представлена на рис. 1.



**Рисунок 1** - ДСК-термограмма. Сплошная линия - кривая ДСК плёнки (первое сканирование), пунктирная линия – кривая ДСК плёнки (второе сканирование).

На ДСК-термограмме плёнки ПАК заметен чёткий эндотермический пик ( $150,9^{\circ}\text{C}$ ,  $0,4194$  мВт/мг), который отвечает испарению растворителя, и экзотермический пик ( $178,9^{\circ}\text{C}$ ,  $0,257$  мВт/мг), который отвечает реакции имидизации. При повторном сканировании плёнки по той же температурной программе эти пики пропадают, что подтверждает удаление остатков растворителя из полученного образца и его полную имидизацию.

В четвёртой главе изучаются закономерности изменения свойств исследуемого полиимида при введении в него модификаторов различной природы.

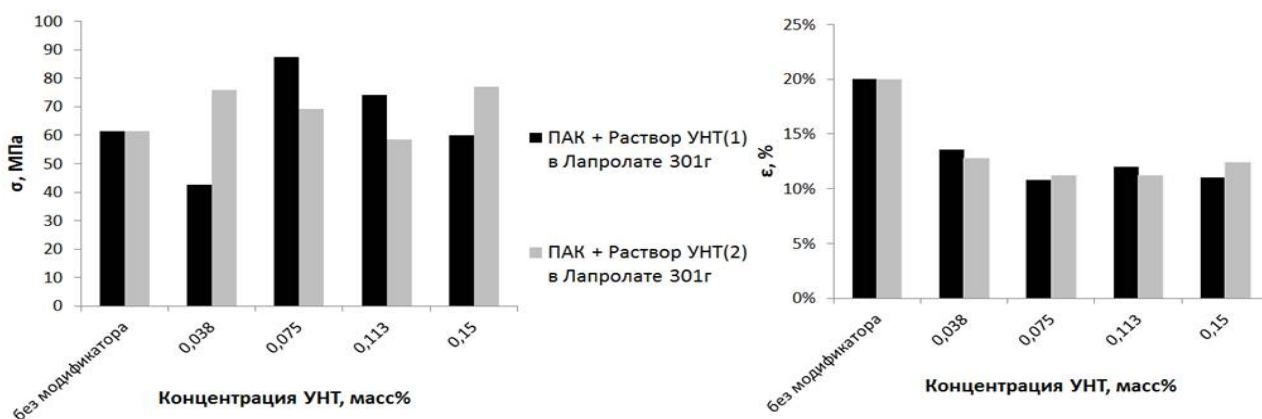
Введение 15% масс. олигоэфирциклокарбоната марки «Лапролат 301Г» приводит к увеличению относительного удлинения при растяжении, а введение 2% масс. эпокситрифенольной смолы приводит к увеличению показателя прочности при растяжении. Такой характер влияния модификаторов на свойства плёнок полиимида можно объяснить возможными структурными изменениями в полимере в присутствии модификатора.



**Таблица 3** - Прочность при растяжении и относительное удлинение при растяжении модифицированных полиимидных плёнок.

Модификатор	Концентрация модификатора, масс. %					
	0	2	5	10	15	20
Лапроксид 703	56 МПа 9 %	55 МПа 9 %	53 МПа 9%	56 МПа 10%	45 МПа 10%	-
Лапроксид 301г	56 МПа 9 %	52 МПа 9 %	44 МПа 9%	37 МПа 7%	32 МПа 6%	-
Лапролат 301г	56 МПа 9 %	23 МПа 14 %	14 МПа 6%	15 МПа 10%	28 МПа 18%	-
Элад ТТ-27	56 МПа 9 %	55 МПа 9 %	54 МПа 8%	49 МПа 7%	31 МПа 5%	-
ЭТФ	56 МПа 9 %	82 МПа 11%	47 МПа 12%	38 МПа 11%	37 МПа 6%	-
АДВ-65	56 МПа 9 %	60 МПа 10%	37 МПа 11%	62 МПа 12%	34 МПа 11%	21 МПа 9%

Известно, что введение в состав полимерной матрицы наноразмерных добавок способно увеличить прочностные характеристики полимерных термостойких материалов. В настоящей были использованы углеродные нанотрубки (УНТ) двух типов: УНТ(1) с остаточным количеством кобальт-молибденового катализатора 1%, удельной поверхностью 871 м<sup>2</sup>/г и насыпным весом 0,10 г/см<sup>3</sup> и УНТ(2) с остаточным количеством железо-молибденового катализатора 5%, удельной поверхностью 391 м<sup>2</sup>/г и насыпным весом 0,29 г/см<sup>3</sup>. Были приготовлены суперконцентраты нанотрубок в олигоэфириклокарбонате марки Лапролат 301г. К раствору полиамидокислоты добавлялся полученный суперконцентрат углеродных нанотрубок и Лапролат 301г для установления массовой доли последнего в полученной плёнке 15% масс.

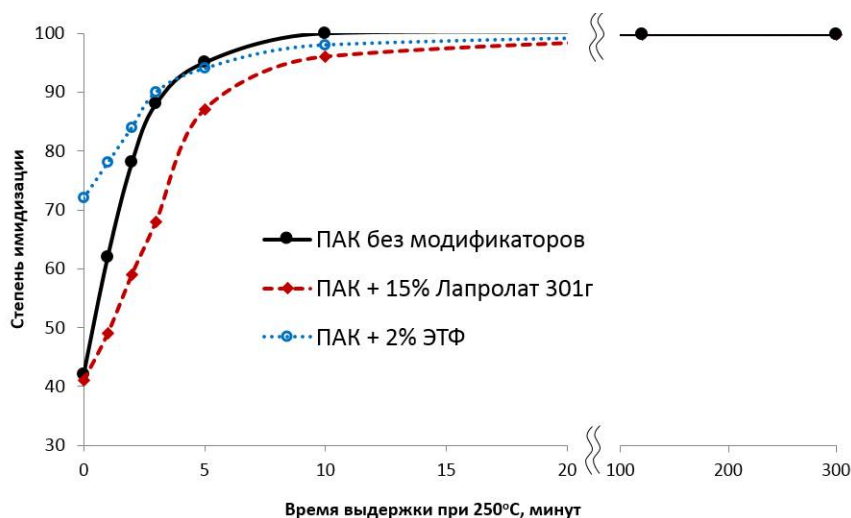


**Рисунок 2** - Зависимость прочности при растяжении и относительного удлинения при растяжении полиимидных плёнок от концентрации углеродных нанотрубок.

Введение наноразмерных наполнителей негативно влияет на относительное удлинение плёнок (рис. 2), однако способно увеличить прочность плёнок, что

оказалось актуально при добавлении суперконцентрата УНТ(1) с массовой долей углеродных нанотрубок в растворе полиамидокислоты 0,075% (Наномодификатор-1) и при добавлении суперконцентрата УНТ(2) с массовой долей углеродных нанотрубок в растворе полиамидокислоты 0,15% (Наномодификатор-2).

Исследование изменений в структуре, которые протекают в полиимидных материалах при модификации, были исследованы при помощи методов ИК-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Влияние модификаторов на кинетику имидизации оценивалось методом ИК-спектроскопии с использованием соотношения (1).



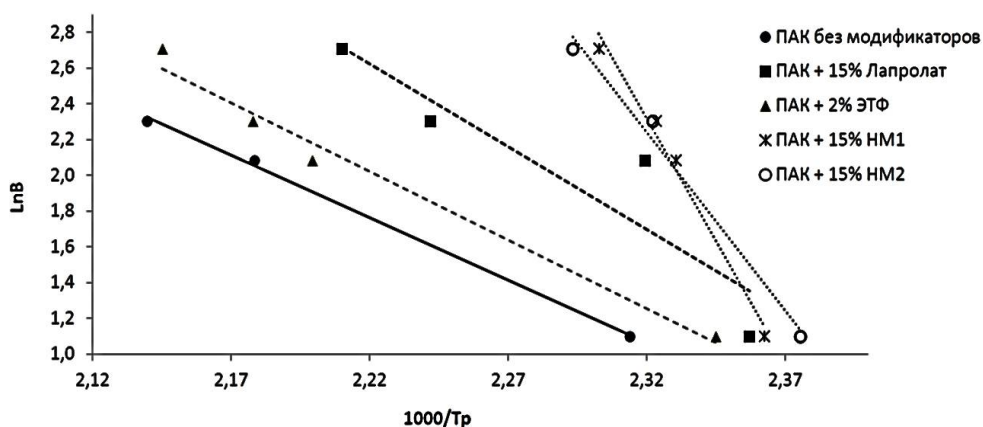
**Рисунок 3 -** Зависимость степени имидизации плёнок от времени при 250°C.

Начальная степень имидизации плёнки с эпоксирифенольной смолой (2% масс.) после

удаления растворителя при 100°C составляет 72% против 42% у плёнки без модификаторов. По-видимому, это связано с тем, что эпоксирифенольная смола проявляет себя как агент для химической имидизации полиамидокислоты, адсорбируя имидизационную воду. Однако скорость имидизации для плёнки с ЭТФ заметно ниже, чем плёнки без модификаторов, что, по-видимому, связано с низким содержанием модификатора и его быстрым насыщением имидизационной водой и уменьшением подвижности макромолекул полиамидокислоты. Скорость имидизации плёнки с олигоэфирциклокарбонатом имеет наименьшее значение, что, возможно, связано с выделением этим модификатором воды в процессе нагрева. Стоит отметить, что начальная степень имидизации плёнки с олигоэфирциклокарбонатом не отличается от начальной степени имидизации плёнки без модификаторов и составляет 41-42%. Степень имидизации >95% для плёнки без модификаторов достигается через 5 минут после прогрева при температуре 250°C, а для плёнок с модификаторами степень имидизации >95% достигается через 10 минут после прогрева при той же температуре,

что показывает ингибирующий эффект добавок на процесс имидизации полиамидокислоты.

Оценить влияние модификаторов можно, сравнив энергии активации реакции имидизации ненаполненной полиамидокислоты и полиамидокислоты с активным разбавителем и с наполнителями. Энергию активации перехода полиамидокислоты в полиимид можно рассчитать по сдвигу пиков ДСК, полученных при разных скоростях сканирования (3, 8, 10 и 15 °С/мин). Энергию активации можно получить с помощью графика  $\ln\beta=f(1000/T_p)$ , где  $T_p$  - это температура экзотермического пика, соответствующего реакции имидизации, а  $\beta$  - скорость сканирования.



**Рисунок 4 -**  
Смещение пиков ДСК реакции имидизации при разных скоростях нагрева.

Введение в качестве модификаторов Лапролата 301г и ЭТФ незначительно увеличивает значение энергии активации имидизации полиамидокислоты. Введение модификаторов с наноразмерными частицами значительно увеличивает энергию активации.

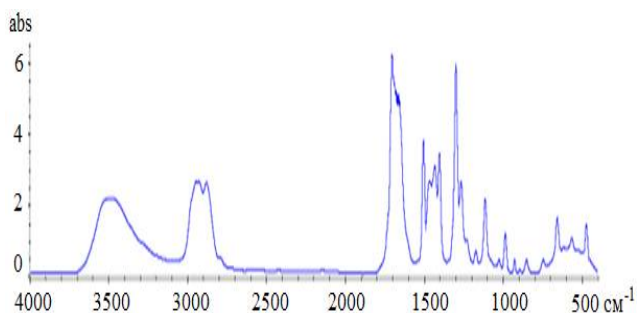
Состав	Энергия активации, кДж/моль
ПАК	59
ПАК + 15% Лапролат	64
ПАК + 2% ЭТФ	77
ПАК + 15% НМ1	227
ПАК + 15% НМ2	163

**Таблица 4 -** Энергии активации реакции имидизации, рассчитанные методом ДСК.

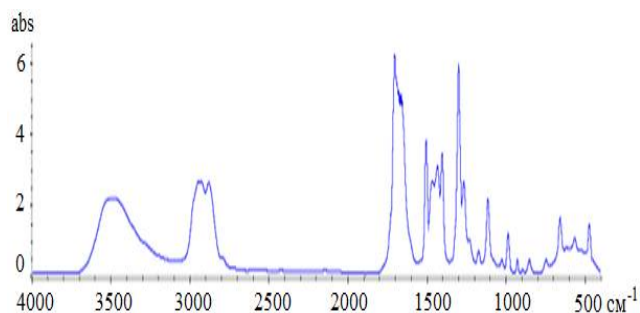
Такие изменения можно объяснить специфическим взаимодействием молекул

полиамидокислоты и функциональных групп модификаторов на стадии смешения. Самым сильным ингибирующим эффектом обладает Наномодификатор-1, содержащий углеродные нанотрубки с большей, чем Наномодификатор-2, удельной поверхностью.

Для оценки механизма модифицирования Лапролатом полиамидокислоты был использован метод ИК-спектроскопии. Был сняты спектры плёнки ПИ без модификаторов, с Лапролатом 301г (15% масс.) и спектр самого Лапролата.



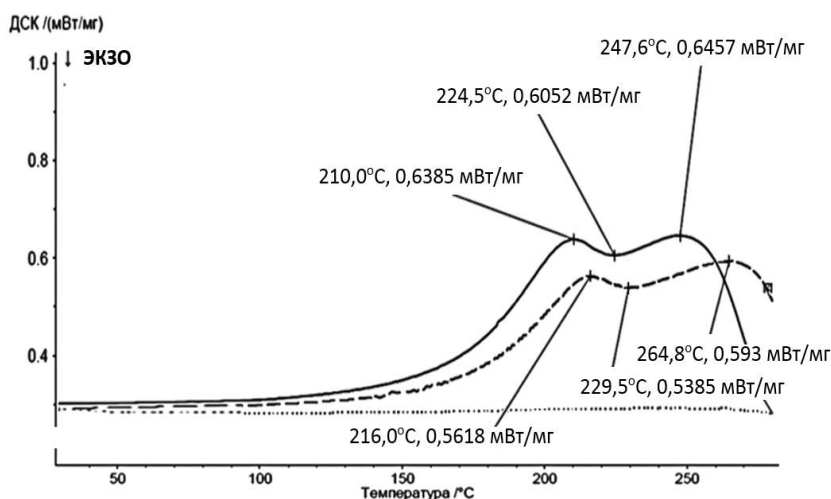
**Рисунок 5** - ИК-спектр плёнки ПИ, полученный экспериментально



**Рисунок 6** - ИК-спектр плёнки ПИ, полученный математически

При помощи программного обеспечения IRSolution из спектра модифицированной плёнки был вычтен спектр олигоэфирциклокарбоната. Было использовано соотношение: [Результирующий спектр] = [Исходный спектр] - [Вычитаемый спектр] x [F], где [F] – доля вычитаемого спектра в исходном спектре. В данном случае  $F = 0,15$ . Полученный математически спектр (рис. 6) был сравнен со спектром плёнки ПИ без модификаторов (рис. 5). Спектр, полученный экспериментально, и спектр, полученный математически, совпадают. Это свидетельствует об отсутствии химических реакций (сшивка, прививка модификатора к молекуле ПИ) в процессе имидизации. Очевидно, что происходят изменения на надмолекулярном уровне в молекуле ПИ, что и отражается на изменении физико-механических свойств полученных плёнок.

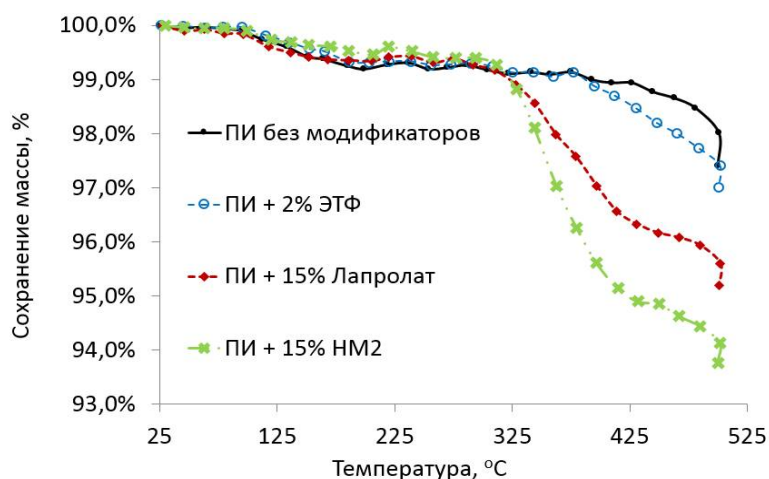
Поведение самих модификаторов при имидизации оценивалось методами ИК-спектроскопии и дифференциально-сканирующей калориметрии.



**Рисунок 7** - ДСК-термограмма модификаторов (скорость сканирования 8°C/мин). Сплошная линия – Наномодификатор-2, штриховая линия – Лапролат 301г, пунктирная линия – ЭТФ.

Термостойкая эпоксидная смола марки ЭТФ не претерпевает фазовых переходов (плавление, кристаллизация) и химических реакций (сшивка, деструкция). При таком же температурном режиме на термограмме Лапролата и Наномодификатора-2 наблюдаются различные пики. Как показывает метод ИК-спектроскопии, это связано с частичным разрывом цикла в молекуле олигоэфирциклокарбоната

Оценить теплостойкость полиимидов можно при помощи метода термогравиметрического анализа (ТГА). Образцы полиимидных плёнок испытывались на изменение массы при температурах от 25 до 500°C (динамический режим, скорость нагрева – 10°C/мин) в атмосфере азота. Полученные данные по исходной и модифицированным плёнкам представлены на рис. 8. Вплоть до температуры 325°C свойства плёнок мало отличаются друг от друга: наблюдается незначительное понижение массы материала на 0,5%, которое начинается с температуры примерно 125°C и обусловлено, очевидно, испарением остатков диметилформамида. При температурах выше 330°C наблюдается значительное снижение массы плёнок, модифицированных Лапролатом и Наномодификатором-2, который тоже содержит Лапролат. Такое понижение массы связано с деструкцией модификатора и улетучиванием продуктов разложения из плёнок.



**Рисунок 8** - Оценка относительной потери массы образцами при термогравиметрическом анализе. Скорость нагрева - 10°C/мин

Заметная деструкция плёнок, модифицированных эпокситрифенольной смолой, начинается с температуры 400°C. Значительное снижение массы плёнки без модификатора начинается с температуры 500°C, что обусловлено разложением полимера.

Ускоренное световое старение (УСС) проводили в климатической камере «Solarmaster 1500», обеспечивающей имитацию воздействия солнечного излучения в течение необходимого времени в требуемых параметрах и контролируемых пределах

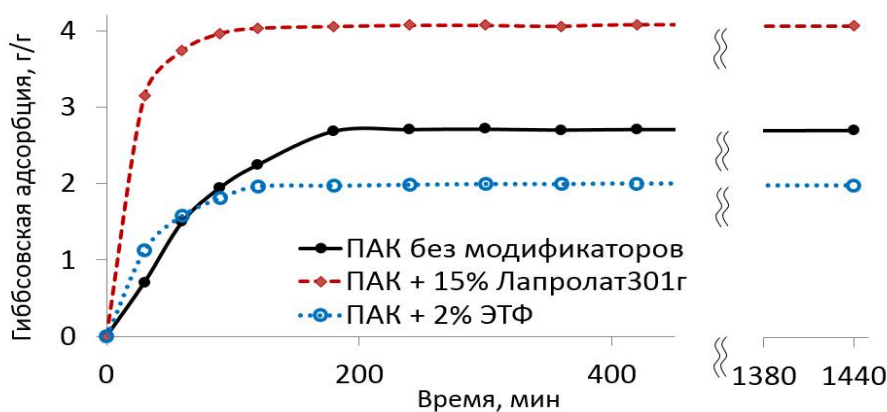
в соответствии с ГОСТ 9.708-81 и по методике ОАО «МИПП - НПО «Пластик». В качестве источника УФ радиации в приборе используется ксеноновая лампа с плотностью потока энергии ультрафиолетового излучения  $300 \text{ Вт/м}^2$ , время экспозиции 2 года условного светового старения (УСС) - 192 часов, суммарная доза энергии составляла  $4 \times 10^8 \text{ Дж/м}^2$ . Стабильность физико-механических свойств пленок до условного светового старения и после представлены в табл. 5.

**Таблица 5** - Изменение свойств плёнок после 2 условных лет старения.

Модификатор ПИ	Прочность до УСС, МПа	Прочность после УСС, МПа	Относительное удлинение до УСС, МПа	Относительное удлинение после УСС, МПа
без модификатора	57	57	9	9
15% Лапролат 301г	28	27	18	17
15% Наномодификатор2	77	76	12	13
2% ЭТФ	82	84	11	11

В пятой главе приведено описание исследований закономерностей создания материалов на основе промышленно выпускаемого полиарамидного волокна саржевого переплетения марки «Руслан». Использованию полиарамидных волокон в качестве армирующего агента посвящено немало работ, а заявленная ткань имеет сходное со связующими химическое строение, высокие прочностные показатели, низкий удельный вес, что и послужило критериями выбора данной ткани в качестве исходного компонента разрабатываемого материала. Важнейшим фактором, определяющим прочность и механизм разрушения волокнистого композиционного материала, является адгезионная прочность, а адсорбция и смачивание являются важнейшими процессами, определяющими возникновение прочной связи на межфазной границе.

Изменение гиббсовской адсорбции во времени определяли на фотоэлектрическом концентрационном колориметре КФК-2МП. Для всех исследуемых систем  $\Gamma > 0$  (рис. 9), что говорит о концентрировании вещества в поверхностном слое и проявлении поверхностно-активных свойств связующим. При этом введение Лапролата и увеличивает значение, и приводит к уменьшению времени достижения равновесного значения гиббсовской адсорбции, что свидетельствует о проявлении данным модификатором поверхностно-активных свойств.



**Рисунок 9** - Изотермы Гиббсовской адсорбции для связующих.

Для определения удельной свободной поверхностной энергии плёнок полиамидокислоты и полиимида был использован двухжидкостной метод. Для нахождения полярной и дисперсионной составляющих поверхностного натяжения разработанных плёнок были определены углы смачивания этиленгликоля и воды на поверхностях этих плёнок.

**Таблица 6** - Поверхностное натяжение  $\gamma_{LV}$ , ее дисперсионная  $\gamma^d_{LV}$  и полярная  $\gamma^p_{LV}$  составляющие (мДж/м<sup>2</sup>) разработанных плёнок.

Модификатор	До имидизации			После имидизации		
	$\gamma^d_{sv}$	$\gamma^p_{sv}$	$\gamma_{sv}$	$\gamma^d_{sv}$	$\gamma^p_{sv}$	$\gamma_{sv}$
без модификатора	23,9	17,9	41,8	28,8	11,0	39,7
15% Лапролат 301	17,0	28,0	45,0	14,7	29,5	44,2
15% Наномодификатор2	25,1	18,6	43,6	25,7	11,6	37,3
2% ЭТФ	15,3	27,9	43,2	30,1	7,7	37,8

Имидизация плёнки без модификаторов приводит к увеличению дисперсионной составляющей поверхностного натяжения (табл. 6), но к уменьшению полярной. Такой же эффект наблюдается при введении Наномодификатора-2 и эпокситрифенольной смолы. Введение же Лапролата приводит к обратному эффекту при имидизации плёнки: уменьшение дисперсионной составляющей и увеличению полярной. В случае полярного полиарамидного волокна основной вклад вносит полярная компонента удельной свободной поверхностной энергии связующего. При ее максимальном увеличении возможна полная реализация прочности волокна. Одним из критериев выбора модификатора может быть величина полярной составляющей поверхностного натяжения.

На конечном этапе работы была произведена оценка физико-механических свойств пропитанных тканей. Образцы композиционных материалов испытывались по ГОСТ 3813-72 (размеры образцов 50x200 мм, скорость растяжения – 50 мм/мин) на

относительное удлинение при разрыве и прочность при растяжении. Полученные данные представлены в табл. 8. Массовая доля полиимида в композиционном материале составляла 19-20%.

**Таблица 8** - Физико-механические свойства композиционных материалов

материал	разрывная нагрузка по основе, Н	относительное удлинение по основе, %
Ткань 86-294-05ВО (Руслан)	3090	15%
Ткань + ПИ без модификаторов	5687	7%
Ткань + ПИ + Лапролат 301г	4580	10%
Ткань + ПИ + Суперконцентрат	5364	8%
Ткань + ПИ + ЭТФ	5926	7%

Пропитка полиарамидной ткани разработанными связующими увеличивает прочность при растяжении по основе, но уменьшает по утку ткани. Наибольшую прочность при этом удалось достичь при введении в состав полиимида термостойкой эпоксидной смолы ЭТФ, что связано с высокими прочностными свойствами плёночного связующего.

Оценить влияние радиации на физико-механические свойства композиционного материала можно, сравнив свойства материала до облучения со свойствами материала после воздействия радиации. Были испытаны образцы полиарамидной ткани без пропитки, а также композиционные материалы на основе немодифицированного полиамидокислоты и полиамидокислоты с ЭТФ (2% масс.). При поглощении дозы 10 000 Мрад наблюдается падение прочности непропитанной ткани по основе на 27% (с 3090 Н до 2565 Н для образца ткани размером 25x200 мм). Изменения же прочности по основе композиционных материалов на основе немодифицированного полиимида и полиимида с эпокситрифенольной смолой не наблюдается (прочности после облучения радиацией дозой 10 000 Мрад равны соответственно 5710 и 5905 Н). Таким образом можно заключить, что полиимидное связующее способно обеспечить стойкость к радиации всего композиционного материала в целом.

### **Выводы**

- Разработан композиционный материал на основе термопластичного полиимида и полиарамидной ткани. Проведены предварительные испытания. Получено заключение о перспективах использования композиционного материала на основе термопластичного полиимида и полиарамидной ткани от ОАО «Долгопрудненское



конструкторское бюро автоматики» в элементах конструкций воздухоплавательной техники.

- Определен оптимальный температурно-временной режим имидизации, при котором достигаются лучшие физико-механические свойства полиимидных плёнок. По данным ИК-спектроскопии максимальная степень циклизации достигается после прогрева полиамидокислоты при 250°C в течение 15 минут;

- Изучено влияние модификаторов на свойства полиимидных плёнок. Установлено, что введение 2% эпокситрифенольной смолы приводит к увеличению показателя прочности при растяжении, а введение 15% олигоэфирциклокарбоната марки «Лапролат 301Г» приводит к увеличению относительного удлинения.

- Разработан способ введения углеродных нанотрубок для модификации полиамидокислоты и определены оптимальные составы модифицированных наночастицами полиимидных материалов;

- Исследованы деформационно-прочностные свойства модифицированных наночастицами полиимидных материалов. Установлено, что введение 0,075% углеродных нанотрубок с удельной поверхностью 871 м<sup>2</sup>/г увеличивает прочность при растяжении на 42%, а введение 0,15% углеродных нанотрубок с удельной поверхностью 391 м<sup>2</sup>/г увеличивает прочность при растяжении на 25%;

- Определены термодинамические характеристики процессов имидизации методами ДСК и ИК-спектроскопии. Установлено, что введение в состав полиамидокислоты модификаторов Лапролат 301Г и эпокситрифенольной смолы не влияет на энергию активации реакции имидизации, а введение углеродных нанотрубок увеличивает значение энергии активации, что влияет на устойчивость полученной системы. Все описанные модификаторы снижают температуру реакции имидизации полиамидокислоты;

- Изучены основные закономерности межфазного взаимодействия между полиимидным связующим и армирующим компонентом на основе полиарамидной ткани. Исследовано влияние различных модификаторов полиимидного связующего на характеристики межфазного взаимодействия их с полиаримидной тканью;

- Показана целесообразность введения в состав полиамидокислоты модификатора олигоэфирциклокарбоната марки Лапролат для химической адсорбции модификатора и возникновения промежуточного слоя между волокном и связующим.

При этом наблюдается рост адгезионной прочности (с 0,28 до 0,33 Н/текс) «волоконно-связующее», а увеличение поверхностного натяжения модифицированной плёнки (с 39,7 до 44,2 мДж/м<sup>2</sup>);

- Изучены физико-механические свойства полиарамидных тканей пропитанных различным полиимидным связующим. Показано, что введение в состав полиамидокислоты модификатора эпокситрифенольной смолы 2% масс. позволяет увеличить разрывную нагрузку ткани с 5687 Н (для ткани, пропитанной связующим без модификаторов) до 5926 Н.

**По материалам диссертации опубликованы следующие работы:**

1. В. С. Осипчик, Н. М. Чалая, Д. В. Крамарев, В. Г. Азаров, Композиционные материалы на основе полиимидов // Успехи в химии и химической технологии. Т. XXIX. 2016. № 10(169). с. 35-37.

2. Крамарев Д.В., Азаров В.Г., Осипчик В.С., Чалая Н.М., Березина А.Б. Изучение процессов имидизации и модификации полиимидных материалов для многослойных конструкций // Пластические массы. 2016, №9-10, с.7-10

3. Крамарев Д.В., Осипчик В.С., Чалая Н.М., Березина А.Б., Колесников А.В. Изучение закономерностей модифицирования полиимидных материалов, применяемых в многослойных конструкциях космических аппаратов // Пластические массы. 2017, №5-6, С.41-45.

4. Крамарев Д.В., Осипчик В.С., Чалая Н.М., Березина А.Б., Колесников А.В. Изучение межфазных явлений на границе волокно-связующее в имидоорганопластиках // Пластические массы. 2017, №7-8, С.3-6.

5. Крамарев Д.В., Иваненко Т.А., Левакова Н.М., Немчинов А.И. Изучение закономерностей модифицирования полиимидных материалов, применяемых в многослойных конструкциях космических аппаратов // Сборник Международной конференции "Решетневские чтения" г.Красноярск, 2017, Т.1, С.619-621