

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Крамарев Дмитрий Владимирович

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

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор
В.С. Осипчик

Москва – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1. Надувные космические модули.....	12
1.2. Факторы космического пространства.....	18
1.3. Разработка материалов для надувных космических модулей.....	23
1.4. Свойства полиимидов.....	28
1.5. Процессы имидизации.....	34
1.6. Модификация полиимидов.....	39
1.7. Композиционные материалы на основе полиимидов.....	44
1.8. Применение полиимидов.....	47
1.9. Выводы из литературного обзора.....	51
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	52
2.1. Объекты исследования.....	52
2.2. Методы исследования.....	59
ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ИМИДИЗАЦИИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ.....	69
3.1. Изучение температурного режима имидизации.....	69
3.2. Изучение кинетики имидизации.....	72
3.3. Выводы по главе 3.....	79
ГЛАВА 4. МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЁНОК.....	80
4.1. Исследование прочностных характеристик модифицированных плёнок	80
4.2. Изучение механизмов модифицирования полиимидов.....	87
4.3. Эксплуатационные характеристики плёнок из полиимида.....	99
4.4. Выводы по главе 4.....	102

ГЛАВА 5. СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ.....	104
5.1. Изучение межфазных явлений на границе волокно-связующее.....	104
5.2. Физико-механические свойства композиционных материалов.....	114
5.3. Выводы по главе 5.....	116
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	118
СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	119
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	120
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	138

ВВЕДЕНИЕ

АКТУАЛЬНОСТЬ

Современные достижения в химии, химической технологии и физике полимерных композиционных материалов открывают неограниченные возможности для их широкого применения в различных сферах науки и технологии. 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.

Разработанные ранее материалы для надувных космических модулей позволяют решать лишь конкретные задачи, но не отражают комплексную проблему создания космической надувной конструкции в целом. Это связано с тем, что в литературе имеется недостаточно данных по технологии их изготовления, по составу композиционных материалов и их переработке, и поведению в условиях космического пространства. Все это требует нового комплексного подхода для решения проблем космического полимерного материаловедения, который включает в себя необходимость создания технологии производства многослойных комбинированных полимерных материалов для надувных конструкций космического применения. Должны быть решены задачи разработки полимерных связующих нового поколения, композиционных материалов на их основе, методов управления свойствами таких материалов, создания технологии их получения и выдачи рекомендаций по применению в надувных космических конструкциях.

В качестве основы таких материалов могут быть использованы полиимиды - гетероцепные полимеры, содержащие имидные циклы. 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 продолжают, хотя не так интенсивно, как в 60-е – 80-е годы XX столетия. Это связано, в том числе с ограниченным набором исходных мономеров: ангидридов кислот и диаминов. Поэтому актуальной задачей является исследование возможностей улучшения свойств полиимидов путём их модифицирования. В настоящей работе представлены результаты исследования свойств полиимидных плёночных и композиционных материалов для многослойных конструкций, эксплуатируемых в условиях космоса.

СТЕПЕНЬ РАЗРАБОТАННОСТИ ТЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Теоретические и экспериментальные исследования процессов создания композиционных материалов на основе полиимидов детально разработаны в трудах В.Е. Юдина, В.М. Светличного, Ю.А. Михайлина. Однако в литературе сравнительно мало встречается информации о создании многослойных тканеплёночных материалов на основе полиимидов, эксплуатируемых в жестких условиях ближнего и дальнего космоса.

ЦЕЛЬ И ЗАДАЧА РАБОТЫ

Создание полиимидных композиций с высокой температурой эксплуатации и технологичностью является важнейшей задачей в химии полимеров. Целью данной 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 имеет 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 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 эпокситрифенольной 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.

- Разработаны радиационностойкие композиционные материалы на базе полиимидного связующего и полиарамидной ткани, характеризующиеся низким удельным весом и высокими прочностными характеристиками.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ

Теоретическая значимость: В результате исследований была показана возможность направленного регулирования комплекса свойств полиимидных плёнок на основе диангидрида 3,3',4,4' - 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.

Практическая значимость: Созданы опытные образцы тканеплёночных материалов на основе модифицированных плёнок с улучшенными прочностными свойствами для применения их в конструкциях воздухоплавательных аппаратов. Проведенные испытания показали, что разработанные плёнки также могут быть рекомендованы для использования в электротехнических изделиях в качестве теплостойких изоляторов.

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

МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе были изучены плёночные и композиционные материалы на основе полиимида, получаемого термической дегидратацией из полиамидокислоты,

синтезируемой из диангида 3,3',4,4' - дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (ДФО) и диаминдифенилового эфира резорцина (Диамин Р) в растворе диметилформаида (ДМФА) с массовой долей форполимера ~15%. В качестве модифицирующих добавок применяли термоустойчивые эпоксидные смолы ЭТФ и Элад ТТ-27, моноглицидиловый эфир 2-этилгексанола (Лапроксид 301г), триглицидиловый эфир полиоксипропилентриола (Лапроксид 703), олигоциклокарбонат марки Лапролат 301г, полиуретановое связующее АДВ-65, углеродные нанотрубки. В качестве тканной основы композиционных материалов была использована ткань из волокна «Руслан».

Кинетика имидизации была изучена методом ИК-спектроскопии на приборе Shimadzu IRAffinity-1, термодинамика процесса изучалась методом дифференциально-сканирующей калориметрии на приборе Netzsch DSC 214 Polyma. Определение углов смачивания определяли при помощи снимков, полученных фотокамерой Lumenera INFINITY 1-1 М и при помощи программы Photoshop. Определение поверхностного натяжения разработанных связующих определяли методом Вильгельми при помощи аналитических весов фирмы Mettler Toledo. Объемное электрическое сопротивление плёнок определяли при помощи прибора Тераметр Е6-13А. Термогравиметрический анализ плёнок осуществляли на дериватографе q-1500d. Для определения стойкости к ультрафиолету использовали климатическую камеру «Solarmaster 1500» (в качестве источника УФ радиации в приборе используется ксеноновая лампа с плотностью потока энергии ультрафиолетового излучения 300 Вт/м²), стойкость к радиации - на установке УР-6 (источник излучения- радиоизотоп кобаль-60). Прочность при растяжении плёнок определяли на разрывной машине FP – 100 (максимальное усилие датчика 400 Н), композиционных материалов – на разрывной машине FP-500. Изменение Гиббсовской адсорбции во времени определяли при помощи спектрофотометра КФК-2МП. Создание суперконцентратов углеродных нанотрубок производили ультразвуковым диспергатором МОД МЭФ-91.

НАПРАВЛЕНИЯ РАБОТЫ

- Изучение влияния различных модификаторов на температуру и кинетику имидизации полиамидокислоты, изучение взаимосвязи между режимом имидизации и прочностными свойствами плёнки из полиимида. Разработка оптимальных составов и исследование комплекса свойств плёночных материалов на основе полиимида;

- Изучение влияния модификаторов на структурные изменения в макромолекулах полиимидов при твердофазной реакции имидизации;

- Разработка композиционных материалов на основе разработанного связующего. Оценка влияния межфазных процессов на границе раздела между армирующим наполнителем – полиарамидной тканью – и полиимидной матрицей. Влияние этих процессов на прочность композиционных материалов.

ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ

- Результаты исследования условий термической имидизации на свойства полиимидных плёнок;

- Результаты анализа физико-механических свойств плёнок с различными модификаторами, в т.ч. наноразмерными;

- Изучение влияния различных модификаторов на температуру и кинетику имидизации;

- Результаты изучения механизма взаимодействия олигоэфирциклокарбоната и макромолекулы полимера при твердофазной термической имидизации;

- Комплексный анализ эксплуатационных характеристик разработанных композиционных материалов;

- Результаты исследований межфазных процессов между полиарамидным волокном и полиимидной матрицей.

СТЕПЕНЬ ДОСТОВЕРНОСТИ И АППРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

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

ПУБЛИКАЦИИ

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.

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ 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.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность в подготовке диссертации, написании научных статей, предоставлении лабораторного оборудования и материалов для работы весь коллектив ОАО «МИПП-НПО «Пластик» (Москва) в лице к.т.н. Чалой Натальи Михайловны, к.т.н. Иваненко Татьяны Анатольевны, к.х.н. Березиной Анны Бареевны, к.т.н. Алмаевой Людмилы Серафимовны, к.т.н. Абрамушкиной Ольги Ильиничны, к.х.н. Ларионова Виктора Михайловича, своего научного руководителя, заместителя заведующего кафедрой переработки пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева д.т.н. профессора Осипчика Владимира Семеновича, к.т.н. старшего научного сотрудника Технопарка РХТУ им. Д.И. Менделеева Колесникова Артема Владимировича.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. НАДУВНЫЕ КОСМИЧЕСКИЕ МОДУЛИ

Концепция использования гибкой или расширяемой космических систем не является новой идеей. Первыми в мире надувными искусственными структурами на орбите были надувные космические аппараты Echo (1960 г.) и Echo 2 (1964 г.). Эти космические аппараты (КА) являлись первыми пассивными спутниками связи, работающими как отражатели радиоволн. По форме они представляли собой шар диаметром 30 метров.

Спутники располагались на низкой орбите и имели массу 150 килограмм, имели собственные передатчики радиосигналов для обратной связи, а также солнечные батареи, закрепленные на оболочке спутника. Отдельного внимания требует материал, из которого была изготовлена оболочка спутника: это металлизированная двухосноориентированная ПЭТ пленка (торговая марка Mylar, DuPont) толщиной 12,7 мкм. Стоит отметить, что Mylar впервые применялся в космосе. В процессе космической миссии была впервые получена телеметрия о состоянии оболочки шара рефлектора: замерена температура ($-120\text{ }^{\circ}\text{C} + 160\text{ }^{\circ}\text{C}$), внутреннее давление до и после заполнения газом. Спутники успешно выполнили программу и проработали на орбите несколько лет.

В 1992 г. президент США издал указ о начале программы Space Exploration Initiative («SEI»), программы по освоению дальнего космоса. Первой поставленной перед учеными целью в рамках этой программы был полет на Марс. Жесткие ограничения, накладываемые средством доставки полезной нагрузки на орбиту, заставили инженеров вновь применить надувную концепцию. Основным результатом Space Exploration Initiative была программа TransHab [1]. TransHab был предназначен в качестве замены для уже существующих на Международной Космической Станции (МКС) жестких обитаемых модулей экипажа. В сложенном виде модули TransHab занимают существенно меньше места, чем жесткий модуль,

что позволяет экономить средства на запуск. В полностью заполненном состоянии модуль TransHab расширяется до 8,2 м в диаметре (по сравнению с 4,4 м диаметром модуля Columbus). TransHab была разработана как космический надувной жилой модуль. Этот многоцелевой модуль был запланирован для использования в качестве:

а) Transit Habitat (TransHab) - элемента межпланетного транспортного средства, которое перевозит людей на Марс и обратно;

б) Альтернативного жилого модуля для МКС.

В дополнение TransHab планировалось использовать как обитаемый модуль на поверхности Марса. TransHab имеет уникальную гибридную структуру, которая включает в себя надувную оболочку и центральное жесткое структурное ядро [2]. Оболочка состоит из четырех функциональных слоев: внутреннего барьера и герметизирующего слоя, структурно-устойчивого слоя, защиты от микрометеоритов и орбитального мусора, а также внешнего термозащитного слоя. Подобная конструкция обладала необходимым комплексом свойств для создания на орбите реального надувного жилого модуля. Программа TransHab была закрыта правительством США в 2000-х годах. На данный момент патенты по программе TransHab принадлежат частной компании Bigelow Aerospace. Прототип жилого модуля космической станции Genesis 1 прошел успешные испытания в открытом космосе. Запущенный в 2006 году КА до сих пор летает по орбите.



Рисунок 1.1 – Модели TransHab на испытаниях

Космический аппарат TransHab (рис. 1.1) является прорывом в развитии гибких конструкционных материалов с высокой несущей способностью. Эта гибридная структура сочетает возможность максимально плотной упаковки при транспортировке и низкую массу с преимуществами жесткой структуры, обладающей высокой несущей способностью. Внутренние несущие структуры TransHab изготовлены из высокопрочных углепластиков и имеют низкий вес. Внешняя оболочка космического аппарата составляет 50% его сухого веса. Надувная оболочка наиболее сложный элемент всего космического модуля, т.к. выполняет одновременно несколько функций:

- 1) Защита от попадания космического мусора;
- 2) Герметизация внутреннего объема жилого модуля и обеспечение постоянства условий внутри него;
- 3) Обеспечение необходимой жесткости всей конструкции;
- 4) Обеспечение термоизоляции космического модуля;
- 5) Защита от проникновения ионизирующего излучения и радиации.

Несоответствие хотя бы одному из перечисленных требований делает невозможным эксплуатацию надувного модуля в условиях космоса. Для выполнения всех вышеперечисленных требований необходимо определить методы защиты гибкой оболочки от воздействия микрометеоритов и космического мусора.

Практически любой космический аппарат получит катастрофический ущерб, если он будет поражен объектом массой более нескольких граммов [3]. Столкновения с более мелкими объектами могут привести к серьезной эрозии поверхности космического аппарата с последующими тепловыми, электрическими и оптическими изменениями его свойств. Частица массой от 10 мг способна пробить внешнюю оболочку спутника. Для защиты критически важных систем космической техники от угрозы метеоритов/орбитального мусора и сведения к минимуму ущерба от столкновений требуется установка специальных защитных экранов. В случае невозможности дополнительной установки защитных экранов необходимо учитывать возможность вывода из строя данного узла в период

эксплуатации изделия вследствие ударного воздействия метеоритов/орбитального мусора. В качестве альтернативы возможно использование так называемого "самозалечивающегося" или "самовосстанавливаемого" материала на основе полиуретана. Эластичный полимер может самостоятельно "затягиваться", находясь под воздействием ультрафиолетовых лучей, причем процесс восстановления возможен даже при воздействии внешней нагрузки до 8 МПа [4]. Однако необходимо провести комплекс испытаний, позволяющих выявить пригодность этого материала в условиях космического пространства.

Свойство залечивать дефекты материал получает благодаря своей матрице [5]. В качестве самозалечивающегося связующего рассматривается использование смолы Surlyn (сополимер этиленовой кислоты, в котором кислотная группа частично нейтрализована ионами цинка или натрия. Наличие кислоты в полимере обеспечивает полярность, а также снижает степень кристалличности. Ионная связь между полимерными цепями обеспечивает материалу уникальную прочность расплава, а также высокую степень вязкости и прозрачности). В результате сравнения панелей из композитов на основе Surlyn и волокон Kevlar с классическим барьером из алюминия композитные панели не только подтвердили способность залечивать дефекты, образованные при ударе, но и показали высокие энергопоглощающие свойства, которые оказались не хуже алюминия. Процесс восстановления основан на регенерации ранее разрушенных химических связей в термореактивной матрице. В качестве альтернативной полимерной основы такого материала предлагаются полиоксипропиленгликоли, синтезированные на DMC-катализаторах. Высокая функциональность таких полиэфиров делает возможным синтез полиуретановых эластомеров со значительно более высокими молекулярными массами и новым уровнем физико-механических характеристик. Выявлено, что максимальные прочностные характеристики имеют полиуретановые эластомеры на основе DMC-полиэфира с молекулярной массой 4000. Так для полиуретановых эластомеров на основе DMC-полиэфиров прочность на разрыв выше на 33 и 53 %, при этом относительное удлинение при разрыве ниже

на 17 и 9,5 % (для эластомеров на основе толуилендиизоцианата и изофорондиизоцианата соответственно).

Оболочка модуля имеет многослойную конструкцию с отнесенными преградами. Гибкая структура представляет собой несколько последовательно расположенных двухслойных барьеров. Из-за требований к гибкости она выполнена без использования традиционного для защитных барьеров алюминия. Внешний отнесенный барьер представляет собой многослойную структуру из керамических волокон Nextel (торговое название алюмооксидного волокна, выпускаемого на промышленной основе компанией 3M Company). В качестве связующего используется смола Surlyn компании DuPont. При этом подобные барьеры обладают способностью к самозалечиванию и ни в чем не уступают алюминиевым аналогам в энергопоглощении при ударе. В качестве внутренних барьеров используются пакеты из нескольких слоев ткани Kevlar. Промежутки между барьерами заполнены каучуковой пеной с открытыми порами [6].

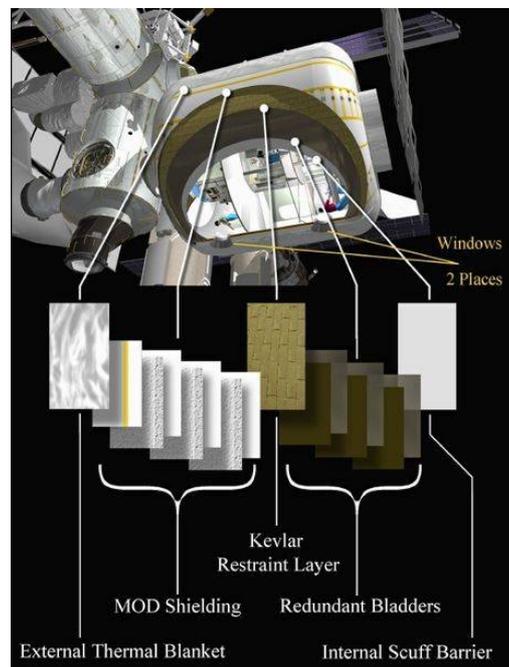


Рисунок 1.2 - Принципиальное устройство гибкой оболочки модуля TransHab

Последовательность расположения защитных барьеров наиболее полно реализует схема, представленная на рис. 1.2. Простейшая конструкция имеет 3 барьера, соответствующие точкам на рисунке. Внешний барьер представляет собой многослойную структуру из 10 алюминизированных ПЭТ пленок марки Mylar, 10 ПЭТ сеток Dacron (ткань на основе полиэтилентерефталата, DuPont) и внешних слоев из полиимидных пленок Kapton (DuPont). Внешний барьер, выполненный из материала, воспринимающего первичный удар, подвергается наиболее сильным энергетическим нагрузкам. Ударное тело при взаимодействии с преградой превращается в сильно разогретое трехфазное облако осколков. В силу специфики возникающих в зоне удара нагрузок для подобных материалов особое значение имеет энтальпия разрушения и полнота разрушения материала при ударе. Материал внешнего барьера не должен вызывать вторичных осколков. Продукты деструкции материала барьера не должны вступать в экзотермические реакции с продуктами разрушения космического тела.

Средний слой взаимодействует с двухфазным облаком, в котором отсутствуют газообразные продукты, но могут присутствовать жидкие. Облако осколков после контакта с внешним барьером все еще обладает высокой энергией, поэтому материал испытывает комплекс термического и ударного воздействия. В связи с этим он должен обладать как высокими энергопоглощающими характеристиками, так и иметь высокую энтальпию разрушения. Внутренний слой из ткани Kevlar призван защитить от низкоскоростных тяжелых твердых осколков, которые могут остаться после контакта космического тела с внешней преградой. Материал внутреннего барьера должен иметь высокую стойкость к кинетическому удару. Он задерживает осколок за счет образования поверхности разрушения. Поэтому для таких барьеров традиционно используют хорошо проверенные энергопоглощающие материалы на основе волокон Kevlar. Подобная защитная структура способна выдержать необходимые тесты, хотя и с частичным разрушением внутренней стенки, без пенетрации.

Полная защитная структура модуля TransHab имеет от 3 до 4 пленочных барьеров, от 3 до 8 двухслойных преград, и внутреннего защитного слоя из тканевого пакета на основе волокон Kevlar. Подобная защитная структура очень надежна, так как имеет многократное дублирование. И даже превосходит по защитным свойствам экраны МКС [7].

1.2. ФАКТОРЫ КОСМИЧЕСКОГО ПРОСТРАНСТВА

При разработке космических аппаратов требуются новые материалы, которые должны выдерживать как одновременно, так и периодически сложный набор агрессивных факторов. Весь спектр воздействий на конструкции и элементы оказывает существенное влияние на их глубинные структурные свойства и, как следствие, на надежность и долговечность космических средств различного назначения.

Важнейшую роль в обеспечении длительной безотказной работы КА играет стойкость материалов и элементов бортового оборудования к воздействию окружающей космической среды. Согласно оценкам [8], более половины отказов и сбоев в работе бортовой аппаратуры КА обусловлено неблагоприятным воздействием факторов космического пространства. На КА в полете воздействует обширный комплекс физико-химических и механических факторов (табл. 1.1), основными из которых являются: широкий диапазон температуры эксплуатации, сверхвысокий вакуум, различные виды излучения (излучение Солнца, космические лучи, высокоэнергетические протоны и электроны), бомбардировка атомарными и молекулярными частицами, воздействие метеоритного дождя [9].

Таблица 1.1.

Факторы космического пространства

Разрушающий фактор	Параметр	Значение
Сверхвысокий вакуум		$10^{-6} - 10^{-10}$ Па
Солнечное рентгеновское излучение	длина волны	1 – 10 нм
Вакуумное УФ излучение	энергия	6-125 эВ
Галактические космические лучи	плотность потока	1 - 5 $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$
Поглощенная доза	мощность	0,01-2 Гр/сутки
Термическое циклирование		80-400К
Плотность атомарного кислорода (на высоте 300км)		10^9 см^3
Поток атомарного кислорода (на высоте 300км и скорости аппарата 7,8 км/с)		$10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$

Помимо этого материал, из которого изготовлен КА, должен обладать газо- и паронепроницаемостью, быть устойчивым к попаданию на него космического мусора, обладать высокими прочностными характеристиками, быть стойким по отношению к внешней атмосфере космического аппарата, в состав которой входят выделяющиеся из материалов газы, продукты выхлопа двигателей, твердые частицы, отрывающиеся от поверхности аппарата, газы и твердые частицы, попадающие в космическое пространство из внутренних отсеков аппарата за счет утечек и при шлюзовании.

С точки зрения повреждающего воздействия солнечного излучения на материалы особый интерес представляет УФ-излучение с длинами волн короче 200 нм – вакуумное ультрафиолетовое излучение, энергия квантов которого (более 6 эВ) достаточна для разрыва молекулярных связей в материалах, например, полимерных.

Анализ статистики и условий возникновения аномалий в работе бортового оборудования КА показал, что в ряде случаев отказы и сбои обусловлены воздействием космической радиации на материалы и элементы оборудования [10].

Радиационные условия в околоземном космическом пространстве определяются в основном потоками частиц естественных радиационных поясов

Земли, частицами солнечных космических лучей и частицами галактических космических лучей [11, 12, 13].

Радиационные эффекты зависят от величины полной поглощенной дозы космической радиации и от мощности поглощенной дозы. Существуют эффекты, вызываемые воздействием одиночных заряженных частиц.

Радиационная стойкость оценивается по изменению физико-механических свойств материалов КА после поглощения определенной дозы облучения (энергия ионизирующего излучения, поглощаемой в 1 грамме вещества, измеряется в Грех. Согласно [14] объект в космическом пространстве может получить годовую дозу облучения до 10^{11} Гр (при бомбардировке электронами и протонами на внешнем радиационном поясе).

Радиационные воздействия на КА обусловлены электронами и ионами с энергией выше $\sim 10^5$ – 10^6 эВ, способными проникать в материалы на глубину более нескольких десятков микрон, вызывая в объеме вещества ионизацию атомов, формирование локальных электрических зарядов, образование дефектов, ядерные превращения и др. Условно основные виды радиационных превращений в твердых телах можно разделить на три категории: ионизационные эффекты, эффекты переноса заряда и эффекты смещения [15].

Наиболее чувствительны к воздействию космической радиации полупроводниковые и оптические материалы, в меньшей степени – полимерные материалы, самую высокую стойкость к воздействию радиации имеют металлы. Радиационные эффекты – это любые изменения структуры, свойств, состояния вещества или материала, вызванные действием излучения. Такие превращения носят обратимый и необратимый характер.

В работе [16] авторами перечисляются факторы космической среды и устанавливаются причины разрушения полиимидных пленок в условиях космического пространства. На орбите возникает очень большой перепад температур, который способствует накоплению напряжений в полимерном материале, которые приводят к появлению трещин и скорейшему разрушению

полимерного материала. Высокоинтенсивное ультрафиолетовое облучение и другие типы радиации, такие как протоны, электроны и рентгеновское излучение могут изменить структуру полимерных материалов посредством разложения и перестройки полимерных цепей, уменьшая их деформационность. Микрометеориты и космический мусор разрушают полимерный материал. Образующиеся дефекты могут повлечь полное его разрушение. На околоземной орбите атомарный кислород является основным компонентом атмосферы, то есть это главная угроза для механических свойств полимерных материалов. Полимерные материалы сталкиваются с атомарным кислородом со скоростью, с которой движется космический аппарат, т.е. примерно 8 км/с. При таких условиях достигается энергия столкновения атомарного кислорода с космическим модулем величиной порядка 5эВ, которой достаточно для разрушения полимерных цепей и окислительной деструкции полимера. Большинство продуктов окисления полимеров являются газами. Следовательно, полимерная поверхность по существу разрушается атомарным кислородом: полимер теряет свою массу и приобретает грубую текстуру. Полимерные пленки утончаются под воздействием атомарного кислорода, то есть пленки начинают выдерживать меньшую нагрузку. К тому же, нарушенная текстура может привести к образованию трещин и разрывов в тонких пленках. Понимание влияния космических факторов на физико-механические свойства особенно важно для полимерных тонких пленок, используемых как конструкционный материал для подвижных разворачиваемых деталей, таких как солнечные батареи и антенны. Полимерные тонкие пленки в основном используются в космической промышленности именно для этих целей и тем самым их свойства очень чувствительны к пространственным факторам окружающей среды, которые описаны выше. Ухудшение механических свойств полимерных пленок может привести деформацию общей конструкции космического аппарата, что приведет к полной потере его работоспособности [16].

Образцы пленок были экспонированы на Международной космической станции в течении 315, 865, 1403 дней. После возвращения образцов на Землю был

проведен сравнительный анализ пленок, подвергнутых воздействию факторов космического пространства, и пленок, которые были подвергнуты воздействию имитации каждого фактора космического пространства по отдельности. Образцы ПИ-пленок толщиной 125 микрон (UPI-LEX-S; UBE Industries Ltd) были предварительно растянуты и облучены потоком атомарного кислорода, ультрафиолета и электронов. Сравнительный анализ полученных данных показывает, что основной вклад в разрушение образцов полиимидных пленок принадлежит воздействию потока атомарного кислорода (скорость потока атомарного кислорода составляла 8 км/с, что соответствовало скорости движения космического корабля), в то время, как после облучения ультрафиолетом и потоком электронов образцы заметно не изменили своей толщины.

Сотруднику фирмы DuPont Х.Кэптону удалось установить зависимость потери массы полимерного образца от плотности потока атомарного кислорода [16].

$$F = \frac{\Delta m_k}{A_k \rho_k E_k} \quad (1.1)$$

где F – общий поток частиц атомарного кислорода (число атомов/см²)

Δm_k - потери массы (г)

A_k – площадь воздействия, 3,14 см²

ρ_k – плотность, 1,42 г/см³

E_k – выход эрозии, 3*10⁻²⁴ см³/атом

Имеющиеся данные по влиянию факторов космического пространства на полимерные материалы, используемые в космических модулях, свидетельствует о преобладающем влиянии космической радиации и атомарного кислорода, ускоряющих процесс деградации полимерных материалов. Для создания эффективной защиты орбитальных модулей необходимо использование многослойной оболочки, состоящей из различных полимерных материалов, каждый из которых выполняет определенные функции по защите от агрессивных факторов космического пространства.

Следует учитывать, что в лабораторных условиях практически невозможно адекватно смоделировать условия, аналогичные тем, которые воздействуют на КА в космическом пространстве.

1.3. РАЗРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НАДУВНЫХ КОСМИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ

Для обеспечения необходимого уровня надежности и безопасности толщина КНК по разным оценкам должна составлять 15-40 см [16]. Предполагается, что требуемая толщина, обеспечивающая надежную защиту, может быть получена за счет неоднократного повторения комбинированных слоев. Эта гипотеза подтверждается в частности литературными данными и проведенным патентным анализом [17, 18, 19, 20, 21]. Каждый слой несет определенную нагрузку - защиту от конкретного разрушающего фактора космического воздействия, в некоторых случаях возможно полифункциональное назначение слоя.

Для сохранения формы КНК в условиях вакуума требуется применение внешнего армирующего каркаса, представляющего собой полимерную (ПЭТ) сетку. Подобная сетка может быть изготовлена по двум технологиям. В первом случае ПЭТ-сетка производится путем биаксиальной ориентации и вытяжки ПЭТ-листа требуемой толщины, в котором предварительно вырублены отверстия. Согласно второй технологии ПЭТ-сетка образуется посредством ткачества – переплетения лент, жгутов или канатов, изготовленных из ПЭТ [22].

Внешний слой КНК служит для защиты от воздействия факторов космического пространства, а также для сдерживания высокоскоростных высокоэнергетических ударов различной интенсивности.

Средний слой предназначен для дополнительной защиты от пробоя, а также создания теплозащитного и барьерного слоя КНК.

Внутренний каркас представляет собой изолирующий слой на основе СВМПЭ и внутренний защитный каркас, изготовленный из армированных пластиков [23].

Для изготовления материалов, предназначенных для предотвращения разрушения элементов конструкции КА от удара высокой интенсивности, например, при столкновении с микрометеоритами и различным космическим мусором, используют [24]:

1) ткани на основе волокон из полиарамидов (СВМ, Русар, Kevlar) и СВМПЭ (Dyneema и Spectra) — полимерная текстильная (тканая) броня;

2) органо- и стеклотекстолиты на основе тканей из полиарамидных и стеклянных волокон и терморезистивных полимеров и олигомеров (малеинаты, акрилаты, эпоксисодержащие) — полимерная композиционная броня;

3) Композиционные материалы на основе полимер-керамических и полимер-металлических смесей и гибридных тканей — комбинированная броня.

В качестве материала мягкой брони эффективны ткани из волокон с фибриллярной структурой, которая образуется на стадии вытяжки из растворов за счёт изменения механизма ориентации [25]. Такая структура с чередованием аморфных и кристаллических участков характерна для некоторых полимеров, например, для СВМПЭ и полиарамидов. Наличие фибрилл, длина которых зависит от молекулярной массы полимера, является одним из проявлений анизотропии энергетических характеристик волокнообразующих полимеров [26]. За счёт высокой жесткости полиарамидов затрудняется межфибриллярный переход цепей, что влечет за собой продольную расщепляемость микрофибрилл с затратой энергии на преодоление межмолекулярного взаимодействия. Стойкость к воздействию высокоэнергичного удара волокнами с фибриллярной структурой обеспечивается механизмом торможения роста трещин [27]. Полиарамидная нить состоит из филаментов. При импульсном ударе для филаментов СВМ, Армос, Твагоп характерно одноэтапное разрушение, для филаментов Русар — трехэтапное, что значительно увеличивает стойкость к удару изделий на основе этих материалов [28]. КМ с застеклованным или с отвержденным связующим обладают сниженным значением стойкости к удару за счёт снижения деформируемости полимерных волокон. Однако совмещение тканевой основы и

полимерного связующего позволяет создавать материалы, используемые в качестве защитных экранов КА или как жесткие подложки полимерной защиты [29, 30]:

В качестве бронезащиты используют волокна с разным направлением армирования [31]:

- Однонаправленный наполнитель - нити, ленты, жгуты;
- Двухнаправленный наполнитель - ткани, полотна;
- Трехнаправленный наполнитель –трёхмерные ткани и комбинированные материалы;
- Хаотично армированные.

Текстильная форма, наиболее широко применяемая в энергопоглощающих материалах, это двухнаправленная ткань.

В качестве замены волокнам Kevlar можно рассмотреть различные арамидные волокна отечественного производства.

Космические надувные конструкции (КНК) изучаются и разрабатываются для построения больших, легких экономически эффективных конструкций [32]. В развернутом состоянии гибкие конструкции космических аппаратов должны противостоять механическим и тепловым нагрузкам и обладать заданным сроком эксплуатации. При этом материал оболочки должен обладать высокой гибкостью при хранении и транспортировке. Существуют как минимум два метода заполнения гермоболочки. Один из них - это использование пенообразователей, второй - наддув с использованием продуктов химических реакций или просто наддув газом. К сожалению, использование первого метода ограничено небольшими конструкциями не требующими высокой точности. Это связано с неравномерностью заполнения объема конструкции пеной. Использование термореактивных связующих в КНК накладывает ограничения на срок эксплуатации изделий. Поэтому наиболее перспективным является использование термопластичных связующих. В статьях японских ученых [33, 34] предлагается 2 типа материалов, оба легко складываются и сохраняют свои свойства при

хранении. Одним из них является трехслойная мембрана, пропитанная сшитым связующим, другим является мембрана с объемной тканью и термопластичным связующим. Наибольший интерес представляет второй тип материала. В качестве связующего в нем использованы волокна ПА, которые методом ткачества совмещены с армирующими стекловолокнами. После наполнения газом данный материал должен быть нагрет до точки плавления ПА, для получения долговечной герметичной мембраны.

Особый интерес представляют внешние материалы преград щитов Уиппла для гибкой гермооболочки. Широко распространенный материал для подобного щита MLI представлен на рис. 1.3. Он обеспечивает экранирование поверхности космического аппарата от теплового излучения и выполняет функцию первой преграды при столкновении с космическими объектами. Это гибкий материал низкой плотности. В статье европейских ученых [35] рассмотрен усиленный оксидным волокном материал вынесенной преграды. В качестве усиливающего элемента использована ткань из кварцевых волокон Beta cloth (рис 1.4).

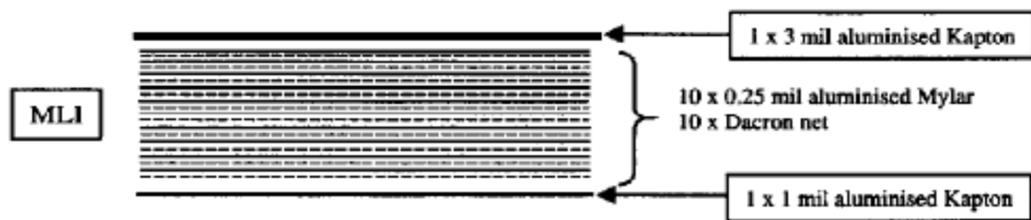


Рисунок 1.3 - Защитная структура MLI (Multi-layer insulation)

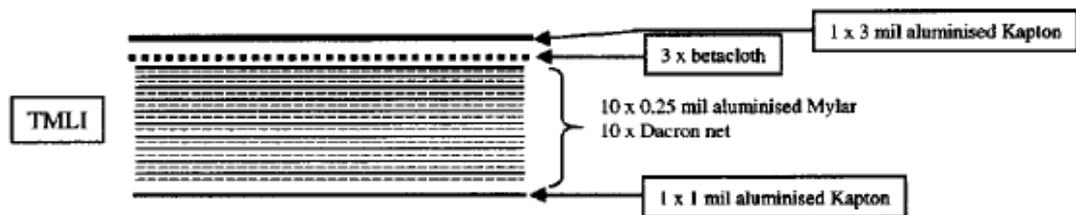


Рисунок 1.4 - Модифицированная защитная структура TMLI (Toughened Multi-layer insulation)

В последнее время появились статьи об использовании дилатантных систем в гибких защитных экранах КА. Оно основано на резком увеличении вязкости при сдвиговой деформации. Так в работе [36] рассмотрено влияние матрицы на основе

дисперсии оксида кремния в полиэтиленгликоле, на энергопоглощающие свойства гибкой композитной структуры армированной волокнами Kevlar. В результате образцы с дилатантным связующим показали высокую способность к диссипации энергии и обладали более высокими защитными характеристиками, чем исходная структура.

Защита спутников и других КА от техногенных и природных повреждений, по-прежнему является важным требованием при проектировании КА, работающих на орбите. Последние сорок лет наблюдается значительный прогресс в разработке материалов, а также в аналитических, экспериментальных и численных методах моделирования. Эти достижения привели к повышению уровня защиты систем, пилотируемых и беспилотных КА.

В качестве материалов для гермооболочки можно использовать металлизированную ПЭТ-ткань, дублированную пленкой из поликарбоната, совмещенного с материалом на основе полиарилата.

Ряд слоев могут быть продублированы полиимидами (ПИ). Склеивание полиэфирного и полиимидного слоев производится при помощи клеев на основе силиконовых каучуков типа Виксинт.

Для повышения уровня защиты от ионизирующих излучений возможно также использование, помимо наружного защитного слоя из полиэфирной металлизированной ткани, пакетов (до 10 и более слоев) металлизированных полиимидных пленок (рис.1.5).

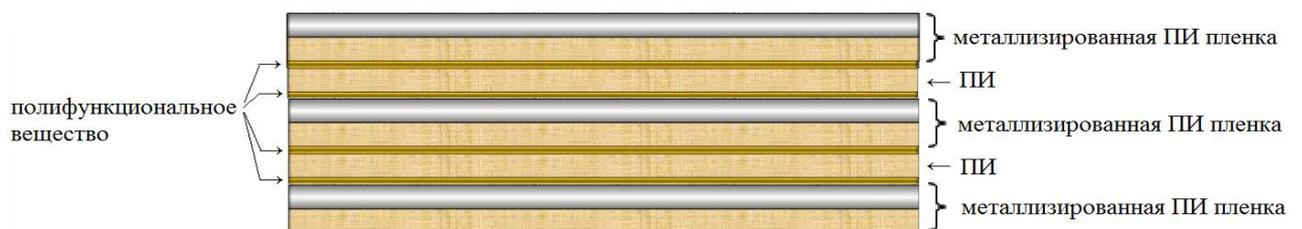


Рисунок 1.5 - Пример пакета из металлизированных пленок (3 слоя)

Подобные пакеты могут быть собраны из металлизированных ПИ пленок путем их склеивания при помощи ПИ пленки, помещенной между двумя

металлизированными пленками. Вместо адгезива используют полифункциональные вещества, способные взаимодействовать с функциональными группами полиимидов (полиамины или полиизоцианаты). Затем соединяемые металлизированные пленки с помещенной между ними ПИ пленкой, на которую с обеих сторон нанесено выбранное полифункциональное вещество, приводят в плотный контакт и нагревают. Охлаждение пакета производят под давлением. Полученные пакеты характеризуются высокой сдвиговой прочностью, герметичностью, термостойкостью и устойчивостью к воздействию факторов окружающей среды.

1.4. СВОЙСТВА ПОЛИИМИДОВ

Из литературы известно, что в качестве полимерного связующего, обладающего повышенной прочностью и радиационной стойкостью, могут быть использованы полиимиды. Полиимиды- высокомолекулярные соединения класса полигетероариленов, содержащие имидные циклы. В зависимости от химического строения радикалов, которые связаны с имидными циклами, полиимиды бывают алифатическими, ароматическими и алициклическими [37].

Физико-механические свойства полиимидных плёнок зависят от многих факторов: химического строения исходных мономеров, условий поликонденсации полиамидокислоты, молекулярно-массового распределения, условий реакции имидизации, конформационного строения макроцепи, реализуемое в твердом состоянии [38]. Ниже температуры стеклования в макромолекулах реализуются высокочастотные вращения плоских циклических группировок, которые могут проявляться в хрупкости полимера, диффузии нанодисперсных частиц, тепло- и термостойкости, устойчивости к радиации.

Прочностные характеристики полиимидных плёнок определяются в том числе химическим строением мономерных звеньев. Так в работе [39] отмечается, что самыми прочными являются полиимиды с шарнирными фрагментами в

диангидридном фрагменте: их прочность достигает 400 МПа, а относительное удлинение при растяжении 30%.

Одним из важнейших качеств полиимидов, определяющих их важность в разных отраслях применения, является высокая термостойкость. В монографии [40] в качестве критерия термостойкости гетероциклических полимеров предложена температура, при которой образец теряет 5% массы на воздухе (τ_5). Критерий τ_5 для всех исследуемых термостойких полимеров находится в диапазоне от 500 до 580 °С. Согласно этим данным, пиромеллитимидный цикл по термостойкости уступает только хинозалиндионовому, а бензимидазольный уступает перечисленным двум и фенилхиноксалиновому. В присутствии влаги в воздухе деструкция полимера происходит быстрее [41].

Важным фактором, определяющим термостабильность полиимидных плёнок, являются концентрация раствора полиамидокислоты и время ее хранения. Плёнки, полученные из свежеприготовленных растворов ПАК, являются более стабильными, чем плёнки, полученные из растворов, которые хранились пусть даже при низкой температуре (-5°C), но достаточно долгое время (30-60 дней). Плёнки, полученные из растворов с маленькой вязкостью (низкой концентрацией), являются менее стабильными, чем плёнки, полученные из высоковязких растворов. Химическая имидизация позволяет получить плёнки более термостабильные, чем термическая. Более того, важно и физическое состояние полимера. Например, плёнки оказываются менее стабильными, чем порошки, полученные термической имидизацией [38].

Важным фактором, определяющим термостабильность плёнок на воздухе, является толщина плёнки, тонкая плёнка окисляется значительно быстрее. Например, при выдержке плёнки Картон толщиной 12,5 мкм в течении 16 часов на воздухе при температуре 430°C содержание кислорода увеличивается на 16,69%, а содержание кислорода в плёнке толщиной 125 мкм при тех же условиях увеличивается на 5,4% [42]. На термостабильность полиимидов влияет и атмосфера. В атмосфере инертного газа полимер вплоть до 750-850°C не

улетучивается полностью, а образует коксовый остаток массой 40-50% относительно массы исходного образца. В окислительной атмосфере от полимера при таких температурах ничего не остается [43].

Оценка взаимосвязи между химическим строением полиимида и его термостабильностью и теплостойкостью приводит к однозначному выводу: введение шарнирных групп в диаминный и в диангريدные компоненты приводят к снижению термофизических свойств, хотя и увеличивается эластичность [44].

В работе [40] представлена количественная взаимосвязь между параметрами, характеризующими стойкость полимеров к нагреву. В качестве таких параметров были выбраны температура, при которой прочность полимерной плёнки падала вдвое ($\tau_{\sigma/2}$), температуру, при которой относительное удлинение при растяжении составляло 1% ($\tau_{\varepsilon 1}$), и температуры, при которых потери массы составляли 5% и 10% (соответственно, τ_5 и τ_{10}). Для полимеров с различным химическим строением эти параметры связаны следующими уравнениями:

$$\tau_{\sigma/2} = (\tau_5 + 25^\circ\text{C}) \pm 18^\circ\text{C} \quad (1.2)$$

$$\tau_{\varepsilon 1} = (\tau_5 + 35^\circ\text{C}) \pm 20^\circ\text{C} \quad (1.3)$$

$$\tau_{10} = (\tau_5 + 25^\circ\text{C}) \pm 5^\circ\text{C} \quad (1.4)$$

При тепловом старении в полиимиде протекает большое количество физических и химических процессов: разрыв и сшивание макромолекул, их переупаковка и изменение конформаций и т.д. Все эти процессы непосредственно сказываются на всех свойствах полимера. При этом, например, эластичность оказывается более чувствительной характеристикой, чем прочность при растяжении [45]. В этой же работе приведены эмпирические выражения, которые позволяют спрогнозировать изменение прочностных свойств от времени старения:

$$\lg f = \lg f_0 - kt, \quad (1.5)$$

где f_0 и f – начальное и текущее значение прочностного параметра (прочность при растяжении, относительное удлинение при растяжении), k – константа скорости изменения f .

В работе [46] для прогнозирования изменения относительного удлинения при растяжении представлена следующая зависимость:

$$\varepsilon_{p0}/\varepsilon_p = 1 + kt, \quad (1.6)$$

где константа k меняется по уравнению Аррениуса.

Авторы работы [47] связывают линейную зависимость между $\ln\sigma_p$ и временем воздействия t исходя из степени полимеризации и закона случая для разрыва внутримолекулярных связей в молекуле полимера:

$$\sigma_p = \sigma_{p0} \cdot e^{-kt}. \quad (1.7)$$

В работе [48] отмечается существенный вклад гидролитических процессов при старении полиимидов, которые развиваются в ходе адсорбции влаги из внешней атмосферы и при выделении воды в ходе деструкции при нагревании. В работе [49] представлено описание механизма старения полиимидов. Авторы этой статьи связывают уменьшение прочностных свойств с необратимым разрушением валентных и межмолекулярных связей при нагревании и самовосстановлении межмолекулярных связей при охлаждении. Это предположение хорошо объясняет тот факт, что в ориентированных плёнках прочность в продольном направлении более чувствительна к тепловому старению, чем прочность в неориентированных плёнках.

При нагревании полиимидов возможны не только процессы деструкции, но и процессы сшивания. Причем в присутствии кислорода эти процесс протекают более интенсивно, чем в инертной атмосфере. Об этом свидетельствует неспособность полиимидов растворяться в амидных растворителях после прогрева до 150-250°C, а при растворении в серной кислоте появляется гель-фракция. В качестве возможных механизмов сшивки в литературе встречаются:

- 1) Реакция между соседними имидными циклами [50];
- 2) Реакция концевой аминной группы с имидным циклом [51];
- 3) Образование межмолекулярных связей [52];

4) Реакция между аминной и ангидридной группировками с разрывом имидного цикла [53];

5) Взаимодействие двух амидных групп в иминовой форме [54].

Одним из важнейших факторов, обуславливающих применение полиимидов в агрессивных средах, является чрезвычайная устойчивость к радиации. Доза до $2 \cdot 10^7$ Рад (γ -лучи) практически не влияет на прочностные свойства материалов из Полиимида ДФО и Бисмальмида [55, 56]. При облучении дозой $0,5-1 \cdot 10^7$ Рад у плёнки из пиромеллитового ангидрида отмечаются некоторые изменения в эластичности, но даже после поглощения дозы в $2 \cdot 10^7$ Рад свойства плёнки остаются на достаточно высоком уровне [57].

Согласно [58] β -излучение сильно влияет на эластичность полиимидов. Плёнки, облученные дозой $6-7 \cdot 10^7$ Рад претерпевают значительные потери в относительном удлинении при растяжении. В этой же работе отмечается влияние облучения на электрическую прочность плёнок: Плёнки полиимидов Р-Р и Р-Г теряют в электрической прочности 25% при облучении дозой $3 \cdot 10^7$ Рад.

При этом облучение положительно влияет на температуру разложения полиимидов. Согласно данным ТГА, потери массы при температурах $600-700^\circ\text{C}$ у необлученных плёнок ПИ выше, чем у облученных. Авторы работы [59] связывают это с процессами сшивания макромолекул под действием облучения.

По мнению авторов работы [60] способность макромолекул ПИ рассеивать большие дозы поглощенной энергии является основной причиной высокой радиационной устойчивости ПИ. Это связано с насыщенностью цепей ароматическими фрагментами и системы сопряжения в полимерной цепи. Система π -электронов способствует эффективному перераспределению избыточной энергии, нивелируя возможность распада гетероатомных связей. Эти же причины способствуют и высокой термической устойчивости полиимидов.

Полиимиды являются устойчивыми к действию УФ-облучения. Например, согласно сведениям, представленным в работе [61], полиимид ДФО не теряет своих свойств после выдержки под ртутной лампой ПРК-2 в течение 200 часов. Более

длительное экспонирование при условиях, имитирующих солнечный спектр излучения, приводит к заметному изменению физико-механических свойств и не влияет на электрические свойства [62].

В работах [63, 64] проведен сравнительный анализ химического строения макромолекул и размеров сегмента Куна: макромолекулы с шарнирными группировками являются более гибкими (в сегменте Куна не более 6 фрагментов). При уменьшении числа «шарниров» гибкость падает и почти полностью исчезает в случае их полного отсутствия.

Полиимиды являются среднечастотными диэлектриками с малой зависимостью электрических характеристик от температуры (прочность на пробой ~ 200 В/мм, удельное объемное сопротивление $\sim 10^{15}$ Ом·м). При этом авторы работы [65] установили, что разрушение полиимидных плёнок под воздействием барьерного разряда происходит по гидролитическому механизму, что приводит к необратимому увеличению гигроскопичности на 20-25%. При воздействии барьерного разряда уменьшается и прочность плёнок на электрический пробой, что обусловлено разрыхлением приповерхностного слоя плёнки.

Сравнительный анализ кристаллографических характеристик полиимидов, представленных в работах [66, 67] указывает, что полиимиды с шарнирными группами в диангидридной или диаминной компоненте имеют более низкую плотность в кристаллическом состоянии, чем без мостиковых групп. По значениям плотностей в работе [68] приводится теоретический расчёт степени кристалличности для большинства полиимидов:

$$x_v = \frac{\rho - 0,9\rho_k}{0,1\rho_k} = \frac{\rho - \rho_a}{0,11\rho_a}, \quad (1.8)$$

где:

x_v – объемная доля кристаллической фазы полиимида;

ρ_a и ρ_k – плотности полностью аморфного и полностью закристаллизованного полимеров соответственно.

Автор работы [69] анализирует взаимосвязь между условиями синтеза и свойствами конечного полимера. Отмечается, что полиимиды на основе 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и ароматических диаминов имеют высокую температуру размягчения и нехарактерную для полиимидов низкую температуру плавления, что обуславливает возможность их применения в качестве плавких связующих для получения органо- и углепластиков. В этой же работе проводится анализ кристалличности полимера на физико-механические свойства конечного изделия.

В работе [70] отмечается, что степень кристалличности полиимидов, не содержащих шарнирные группы в обоих мономерных звеньях или хотя бы в одном, могут быть и кристаллическими, и аморфными (x_v не превышает 50%), а степень кристалличности полиэфиримидов и полиэфирамидоимидов достигает 70%.

В научной литературе встречается и компьютерный анализ полиимидных цепей. Так, например, автором работы [71] проведено компьютерное моделирование, позволившее провести влияние химического строения макромолекул на свойства полиимидов: термические, структурные и прочностные. Установлено, что основной вклад в изменение термических свойств полиимидов привносится диполь-дипольным взаимодействием.

1.5. ПРОЦЕССЫ ИМИДИЗАЦИИ

Механические свойства полиимидов полностью и практически однозначно определяются молекулярной массой исходной полиамидокислоты и не зависят от процесса имидизации [72]. В Работе [73] приведены зависимости между молекулярной массой ПАК и физико-механическими характеристиками (относительное удлинение и прочность при растяжении) плёнок поли-(4,4'-оксидифенилен)-пиромеллитимида, получаемых из этой полиамидокислоты:

$$\sigma_p = 186 - \frac{145 \cdot 10^{-4}}{M_w}, \text{ МПа} \quad (1.9)$$

$$\varepsilon_p = 74 - \frac{120 \cdot 10^{-4}}{M_w}, \% \quad (1.10)$$

Растворы полиамидокислот не отличаются стабильностью, что проявляется в спонтанном уменьшении характеристической вязкости растворов при хранении. Падение характеристической вязкости происходит быстрее при высоких температурах и низких концентрациях полиамидокислоты. Например, авторы работы [74] отмечают, что при осаждении полиамидокислоты из раствора величина характеристической вязкости падает примерно вдвое. Авторы связывают это с деструкцией и конформационными изменениями, происходящими в молекулах. Другие авторы связывают это в том числе со спонтанной циклизацией и деструкцией кардоксиамидных группировок. Стоит заметить, что в разбавленных растворах полиамидокислоты проявляют свойства гибкоцепных полимеров, при чем величина сегмента Куна мало зависит от их химического строения.

Обычно степень полимеризации ПАК не превышает 1000, а молекулярно-массовое распределение является экспоненциальным. Условия поликонденсации (неоднородность концентрации и температуры) могут способствовать широкому молекулярно-массовому распределению (иногда бимодальному) и выделению примесей в виде конденсированной фазы [75].

«Полностью высушенная» плёнка содержит значительное количество ДМФА (до 30%), который, как полагают некоторые исследователи, образует прочные ассоциаты с карбоксильными группами полимера за счёт водородных связей. При проведении имидизации эти ассоциаты разрушаются и ДМФА окончательно покидает плёнку. Поэтому процесс имидизации сопровождается одновременным выделением имидизационной воды, образованием имидных циклов и удалением растворителя [76, 77, 78, 79]. В работе [80] плёнку полиамидокислоты получали методом центрифугирования. При этом автор приводит зависимость между высотой слоя раствора полиимида на подложке, вязкостью раствора, угловой скоростью центрифуги и объемом дозы:

$$h_{\text{сл}} = A \left(\frac{\gamma}{\omega} \right)^{0,5} + \frac{V_{\text{доз}}}{S} \quad (1.11)$$

где A - константа, γ - кинематическая вязкость раствора, ω - угловая скорость центрифуги, $V_{\text{доз}}$ – объем дозы, S – площадь подложки.

Протекание процесса имидизации сопровождается значительным изменением прочностных свойств плёнок. Авторы работ [81, 82] отмечают наличие минимума при исследовании зависимости относительного удлинения при растяжении от температуры имидизации. Обычно этот минимум лежит в диапазоне от 140°C до 200°C, и обычно этот эффект хорошо заметен для полиамидокислот с низкой молекулярной массой [83]. На свойства плёнок влияет и остаточное количество растворителя. Например, авторы работы [84] отмечают антипластифицирующий эффект остаточного хлороформа на плёнки полиэфиримида.

Изменение относительного удлинения при растяжении в ходе термоциклизации обусловлено молекулярно-массовыми изменениями, происходящими в полиамидокислоте [85, 86]. Частичное увеличение молекулярной массы полимера обусловлено, судя по всему, взаимодействием по концевым группам и процессами сшивания полимеров. При прогреве до 200 – 300 °C наблюдается и увеличение прочностных характеристик [37].

Процесс имидизации влечет за собой и упорядоченность структуры плёнки. Согласно сведениям, представленным в работе [87], ориентированная плёнка ПАК на основе полимера дифенилоксида (предварительно вытянутая на 50-150%) удлиняется на 8-10%, а изотропная плёнка наоборот сокращается.

Реакция имидизации – реакция первого порядка. Растворимость многих полиимидов указывает на отсутствие реакции между группами, принадлежащим разным макромолекулам, т.к. в противном случае образование межмолекулярных сшивок оказалось бы неизбежным [88].

Авторы работ [89, 90] отмечают ступенчатость реакции имидизации. Эта ступенчатость обусловлена резким падением скорости имидизации в твердой фазе при некоторой степени имидизации. По мнению ряда авторов [91, 92] замедление реакции имидизации вызвано распадом молекул полиамидокислоты по амидным

связям. В результате такого распада образуются аминные и ангидридные группы, которые исключают возможность проведения процесса имидизации. Можно сделать вывод, что уменьшение скорости реакции имидизации вызвано уменьшением молекулярной подвижности в полимере, который переходит из размягченного состояния в застеклованное [93].

В работах [94, 95, 96] представлены энергии активации и предэкспонента в уравнении Аррениуса полиамидокислот разного химического строения. Стоит заметить, что энергия активации для полиамидокислот находится в пределах от 70 до 120 кДж/моль и мало зависит от строения самих макромолекул и условий имидизации, а определяется в основном растворителем и строением самой циклизирующейся группы, которая у всех молекул ПАК одинаковая. Переход от имидизации в растворе к имидизации в твёрдой фазе может кардинально нивелировать роль химического строения ПАК [97]. При изменении строения циклизирующей группы, например, при переходе от ПАК к сложным эфирам, наблюдается значительное снижение энергии активации до 40-50 кДж/моль [98]. Молекулярная подвижность, конформация макромолекул и степень полимеризации сказываются на более поздних стадиях имидизации. На скорость циклизации могут существенное влияние оказать добавки катализаторов-кислот.

Теоретически не существует препятствий для полного превращения полиамидокислоты в полиимид. Однако на практике из-за некоторых стерических препятствий, образования ассоциатов между молекулами растворителя и макромолекулами и побочными реакциями в конечной плёнке ПИ сохраняется некоторая дефектность структуры. Так, например, авторы работы [99] установили, что Н-плёнка содержит до 20% ПАК. В настоящее время большинство исследователей полагает, что степень имидизации плёнки, прогретой при температуре $\sim 300^{\circ}\text{C}$ в течении 30 минут достигает 95-100% [100, 101].

В работе [102] исследуется влияние различных добавок на ход имидизации полиимида на основе пиромеллитового ангидрида и 4,4'-диаминодифенилового

эфира. Установлено, что в присутствии третичных аминов реакция имидизации идёт с более высоким выходом, чем в случае исходной полиамидокислоты при том же температурно-временном режиме. Автор связывает это с проявлением реакцией имидизации признаков топохимической реакции: происходит диффузия добавки из полиамидокислоты, что уменьшает вероятность протекания в кинетической области. При этом наилучшего эффекта удалось достичь при введении в состав полиамидокислоты имидазола. Автор также проводит зависимость между химическим составом аномальных звеньев и термостабильностью полиимида.

Другая характерная особенность процесса химической циклизации ПАК – протекание его параллельно по двум схемам, приводящим к образованию как имидных (I) циклов, так и изомерных по отношению к ним изоимидных (II) (рис. 1.6):

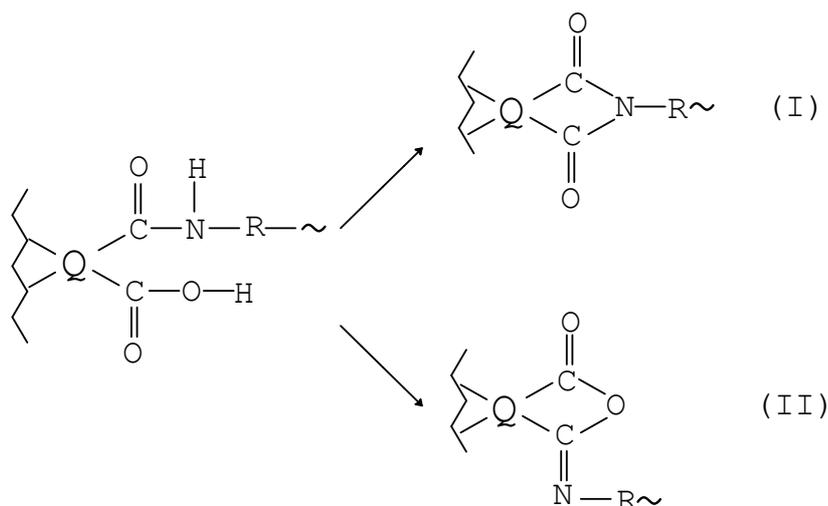


Рисунок 1.6 - Процессы циклизации, протекающие при нагреве плёнок полиамидокислоты

Соотношение концентраций циклов I и II в цепях продукта химической циклизации определяется качественным и количественным составом циклизационной смеси и может варьироваться в широких пределах – от ~ 5-10 до ~ 95 % циклов II. С практической точки зрения наличие в цепях полиимида изоимидных циклов крайне нежелательно, поскольку они гидролитически

нестабильны: под действием нуклеофильных агентов, например, следов влаги, они легко раскрываются, что приводит к образованию в цепях полиимида амидокислотных звеньев. Последние также гидролитически нестабильны и, в свою очередь, легко рвутся. В результате этих процессов может иметь место существенное падение молекулярной массы полимера в пленке.

Кроме метода термической циклизации полиамидокислоты широкое применение получил и метод химической имидизации. Этот метод позволяет избежать перенагревания полиамидокислоты, а, следовательно, снизить влияние деструктивных факторов на макромолекулу. В качестве дегидратирующих агентов в основном используются ангидриды карбоновых кислот в присутствии третичных аминов. Метод химической имидизации позволяет сократить общее время формования полиимидной плёнки из раствора полиамидокислоты. Полиамидокислота может претерпевать имидизацию в течение нескольких десятков секунд [103]. Метод химической имидизации широко применяется при создании пресс-порошков [104].

Получаемые имидизацией полиамидокислот полиимиды имеют самую высокую термоустойчивость: для 1000 часов на воздухе температурный индекс – 300°C, для 100 часов на воздухе – 400°C) [105, 106].

1.6. МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИИМИДОВ

Существует несколько подходов для повышения технологичности полиимидов: введение «шарнирных» групп в мономерные звенья, заменой ароматических аминных компонентов алифатических, введением объемных обрамляющих групп, т.е. созданием кардовых полимеров с целью увеличения растворимости полиимидов, применения принципа разнозвенности (создание полиимидамидов, полиэфиримидов и других разнозвенных полимеров). Однако повышение технологичности часто сопряжено с понижением температуры эксплуатации полиимидов. Известно также [107], что введение фторсодержащих «шарниров» или частичная замена атомов водорода в ароматических радикалах на

фтор способствует увеличению растворимости полиимидов в полярных низкокипящих растворителях, например в ацетоне. Однако это значительно усложняет синтез исходных мономеров. Введение в состав полиимида адамантсодержащих диаминов позволяет увеличить гидролитическую устойчивость полимеров, а также физико-механические свойства [108].

В литературе встречается много примеров добавок, с целью повышения свойств полиимидов и других полимеров, содержащих имидные циклы. Введение талька и слюды увеличивает теплостойкость, сажи и дискретных углеродных волокон – радиационную стойкость, поликарбоната и стеклоткани – прочностные характеристики [109]. Известны также композиции, содержащие политетрафторэтилен (до 20% масс.) [110].

Повышение термостабильности полиимидов может быть достигнуто путем введения специальных добавок. Однако традиционные модификаторы органического происхождения часто не подходят для этих целей, т.к. их температура деструкции ниже, чем у полиимидов. Стабилизация полиимидов может быть достигнута путем частичного замещения водорода в бензольных кольцах диангидридной составляющей на атомы галогенов [111]. Однако этот эффект почти нивелируется в окислительной атмосфере. Полная замена всех атомов водорода на галогены и вовсе даёт отрицательный результат [112].

В качестве стабилизирующих добавок часто используют неорганические кислоты: серную, фосфорную, борную, их аммонийные соли и эфиры (0,5-1,5%), которые вводят непосредственно в ПАК [113]. Согласно сведениям, представленным в работе [114], оптимальное содержание фосфорсодержащих стабилизирующих добавок (трифенилфосфат, трифенилфосфит, дибутилфосфорная кислота) составляет 2-3%. Введение 10-20% трифенилфосфата позволяет снизить скорость старения при температурах 400-500°C в 2 раза. Авторы работы [115] связывают стабилизирующий эффект с подавлениями реакций окисления, т.к. эфирами фосфорной кислоты могут реагировать с пероксидными радикалами. Также эти авторы отмечают возможность образования

пространственной сетки. Имеются сведения [116] о целесообразности введения углеродных нанотрубок для уменьшения деградации эксплуатационных характеристик полиимидных микроактюаторов и улучшения деформационно-прочностных характеристик композиционного материала (массовая доля УНТ – 1,25%).

Широко используются полиимидные материалы с сажей (до 40%). Эти материалы используются в качестве основы для обогревателей, т.к. наполнение мелкодисперсной саже увеличивает электропроводность полиимидов на 16-17 порядков [117].

Добавление 15% дисульфида молибдена приводит к созданию материала, применяемого в условиях сухого трения в вакууме. Материалы SP-2 и SP-21, содержащие соответственно 15% графита-порошка и 15% капсулированного графита применяются в изготовлении подшипников и самосмазывающихся подшипников. Увеличение массовой доли графита до 40% позволяет использовать полиимидные материалы при изготовлении сальников, клапанов с низким коэффициентом теплового расширения (материал SP-22). Добавление фторопласта (до 10%) более чем в 2 раза снижает коэффициент трения (материал SP-211), а добавление стекловолокна способствует созданию материала, применяемого при изготовлении сверхточных деталей, работающих при высоких температурах.

В качестве материалов для тепло- и звукоизоляции и авиакосмосе применяются полиимидные пенопласты, наполненные пустотелыми стеклянными шариками. Жесткость таких материалов мало зависит от температуры [118].

Компании Hyperion Catalysis (США) и Mitsui Chemical inc. (Япония) производят композиционный материал на основе углеродных нанотрубок Augum CNT Grande и термопластичного полиимида. Это материал предназначен для микроэлектроники и авиации [119].

Реакционноспособные олигоимиды марки Therimid с концевыми этинильными группами модифицируют нафтолом, дигидроксиантрахинонами, 2-хлор-1,4-дигидроксибензолом для регулирования времени гелеобразования и

снижения вязкости [120, 121]. Для снижения вязкости расплава олигоимидов используется активный растворитель RD 86-182: при добавлении к бисмалеинимиду марки Matrimid 5292 снижается вязкость расплава без изменения температуры стеклования (340°C) после отверждения [122, 123].

Для улучшения эластичности и трещиностойкости бисмалеинимидов в их состав вводят каучуки и теплостойкие термопласты [123]. При этом ненасыщенные каучуки могут участвовать в отверждении бисмалеинимидов, увеличивая температуру стеклования матрицы с 260°C до 300°C (при 10% масс), но уменьшая температуру начала деструкции (с 460°C до 440°C). При введении кремнийорганических каучуков эффект ниже. Для увеличения G1с бисмалеинимиды модифицируют нерастворимыми полимерами типа полибензимидазола. Активные разбавители типа стирола, 1-винил-2-пирролидона, бицикло-2,2,1-гепта-2,5-диена вводят в состав полиимидов для увеличения эластичности и липкости препрегов [124]. Авторы работы [125] для увеличения трещиностойкости матрицы на основе сетчатого полиимида предлагают использовать линейные полиимиды, которые выполняют роль пластификаторов. Авторы этой же работы использовали эпоксисодержащие соединения для катализирования реакции отверждения сетчатого ПИ и создания структуры взаимопроникающих сеток. Также отмечается каталитический эффект и наночастиц (0,5% масс.), которые кроме того улучшают прочностные свойства композита и снижают уровень диэлектрических потерь. Изменение свойств полиимидов происходит и при их модификации основаниями (бензимидазолом, хинолином, имидазолом, бензотриазолом), которые также выполняют роль катализаторов реакции имидизации (температура максимальной скорости имидизации полиамидокислоты, полученной из дифенилметандиизоцианата и диангирида бензофенонтетракарбоновой кислоты, снижается с 210°C до 85°C) [126]. В этой же работе исследуются и интерполимерные взаимодействия между полиимидом и полиоснованиями (полибензимидазолом, поли-2-винилпиридином), приводящих к образованию сшитых полимерных структур за

счёт реакций между азотом пиридинового цикла и полиимидом с возникновением амидных связей. В работе [127] для получения плёночных материалов, которые могут быть использованы в качестве протонпроводящих мембран для топливных элементов линейный ароматический полибензимидазол модифицировали пиримидинсодержащими олигомерами. Вызывает большой интерес синтез термопластичных полиимидов в расплаве бензойной кислоты [128, 129].

В работе [130] исследуется влияние дисперсных наполнителей (сверхразветвленные полиоргансилоксаны, сверхразветвленный полиэтоксисилоксан, аморфный силиказоль) на устойчивость полиимидного композита к воздействиям атомарного кислорода. Отмечается, что введение полиоргансилоксанов (10% масс) приводит к увеличению устойчивости на 95%. Из неорганических наполнителей наилучшего эффекта удалось достичь при введении оксида титана (увеличение устойчивости на 48%).

Для увеличения срока работоспособности полиимидов на воздухе в их состав вводят карбораны, например, м-бис(оксиметилен)карборан-12. Полиимид-алюмофосфатный сополимер (PMR-15 + гидроксид алюминия + оксид алюминия + фосфорная кислота) работоспособен до 700°C.

В последнее время появились работы, связанные с химической модификацией полиимидов – создание так называемых «полимерных щеток». В работе [131] описывается получение полиимидов с боковыми цепями полиметакриловой кислоты, проявляющими полиэлектролитные и амфильные свойства и способных использоваться в качестве наноконтейнеров для порфиразиновых агентов фотодинамической терапии рака и для других целей. При введении в полимерную цепь хиноксалина наблюдается существенное повышение электропроводимости полимера [132].

В работах [133, 134] методом взрывного прессования металлонаполненных медью, алюминием и бронзой (до 70%) порошкообразного полиимида марки ПМ-69 и полиимида с фторопластом и графитом авторами достигнуто увеличение

прочности при растяжении на 300%, прочности при сжатии – на 500%, теплопроводности – на 4000%.

1.7. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ

Анализ литературы показывает, что создание термостойких полимерных связующих для композиционных материалов возможен при создании новой мономерной базы и за счёт структурной модификации связующего в объеме композита [135].

Применение растворов полиимидов и полиамидокислот при пропитывании армирующей ткани сопряжено с рядом трудностей из-за высокой вязкости исходных растворов, использованием высококипящих растворителей и т.д. Использование в качестве пропитывающего состава смеси кислых эфиров ароматических многоосновных кислот и диаминов позволяет нивелировать технологические трудности, при этом синтез полиимида проводят непосредственно на наполнителе (метод PMR). При этом этот метод часто используют для сетчатых полиимидов. Существует два подхода для реализации этого способа: используют раствор диэфира и диамина в эквимолярном соотношении (получают полиамидоэфир, который при нагревании переходит в линейный полиимид, который при дальнейшем нагревании подшивается) [136, 137] или используют раствор моноэфира дикарбоновой кислоты, диамина и диэфира тетракарбоновой кислоты, что позволяет регулировать плотность получаемого в конце сетчатого сополиимида [138, 139]. В ОАО «Институт Пластмасс» разработаны связующие марки СП-97, применяемые для создания имидопластиков по первой технологии. Изменяя продолжительность, температуру и величину давления можно регулировать скорость и полноту имидизации, скорость удаления растворителя.

Согласно сведениям авторов [140], к моменту гелеобразования полиимидов, образующихся из смесей мономеров, остается до 10% летучих веществ (имидизационная вода и растворитель). Это обусловлено одновременным

испарения растворителя, протеканием имидизации и резким нарастанием вязкости, что затрудняет испарение летучих. В полученном пластике объем пустот составляет до 20% об.

Падение прочности пористого материала определяется объемом пор:

$$\frac{\sigma_{\text{беспористый}}}{\sigma_{\text{пористый}}} = 1 - V_{\text{пор}}^{2/3} \quad (1.12)$$

Наполнение полиимидов и их производных (полиамидимидов, полиэфиримидов) дискретными волокнами способствует увеличению физико-механических свойств получаемых материалов. Наглядно это иллюстрируется изменением прочности при растяжении: у ПАИ Torlon 4000 при добавлении 25% об. углеродных волокон она возрастает со 117 МПа до 172 МПа, у ПЭИ Ultem при введении 30% об. стекловолокон прочность при растяжении возрастает со 105 МПа до 160 МПа [141].

Основная сложность при создании углепластиков из полиимидной матрицы – высокая вязкость расплава. Фирма Mitsui Toatsu использует модифицированные составы LARC-TPI с вязкостью расплавов от 1500 до 5600 Па·с (с молекулярной массой от 25000 до 80000 г/моль) и волокна AS-4 12K, которые пропитывали суспензией (10% масс.) заимидизированного порошка в смеси дихлор- и трихлорметана [142]. Углепластики из волокна C6000 и связующего LARC-TPI получают методом прессования препрегов: нагрев от 220°C до 335°C со скоростью 5°C/мин и под давлением 4 МПа, выдержка при 335°C в течении 0,5 часа [143, 144].

Использование низковязких растворов мономеров PMR-15 позволяет реализовать более высокие прочностные свойства стеклопластиков, чем при использовании высокомолекулярных высоковязких растворов жесткоцепных полимеров [145]. Материалы LARC-CPI получают путем пропитки наполнителя раствором ПАК с последующей сушкой при 200°C (60 минут) и прессованием (375°C, 3,5МПа, 30 минут), полиимиды ПМ ненаполненные и наполненные (до 50% об.) графитом и нитридом бора прессуют при температурах 260-420°C и при

давлении 20-200 МПа. Изделия имеют схожие с SP прочностные характеристики, но более низкое значение теплостойкости [146].

Для увеличения трещиностойкости имидопластиков матрицу модифицируют каучуками, например каучуком СКН (G1с каучука PMR-15 при 20°C имеет значение 370кДж/м², а при 230°C – 400кДж/м²), и фторсодержащими полиимидами, так как в этом случае создается структура со взаимопроникающими сетками. Автор работы [147] проводит оценку зависимости между ростом кристалличности полиимида и увеличением трещиностойкости углекомпозита (до 600 Дж/м²). Для увеличения изностойкости и увеличения трибологических характеристик материала полиимиды на стадии полиамидокислоты модифицируют олигоамидокислотами, реализуя структуры типа «змея в клетке» и систему взаимопроникающих сеток [148].

На рис 1.7 показана температурная зависимость эксплуатации пластиков от природы полимерной матрицы и волокна. В заштрихованной зоне- температуры эксплуатации суперпластиков [149].

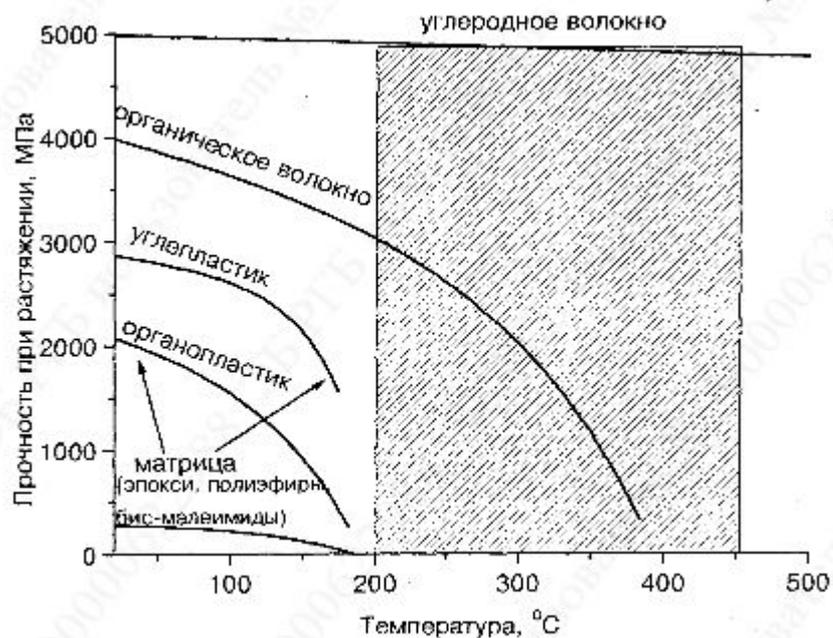


Рисунок 1.7 - Зависимость теплостойкости угле- и органоластиков от теплостойкости полимерной матрицы.

1.8. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИИМИДОВ

Покрyтия из полиимидов имеют высокую поглощающую способность (93%) в видимой и ближней ИК-областях. Дублированная полиимидом (13 мкм) алюминиевая фольга (25 мкм) выдерживает ток силой 200А при 350°C (без дублирования полиимидом алюминиевая фольга сгорает при температуре 260°C и силе тока в 120А) [150]. Для терморегулирования космических аппаратов используются многослойные конструкции из полиимидных плёнок с нанесенной металлизацией золота, алюминия или покрытых оксидом кремния [151].

Конструкционные свойства терморезактивных имидопластов сопоставимы со свойствами эпоксипластов, а с учётом возможности их длительной эксплуатации при температурах 200-300°C делает незаменимыми в узлах самолётов, ракет и космических аппаратов. Низкая пористость, водопоглощение (в 2 раза ниже, чем у композитов на основе эпоксидных смол), высокая огнестойкость (КИ до 45), радиационная стойкость, трещиностойкость (до 1 кДж/м²) позволяют рассчитывать на полиимиды, как на незаменимый материал, используемый в агрессивных средах, в т.ч. на околоземной орбите [152, 153].

Сверхтонкая (2 мкм) металлизированная алюминием с одной стороны и покрытая диоксидом кремния с другой полиимидная плёнка применяется в тестовом режиме в качестве материала солнечного паруса (для движения космического корабля массой 8 тонн нужен парус площадью 600 000 м² [154]). Альтернативой может служить только ткань из сверхтонких (1-3 мкм) углеродных волокон.

Технология получения толстых (до 3 мм) полиимидных плёнок и листов представлена автором работы [155]. В ее основе лежит сварка тонких высокоориентированных полиимидных плёнок через плавкий слой фторопласта. Отмечается, что использование именно ориентированных плёнок позволяет реализовать эффект взаимного блокирования дефектов, т.е. залечивание дефектов одного слоя бездефектными участками другого.

Нашли широкое применение и полиимидные пенопласты: американская компания “Monsanto” производит материал на основе смолы Skybond-7271 со специальными добавками, которые при нагревании до 180-300 °С вспенивают материал, образуя тем самым материал с плотностью 20-400 кг/м³. В работе [156] проведено исследование свойств полиимидных пенопластов на основе блочных сополимеров метакриловой кислоты и метарилонитрила. В работе [157] для получения пенополиимидов был предложен одностадийный способ на основе химической реакции между изоцианатами и цикломоноангидридов непредельных алифатических кислот с использованием катализаторов имидизации— солей карбоновых кислот и щелочных металлов и простых эфиров. В этой же работе автором был предложен метод газопламенного напыления как перспективный и технологичный способ получения пенополиуретанполиимидов.

Из полиимидов делают адгезивные материалы. Например, компания “DuPont” разработала клей, представляющий собой смесь п- и м-фенилендиамина, фторированной тетракарбоновой кислоты и диаминодифенилового эфира в диглиме (концентрация раствора ~50%), который перед использованием смешивают с алюминиевой пудрой (до 65%). Этот клей применяется при склеивании титановых пластин и композиционных графитовых материалов [158].

Материалы на основе полиимидов (полиэфиримиды) за счёт высокой трещиностойкости позволяют использовать их в качестве эластификаторов эпоксидных матриц [159, 160]. Сами полиимиды нашли применение в качестве добавок в эпоксидные композиции с целью повышения их теплостойкости [161].

Американские фирмы Rogers и Kwantum выпускают порошки марки Envex (с дисульфидом молибдена, стеклянными волокнами, графитом, политетрафторэтиленом). Из композиции с графитом делают самосмазывающиеся детали, работающие при температурах до 260°C, для коробок передач автомобилей и подшипники антенны спутников связи [143]. Из 22% раствора в ДМФА полиимида, получаемого поликонденсацией 3,3',4,4'-бензофенонового диангидрида, 4,4'-диизоцианата дифенилметана и смеси 2,4- и 2,6-

толуиленидиизоцианата и стеклянных микросфер получают синтактные пены (КИ 44-55%, плотность 150-160 кг/м³).

Из полиимида SP сделано более 3000 деталей в космическом аппарате «Аполлон», в котором использовано более 487 км проводов с полиимидными покрытиями. В работе [162] произведен комплексный анализ разрушающих факторов на свойства полимерных материалов, эксплуатируемых в космосе в течение 28 и 42 месяцев. Отмечается, что полиимид-фторполимерные плёнки теряют механическую прочность, массу и претерпевают гидрофидизацию (увеличивается поверхностная энергия), алюминизированные плёнки подвергаются большей деградации, чем полиимидные. При экспонировании на низких орбитах полиимидсодержащие плёнки обладают более низкой космической стойкостью, чем фторсодержащие. При этом слой фторполимера, нанесенный на полиимидную подложку, полностью исчезает при экспонировании в космическом пространстве. Отмечается самопроизвольное создание ориентированных анизотропных нано- и микроструктур во внешнем объеме пленок. Оптические, поверхностные и механические свойства плёнок, экспонированных под защитой кварцевых стёкол, не претерпевают значительных изменений.

Еще одна область применения полиимидов – создание волокон на их основе (прочность на разрыв до 850 МПа, модуль упругости - 100 МПа, относительное удлинение при разрыве – 6-8% ,сохраняют 80% свойств при выдержке 100 часов при температуре 300°C). Эти свойства примерно в 1,5-2 раза выше, чем у волокон Kevlar. Полиимидопластики с полиимидной матрицей имеют прочность при растяжении 3,3 ГПа, модуль упругости при растяжении 130 ГПа, относительное удлинение при растяжении 2%) [163].

Полиимиды используются в качестве термостойких (длительная работа при температурах до 250°C) конденсаторов, что значительно превосходит рабочую температуру использования коденсаторной плёнки из полиэтилена, поликарбоната, полипропилена (до 100°C) и фторопласта (до 200°C). При этом при температурах ниже 200°C преобладает гомозаряд, обусловленный поляризацией Максвелла-

Вагнера, а при температурах выше 250°C преобладает абсорбционный гетерозаряд, обусловленный приэлектродной поляризацией. Полиимидная плёнка неоднородна по величине проводимости, однако в отличие от полиэтилентерефталатной плёнки различие в проводимости объема диэлектрика и проводимости приповерхностного слоя минимально [164].

Авторы работы [165] применяют ароматические полиимиды в качестве активатора анионной полимеризации ϵ -капролактама в массе, тем самым химически связывают молекулы между собой, получая пластик с низким водопоглощением (за счёт сшитой структуры) и улучшенной термостойкостью (выше на 30-80°C, чем у немодифицированного полимера).

Полиимидные плёнки применяются в качестве мембран для разделения водородсодержащих смесей. Автор работы [166] проводит тщательный анализ транспортных свойств полиимидов от химического строения элементарного звена и надмолекулярной структуры в полимере. Автор работы отмечает увеличение газопроницаемости полиимидных мембран с гидроксильной группой в диамином фрагменте по сравнению с полиимидами без гидроксильной группы, что связывается с водородными связями между макромолекулами [167].

Диэлектрические свойства полиимидов нашли применение и в микроэлектронике. В частности, из полиимидов изготавливают прецизионные гибкие шлейфы с высокой плотностью выводов шлейфа [168]. Привлекательны полиимиды и с точки зрения использования их в сложных оптических системах хранения и обработки информации, лазерных переключателях излучения [169]. В этой работе автор использовал углеродные нанотрубки, графены и шунгиты для сенсбилизации фоторефрактивных полиимидов. Есть разработки, в которых полиимиды используются в качестве жертвенного слоя при поверхностной микрообработке исполнительных элементов нано- и микроустройств [170]. Плёнки из бициклосодержащих полиимидов используются в жидкокристаллических дисплеях [171].

На основе полиимидов создаются электрореологические суспензии, которые могут менять свои свойства в зависимости от величины внешнего электрического поля. Такие материалы могут использоваться в механических передаточных устройствах, управляемых электрически. Электрореологические суспензии на основе полиимидов обладают откликом на порядок превышающим отклик электрореологических суспензий на основе оксида титана [172].

1.9. ВЫВОДЫ ИЗ ЛИТЕРАТУРНОГО ОБЗОРА

К надувным космическим конструкциям, эксплуатируемым в условиях ближнего космоса, предъявляется широкий диапазон требований, которые не могут быть удовлетворены использованием только одного материала. Согласно литературным данным, в качестве защищающего от радиации космоса слоя могут быть использованы полиимиды, а в качестве прочного каркаса – полиарамидные ткани. Работа по совмещению плёночного связующего на основе полиимидов и основы из полиарамидной ткани является перспективной для создания материала с пониженной плотностью и увеличенной прочностью.

Установлено, что свойства полиимидов и композиционных материалов на их основе зависят в том числе от режима имидизации и используемых добавок. Целенаправленное регулирование процесса имидизации может привести к созданию композиционного материала с заданным комплексом свойств. Также проведен анализ альтернативных сфер применения разрабатываемого материала.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования использовались форполимер полиимида РД (полиамидокислота РД), ткань из полиарамидного волокна «Руслан», а также модифицирующие добавки различной природы.

2.1.1. ПАК-РД

В качестве преполимера разрабатываемых полиимидных материалов использована полиамидокислота (ПАК), синтезируемая в ОАО «МИПП-НПО «Пластик» из диангида 3,3',4,4' - дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (ДФО) и диаминдифенилового эфира резорцина (Диамин Р). (ПАК-РД, ТУ 2311-031-18425183-2011) Схема реакции представлена на рис. 2.1.

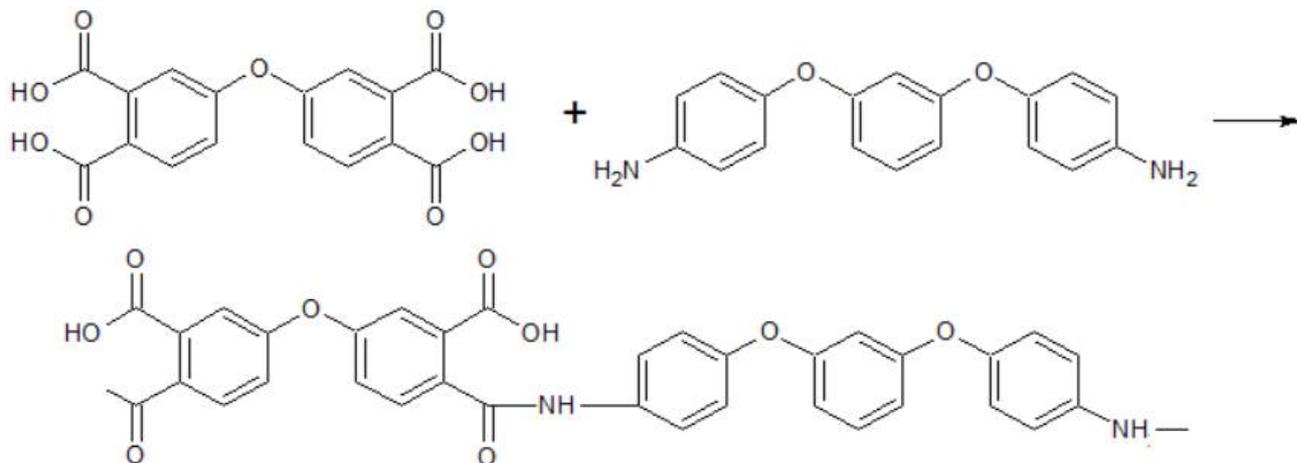


Рисунок 2.1 - Реакция получения полиамидокислоты.

В качестве растворителя полученной полиамидокислоты использовался N,N-диметилформамид (ДМФА), в среде которого и проводился синтез. Конечный продукт синтеза - лак ПАК с массовой долей полиамидокислоты ~15% масс. Лак предназначен для радиационностойкого покрытия эмальпроводов и полиимидной пленки, а также для пропитки угле- и стеклопластиков и других целей.

Температурный режим эксплуатации изделий на основе лака (ПАК-РД)–минус 60° С до плюс 220° С, кратковременно до 300° С.

2.1.2. Лапролат 301г

Лапролат представляет собой олигоэфир с концевыми циклокарбонатными группами. Используется, как активный разбавитель эпоксидных материалов при получении эпоксиуретановых материалов. Циклокарбонат на основе алифатического спирта. Выпускается по техническим требованиям ООО НПП «Макромер» (г.Владимир).

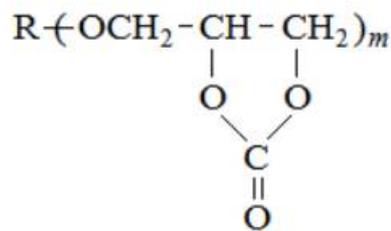


Рисунок 2.2 - Химическое строение Лапролата 301г.

$m = 1-3$; R – остаток моно- или полифункционального спирта.

Лапролаты предназначены для использования в качестве реакционноспособных модификаторов эпоксидных систем для получения эпоксиуретановых материалов различного назначения: покрытий, адгезивов, герметиков, строительных мастик, пигментных паст и т.п. [173]. Отверждаются первичными ди- и полиаминами с образованием гидроксиуретановых связей без использования токсичных изоцианатов. Лапролат 301 – моноциклокарбонат оксипропиленгликоля. Характеристики Лапролата 301г представлены в табл.2.1:

Свойства Лапролата 301г

Наименование показателя	Значение
Внешний вид	Прозрачная жидкость от светло- до темно-коричневого цвета
Массовая доля воды, % не более	0,15
Массовая доля циклокарбонатных групп, %, в пределах	28,0-34,0
Массовая доля эпоксидных групп, %, не более	3,0
Вязкость динамическая при 25°С, мПа·с, в пределах	20,0-35,0

2.1.3. «Лапроксид 301г» и «Лапроксид 703»

Предназначены для использования в качестве реакционноспособных модификаторов и разбавителей эпоксидных составов для покрытий, клеев, мастик, герметиков, адгезивов, эпоксидных пенопластов, стеклопластиковых изделий; антикоррозионных составов; пластификаторов, стабилизаторов и регуляторов вязкости для ПВХ-смол. Выпускаются по ТУ 2226-029-10488057-98 и ТУ 2225-049-10488057-2009. Общая структурная формула Лапроксидов представлена на рис. 2.3.

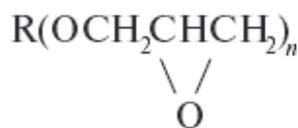


Рисунок 2.3 - Химическое строение Лапроксидов;

$n = 1-3$; R – остаток моно- или полифункционального спирта или алкилфенола.

Низкомолекулярные монофункциональные Лапроксиды (301, 201) рекомендуются, в первую очередь, для тех систем, где требуется минимальная вязкость или для создания высоконаполненных систем с хорошим смачиванием наполнителей. Олигомерные двух- или трехфункциональные Лапроксиды (702, 703, 603) позволяют создавать материалы с хорошей ударопрочностью и приемлемой теплостойкостью (100-115°С) при скорости отверждения системы

близкой к исходной смоле (ЭД-20). Характеристики Лапроксидов 301г и 703 представлены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Свойства Лапроксида 301г и Лапроксида 703.

Наименование показателя	Значение	
	Лапроксид 703	Лапроксид 301г
Внешний вид	Прозрачная жидкость от светло-желтого до светло-коричневого цвета	Прозрачная жидкость от светло-желтого до светло-коричневого цвета
Массовая доля эпоксидных групп, %, в пределах	13,5-16,5	17,0-20,0
Массовая доля гидролизуемого хлора, %, не более	1,2	1,0
Массовая доля воды, %, не более	0,1	0,1
Вязкость динамическая при 25оС, мПа·с, в пределах	90-160	3,0-5,0

2.1.4. Эпоксидные смолы «ЭТФ» и «ЭЛАД ТТ-27»

Термостойкие эпоксидные смолы марок «ЭТФ» (Эпокситрифенольная смола, триглицидиловый эфир 1,1,2-трис(4-оксифенил)-этана) и «Элад ТТ-27» выпускаются НПП «Макромер» (г.Владимир) по ТУ 2225-316-09201208-94 и по ТУ 2225-066-10488057-2011. Применяются как тепло- и химстойкие материалы различного назначения, материалы со стабильными электрическими показателями при повышенных температурах. Смола ЭТФ, отвержденная м-фенилендиамином, способна работать 10000 ч при 200°С, потеря ее массы после кратковременного нагрева при 500°С составляет не более 16%. Материалы на основе смолы ЭТФ характеризуются стабильностью электроизоляционных свойств при нагревании [174]. Смола Элад ТТ-27 Предназначена для использования в качестве связующего

при изготовлении стеклопластиков, а также для получения эпоксидных материалов различного назначения с повышенной тепло- и химстойкостью. Представляет собой специально подобранную композицию эпоксидных смол. Отверждается ангидридами, алифатическими и ароматическими аминами, отвержденные материалы обладают хорошей водостойкостью и химстойкостью в водных растворах нейтральных, основных и кислых солей, разбавленных растворах минеральных кислот, нефтепродуктах и сточных водах нефтепереработки.

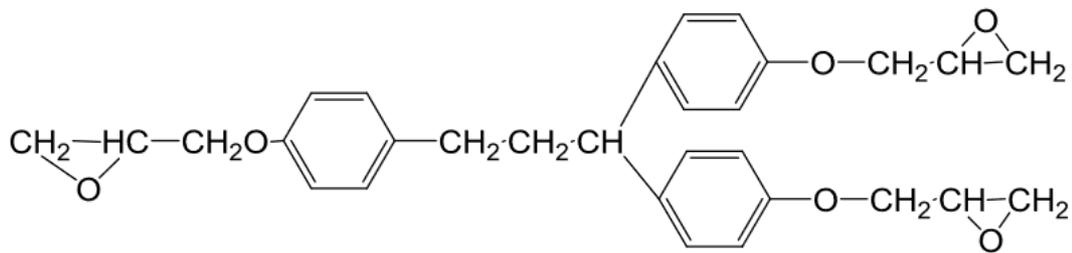


Рисунок 2.4 - Химическая формула эпокситрифенольной смолы

Свойства эпоксидных смол представлены в табл. 2.3 и 2.4:

Таблица 2.3

Смола эпоксидная марки ЭТФ.

Наименование показателя	Значение показателя
Внешний вид	Высоковязкая смола от желтого до коричневого цвета без посторонних включений
Массовая доля эпоксидных групп, %, не менее	19,5
Массовая доля иона хлора, %, не более	0,018
Массовая доля омыляемого хлора, %, не более	1,0
Массовая доля летучих веществ, %, не более	1,0
Температура размягчения по «кольцу и шару», °С.	40-65

Таблица 2.4

Смола эпоксидная «Элад ТТ-27».

Наименование показателя	Значение показателя
Внешний вид	Вязкая прозрачная жидкость
Массовая доля эпоксидных групп, %, не менее	22,5-24,5
Массовая доля воды, %, не более	0,25
Вязкость динамическая при 50°C, мПа·с, в пределах	3000-6000

2.1.5. АДВ-65

Представляет собой универсальное полиуретановое связующее, выпускаемое ООО НПФ «Адгезив» (г. Владимир) по ТУ 2226-112-22736960-2007. Применяется в качестве связующего для резиновой и каучуковой крошки при устройстве высокопрочных пористых упруго-эластичных спортивных покрытий, беговых дорожек, покрытий детских игровых площадок, травмобезопасных покрытий на лестницах и пандусах, а также в производстве штучных изделий (плит, пластин, матов). Характеристики АДВ-65 представлены в табл. 2.5:

Таблица 2.5

Полиуретановое связующее «АДВ-65».

Наименование показателя	Значение показателя
Внешний вид	Однородная жидкость от бесцветного до светло-желтого цвета
Содержание нелетучих веществ, %, не менее	100
Вязкость динамическая при температуре (25±0,5)°C, мПа·с, в пределах	3000-4000
Разрушающее напряжение при разрыве пленки, МПа, не менее	15,0
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	350

2.1.6. Углеродные нанотрубки

Продукт каталитического пиролиза метана. Были использованы многослойные (число слоев - 5-18) углеродные нанотрубки (УНТ) двух типов: содержащих остатки катализаторов кобальта и молибдена суммарной массовой долей 1%, удельной поверхностью 871 м²/г и насыпным весом 0,10 г/см³ (УНТ1) и содержащих остатки катализаторов железа и молибдена суммарной массовой долей 5%, удельной поверхностью 391 м²/г и насыпным весом 0,29 г/см³ (УНТ2) и зольностью менее 0,5%.

2.1.7. Диметилформамид

Бесцветная довольно вязкая жидкость со слабым специфическим «рыбным» запахом из-за наличия продукта разложения — диметиламина. В чистом виде практически без запаха.

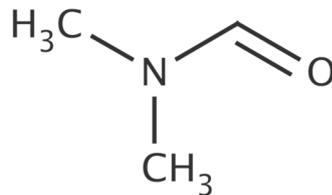


Рисунок 2.5 - Диметилформамид

Часто используемый растворитель для проведения химических реакций и очистки веществ перекристаллизацией, благодаря высокой растворяющей способности как для органических соединений так и частично для неорганических солей [175]. ДМФА является полярным апротонным растворителем с высокой точкой кипения. Обладает довольно сильным раздражающим действием на слизистые оболочки и кожные покровы. [176].

2.1.8. Ткань из полиарамидного волокна

В качестве основы композиционного материала была использована полиарамидная ткань из арамидного волокна «Руслан», получаемого сополимеризацией дихлорангирида терефталевой кислоты, 5(6)амино-2-(пара-

амидофенил)бенимидазола, пара-фенилдиамина, выпускаемая по ТУ (арт. 86-294-05ВО, фабрика «Передовая текстильщица, г.Королев). Свойства ткани представлены в табл. 2.6:

Таблица 2.6

Свойства полиарамидной ткани

Параметр	По основе	По утку
Разрывная нагрузка, Н (при размере полоски 25x100 мм)	3100	4100
Относительное удлинение при растяжении, %	15	4,5
Поверхностная плотность, г/м ²	165±5	

Данная ткань используется как основа для средств индивидуальной защиты. Скорость 50% непробития: 540 м/сек (в сухом и мокром состоянии, 20 слоев ткани).

2.2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе были применены стандартные методы испытаний, отвечающие требованиям ГОСТ, апробированные методики исследования, аттестированное и поверенное испытательное оборудование и стенды, а также современные методы анализа и обработка полученных результатов.

2.2.1. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Кинетика и термодинамика имидизации изучались методом дифференциально-сканирующей калориметрии на приборе Netzsch DSC 214. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)- метод, в котором различие между скоростью теплового потока в образце и скоростью теплового потока в эталоне (стандартном образце) регистрируется как функция температуры и/или времени, когда они подвергаются одной и той же температурной программе в одной и той же атмосфере при использовании симметричной (сдвоенной) измерительной системы. Схема прибора при проведении ДСК теплового потока представлена на рис. 2.6.

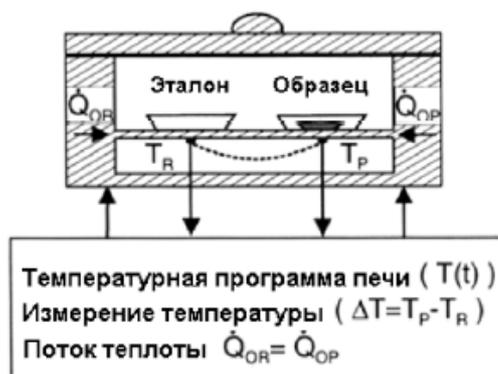


Рисунок 2.6 - Схема ДСК теплового потока. T_R – температура образца, T_P – температура образца, Q_{OR} – тепловой поток от печи к эталону, Q_{OP} – тепловой поток от печи к образцу.

Измеряется различие теплового потока в тигле, содержащем образец, и пустым тиглем или тиглем, содержащим стандартный образец. Измеряемые величины - абсолютная температура образца и разница температур, возникающая между образцом и эталоном, пропорциональная разности теплового потока между ними. Это позволяет оценивать количественно тепловые эффекты. При фазовых переходах на температурной зависимости теплоемкости появляются характерные пики. Физические и химические источники пиков указаны в табл. 2.7.

Таблица 2.7

Физические и химические источники появления пиков ДСК.

	Физические причины		Химические причины		
	Эффекты			Эффекты	
	Эндотермические	Экзотермические		Эндотермические	Экзотермические
Плавление	+		Хемисорбция		+
Кристаллизация		+	Десольватация	+	
Испарение	+		Дегидратация	+	
Сублимация	+		Деструкция	+	+
Адсорбция		+	Окислительная деструкция		+
Абсорция	+		Редокс-реакция	+	+
Десорбция	+		Твердофазная реакция	+	+
Кюри-переход	+		Горение		+
ЖК-переход	+		Полимеризация		+
Стеклование	Пика нет, сдвиг		Сшивание, структурирование		+

В настоящей работе методом дифференциально-сканирующей калометрии оценивались и анализировались в динамическом режиме при разных скоростях нагрева следующие процессы: испарение растворителя, реакция имидзации, химические превращения в модификаторах (олигоэфирциклокарбонат, эпокситрифенольная смола).

2.2.2. ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье

Кинетика реакции имидзации и взаимодействие модификаторов и полимерной матрицы были изучены методом ИК-спектроскопии на приборе Shimadzu IRAffinity-1. ИК-спектроскопия – это абсорбционно-спектроскопический метод. Проводились испытания в области частот от 4600 до 400 см^{-1} . Если частота валентных колебаний в боковых группах или основной цепи совпадает с частотой внешнего поля, то на ИК-спектре возникают полосы поглощения. При этом идентификация полос поглощения производится путем сравнения экспериментальных данных с базами данных. В данной работе был использован FTIR-метод (Фурье-преобразованные ИК-спектры). Схема работы FTIR-спектрофотометра изображена на рис. 2.7.

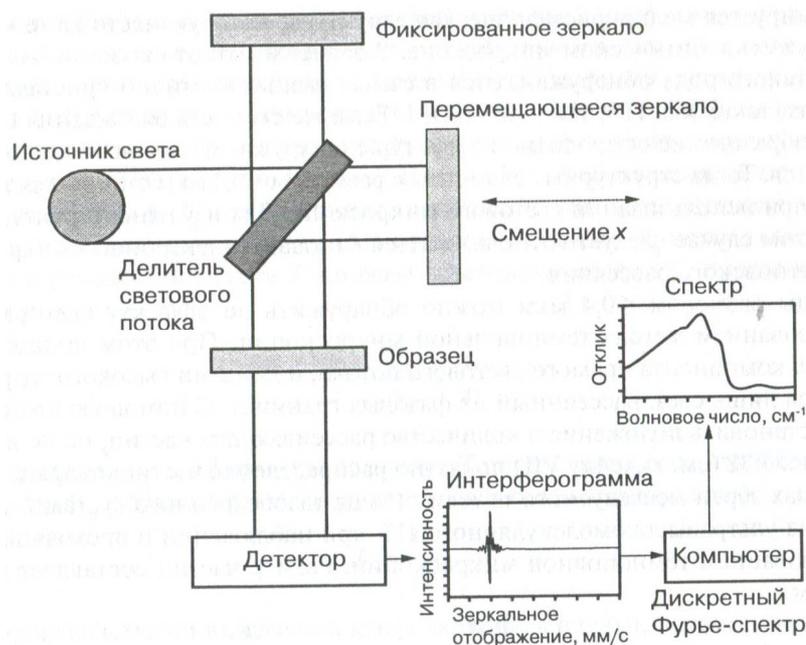


Рисунок 2.7 - Схема, иллюстрирующая принцип действия FTIR-метода [177].

Использовались испытания на «просвет», толщина исследованных плёнок при этом не превышала 50 мкм. При исследовании реакции между полиамидокислотой и олигоэфирциклокарбонатом использовались специальные стеклянные кюветы с запрессованным в стекло хлоридом натрия.

2.2.3. Определение поверхностного натяжения методом Вильгельми

Для определения поверхностного натяжения жидкого связующего в данной работе был использован метод Вильгельми, который основан на измерении силы, необходимой для отрыва тканного полотна, погруженной в жидкость. Измерения проводят по следующей схеме (рис. 2.8): На аналитические весы (1) устанавливают емкость (3) с раствором полиамидокислоты (2). Образец ткани прикрепляют к рамке (5), которая соединяется с подвижным механизмом разрывной машины для равномерного поднимания рамки с тканью из раствора полиамидокислоты. Полотно вместе со стержнем опускается вниз и своей нижней гранью приходит в соприкосновение с исследуемым связующим. Происходит самопроизвольное втягивание пластины жидкостью за счет сил межфазного натяжения. После этого рамку медленно поднимают. Фиксируют показания весов в момент отрыва пластины от поверхности связующего, а также массу связующего, оставшейся на пластине, по разнице показания весов до и после измерения.

Поверхностное натяжение рассчитывают по формуле:

$$\gamma_{LV} = (m_L - m_V)g/2d \quad (2.1)$$

где m_V и m_L – показания весов в момент отрыва пластины и масса связующего, оставшейся на пластине, фиксируемая по разнице показания весов до и после измерения, $2d$ – периметр смачивания тканного полотна шириной d .

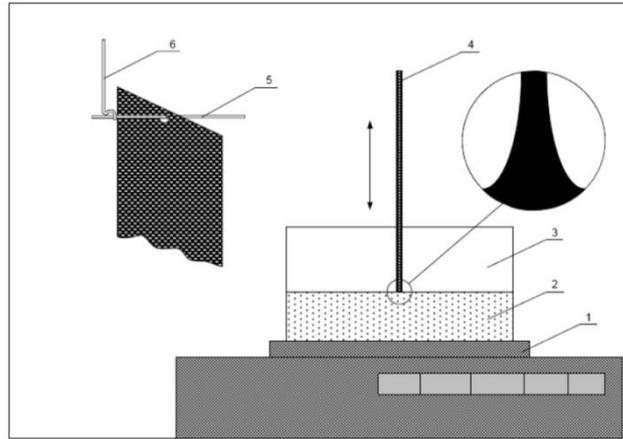


Рисунок 2.8 - Установка для определения межфазного натяжения по методу отрыва пластины. 1 - электронные весы, 2 - исследуемая жидкость, 3 – емкость, 4 – образец ткани из полиарамидного волокна, 5 – рамка, 6 – шток.

2.2.4. Определение углов смачивания

Определение углов смачивания проводили при помощи снимков, полученных фотокамерой Lumenera INFINITY 1-1 М и при помощи программы Photoshop методом «малой капли» [178], основанном на измерении геометрических размеров капли связующего (диаметра основания и высоты), расположенной на горизонтальной поверхности арамидного наполнителя или капель воды или этиленгликоля на поверхностях плёнок полиамидокислоты или полиимида. Краевой угол смачивания вычисляли по формуле сферической головки.



Рисунок 2.9 - Капли воды на заимидизированной плёнке.

2.2.5. Определение адсорбции связующего на поверхности ткани

Изменение Гиббсовской адсорбции во времени изучали на фотоэлектрическом колориметре КФК – 2МП. Для определения величины адсорбции использовался колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК – 2МП с диапазоном длин волн 315-980 нм. Принцип действия колориметра основан на поочередном измерении светового потока F_0 , прошедшего через растворитель или контрольный раствор, по отношению к которому производится измерение, и потока F , прошедшего через исследуемую среду (рис. 2.10).

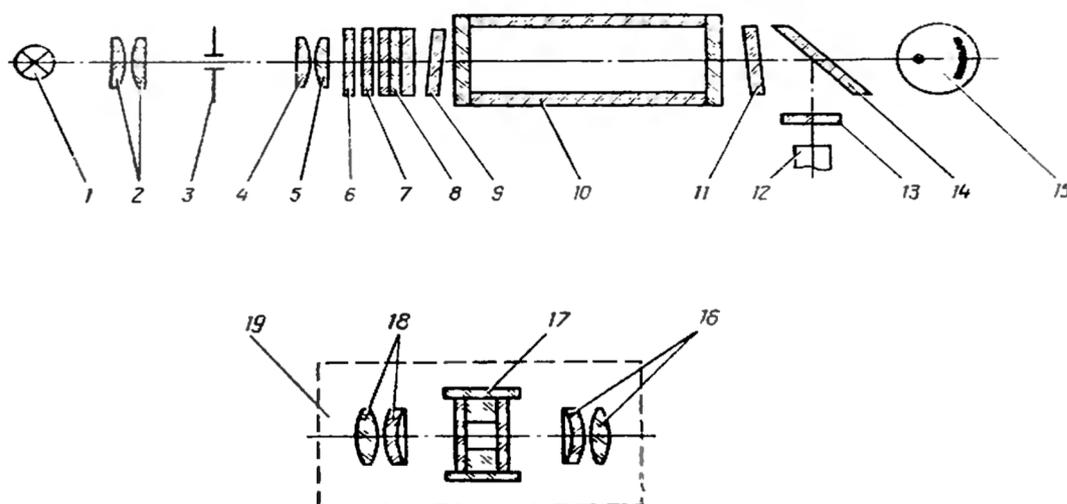


Рисунок 2.10 - Оптическая принципиальная схема КФК-2 МП:

1- лампа; 2 – конденсатор; 3 – диафрагма; 4,5 – объектив; 6 – теплозащитные светофильтры; 7 – нейтральные светофильтры; 8 – цветные светофильтры; 9,11 – защитные стекла; 10 – кювета с исследуемым раствором; 12 – фотодиод ФД-24К; 13 – светофильтр из цветного стекла СЗС-16; 14 – пластина; 15 – фотоэлемент Ф-26; 16,18 – линзы; 17 – кюветы малой емкости; 19 – приставка для микроанализа.

В качестве раствора сравнения был использован диметилформамид. Измерения проводились при длине волны 590 нм, которая была выбрана как наиболее подходящая по градуировочному графику.

Адсорбционные исследования проводились в следующем порядке:

1. *Построение градуировочного графика.*

Готовился ряд растворов исследуемого связующего с известными концентрациями (от 1% до 5% с шагом 0,5%), охватывающих область возможных изменений концентраций этого вещества в исследуемом растворе. Проводились измерения оптических плотностей всех растворов и строился градуировочный график (по горизонтальной оси откладывались известные концентрации полиамидокислоты, а по вертикальной – соответствующие им значения оптической плотности).

2. Определение изменения концентрации исследуемого раствора с течением времени.

Готовился раствор исследуемого связующего с известной концентрацией (5%). В данный раствор помещался адсорбент (полиарамидная ткань). Каждые 30 минут в течение 6 часов и через 24 часа после начала эксперимента проводились измерения оптической плотности раствора. По градуировочному графику определялось значение концентрации раствора. Гиббсовскую адсорбцию определяли как избыток числа молей компонента в объеме поверхностного слоя по сравнению с числом молей этого компонента в равном объеме объемной фазы, отнесенный к единице массы адсорбента.

Значение гиббсовской адсорбции рассчитывали по выражению:

$$\Gamma = \frac{m(\text{раствора}) \cdot (C_0 - C)}{m(\text{адсорбент})} \quad (2.2)$$

, где $m_{\text{р-ра}}$ – масса раствора полиамидокислоты, г;

C_0 – начальное значение концентрации полиамидокислоты в растворе, масс.%;

C – значение концентрации полиамидокислоты в растворе через t минут после погружения полиарамидной ткани, масс.%

$m_{\text{адс}}$ – масса полиарамидной ткани, г.

2.2.6. Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ плёнок и тканей проводили при помощи Derivatograph Q-1500D. Суть анализа заключается в постепенном нагреве исследуемой навески до определенной температуры при постоянной скорости нагрева в среде инертного газа (азота). Исследуется зависимость массы образца от времени выдержки в камере. Строится график $\Delta m=f(t)$, где Δm – отношение навески образца после выдержки к исходной массе образца; t – температура внутри камеры. В нашей работе мы проводили нагрев плёнок и тканей при скорости $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры 500°C .

2.2.7. Определение стойкости к ультрафиолету

Ускоренное световое старение 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 $300 \text{ Вт}/\text{м}^2$, время экспозиции 1 условного года светового старения - 192 часов, суммарная доза энергии составляет $2 \times 10^8 \text{ Дж}/\text{м}^2$. Температура экспонирования – 45°C . Определение стойкости к ультрафиолету проводили по оценке сохранения прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве плёнок после экспонирования в камере.

2.2.8. Определение стойкости к радиации

Определение стойкости к радиации определяли путем сравнения прочности при растяжении материалов до и после облучения радиацией. Облучение радиацией проводили на гамма-установке РУ-6 (ОАО «МИПП-НПО «Пластик», рис. 2.12), предназначенном для радиационной сшивки полиолефиновых плёночных и трубчатых изделий. В качестве источника ионизирующего излучения

использовали радиоизотоп кобальт-60. Образец композиционного материала помещался в камеру установки, где в течение заданного времени облучался γ -частицами. Суммарная доза облучения, поглощенная образцами, составляла 10^4 Мрад.

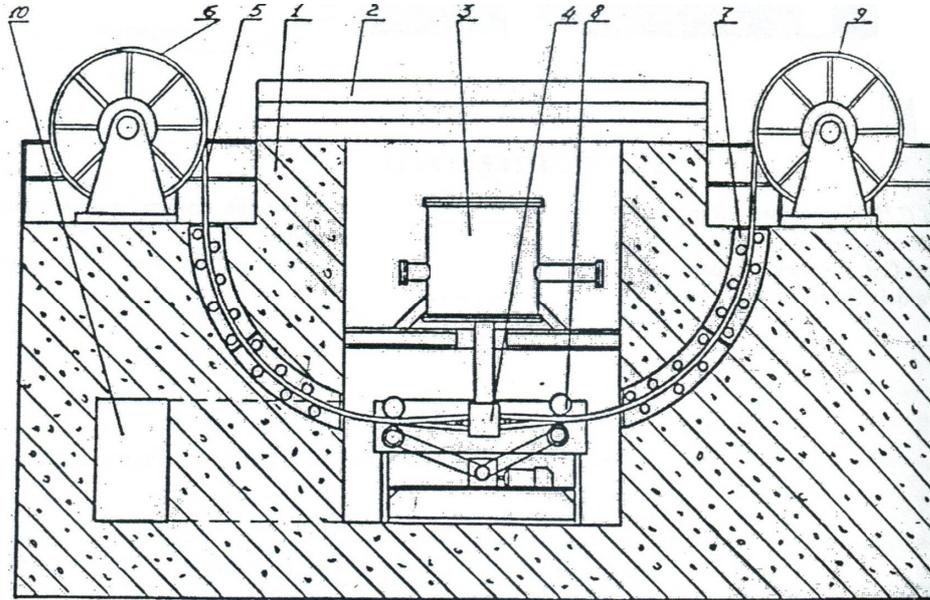


Рисунок 2.12 – Вид радиационно-химической установки в разрезе
 1- бетонный бункер; 2- слой листовой стали; 3- корпус ускорителя; 4-
 раструб разветрки; 5-обрабатываемое изделие; 6- подающее устройство;
 7- прижимные валики; 8- транспортирующий узел; 9- приемное
 устройство; 10- камера.

2.2.9. Адгезионная прочность «волокну-связующее»

Адгезионную прочность «полиимидное связующее – полиарамидная нить» определяли методом вырывания нити из петли. Один образец полиарамидной нити завязывали в петлю, в которую продевали вторую нить, и слегка затягивали (рис. 2.13).

Получившийся незатянутый узел смачивали каплей исследуемого раствора полиамидокислоты и при фиксированной нагрузке (1 Н) затягивали полностью. После этого нить нагревалась в термощкафу для удаления растворителя и проведения имидизации полиамидокислоты. Полученные образцы извлекались из термощкафа, концами разных нитей фиксировались в зажимах разрывной машины

и растягивались. Фиксировалась сила необходимая для вырывания нити. Прочность адгезии рассчитывали, как отношение усилия, необходимое для вырывания, к линейной плотности нити [194].

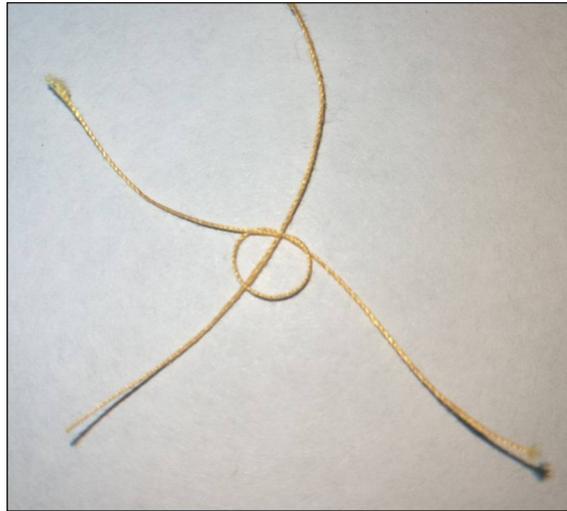


Рисунок 2.13 - Адгезионная ячейка для определения адгезионной прочности между волокном и связующим.

2.2.10. Испытания, проводимые по ГОСТ

Прочностные характеристики полиимидных плёнок и композиционных материалов, объемное электрическое сопротивление плёнок проводили по стандартным гостированным методикам (табл. 2.8)

Таблица 2.8

Наименования испытаний материалов, проводимых по ГОСТ.

Наименование ГОСТ	Определяемая характеристика	Использованное оборудование
ГОСТ 6433.2	Объемное сопротивление, Ом·м	Тераомметр Е6-13А
ГОСТ 14236-81	Прочность плёнок, МПа	Разрывная машина FP-100
ГОСТ 14236-81	Относительное удлинение при разрыве плёнок, %	Разрывная машина FP-100
ГОСТ 30303-95	Разрывная нагрузка тканей, Н	Разрывная машина FP-500
ГОСТ 30303-95	Относительное удлинение при разрыве тканей, %	Разрывная машина FP-500
ГОСТ 29104.1-91	Поверхностная плотность ткани	Аналитические весы Mettler Toledo

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ИМИДИЗАЦИИ И МОДИФИКАЦИИ ПОЛИИМИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ.

3.1. ИЗУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА ИМИДИЗАЦИИ

Полиимиды широко применяются в авиационно-космической технике благодаря сочетанию высоких физико-механических показателей, термоустойчивости, термостабильности, огнестойкости, химической стойкости и способности противостоять радиации и УФ-излучению. Полиимиды особенно интенсивно используются в многослойных конструкциях в качестве связующего материала [179].

Однако, несмотря на ряд достоинств полиимидов, они не лишены и ряда недостатков, среди которых недостаточно высокие значения физико-механических свойств [180]. Актуальной задачей остаётся создание связующего на основе полиимидной матрицы с повышенной эластичностью без потери основных эксплуатационных характеристик.

Для решения вопросов модификации полиимидной матрицы необходимо было в лабораторных условиях оптимизировать процесс имидизации и изучить кинетику этого процесса.

В качестве преполимера использована полиамидокислота (ПАК), синтезируемая в ОАО «МИПП-НПО «Пластик» из диангида 3,3',4,4' - дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (ДФО) и диаминдифенилового эфира резорцина (Диамин Р). В качестве растворителя полученной полиамидокислоты использовался N,N-диметилформамид (ДМФА), в среде которого и проводился синтез. Конечный продукт синтеза - лак ПАК с массовой долей полиамидокислоты ~15% масс.

Оценка изменения физико-механических характеристик полученных ПИ пленок проводилась комплексно: по изменению прочности при растяжении и по изменению относительного удлинения при растяжении.

Первой задачей, поставленной нами в ходе данной работы, был поиск оптимальной температуры для проведения реакции имидизации полученной полиамидокислоты с целью получения полиимида с высокими физико-механическими свойствами, а также изучение кинетики реакции.

Были изготовлены плёнки ПАК методом полива (подложка - фторопласт). Раствор на подложке помещался в термошкаф при температуре 100°C с целью испарения избыточного количества растворителя. Полученные плёнки далее отслаивались от подложки, зажимались в рамки из фторопласта и опять помещались в термошкаф при определенной температуре на 30 минут. При этом протекала реакция имидизации - получение полиимида из полиамидокислоты. Схема реакции имидизации представлена на рис. 3.1.

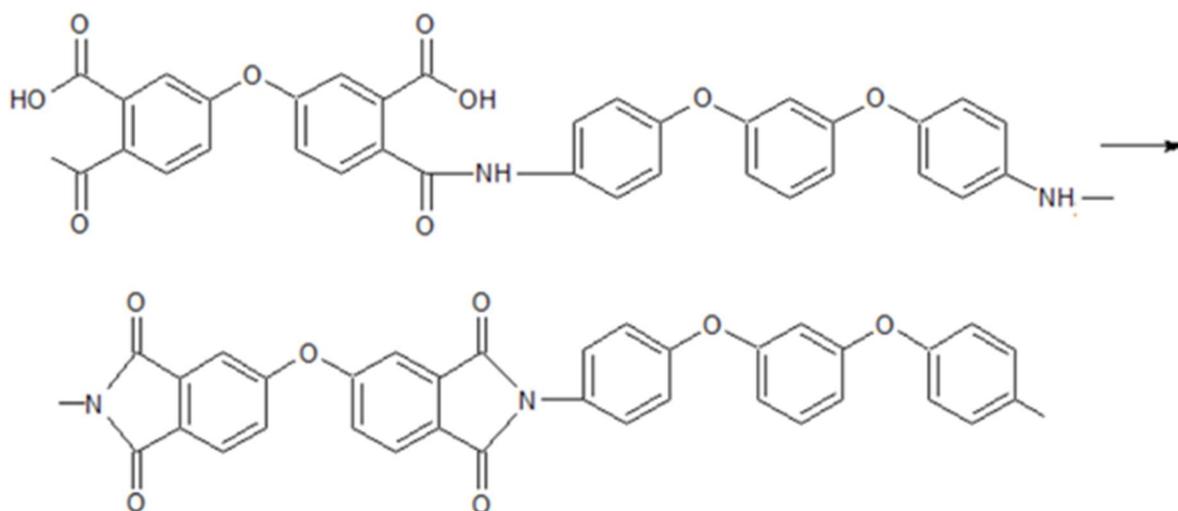


Рисунок 3.1 - Схема реакции имидизации.

Результаты испытаний прочности при растяжении и относительного удлинения при растяжении полученных плёнок от температуры имидизации представлены в табл. 3.1 и на диаграммах рис. 3.2 и рис. 3.3.

Таблица 3.1

Свойства ПИ пленок при различных температурах имидизации.

Температура имидизации плёнок, С°	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при растяжении, %
150	64,9	7,1
180	64,3	6,8
200	70,0	7,2
220	61,8	8,3
250	66,2	11,9
270	71,2	12,0
300	66,8	10,3
320	65,6	9,6

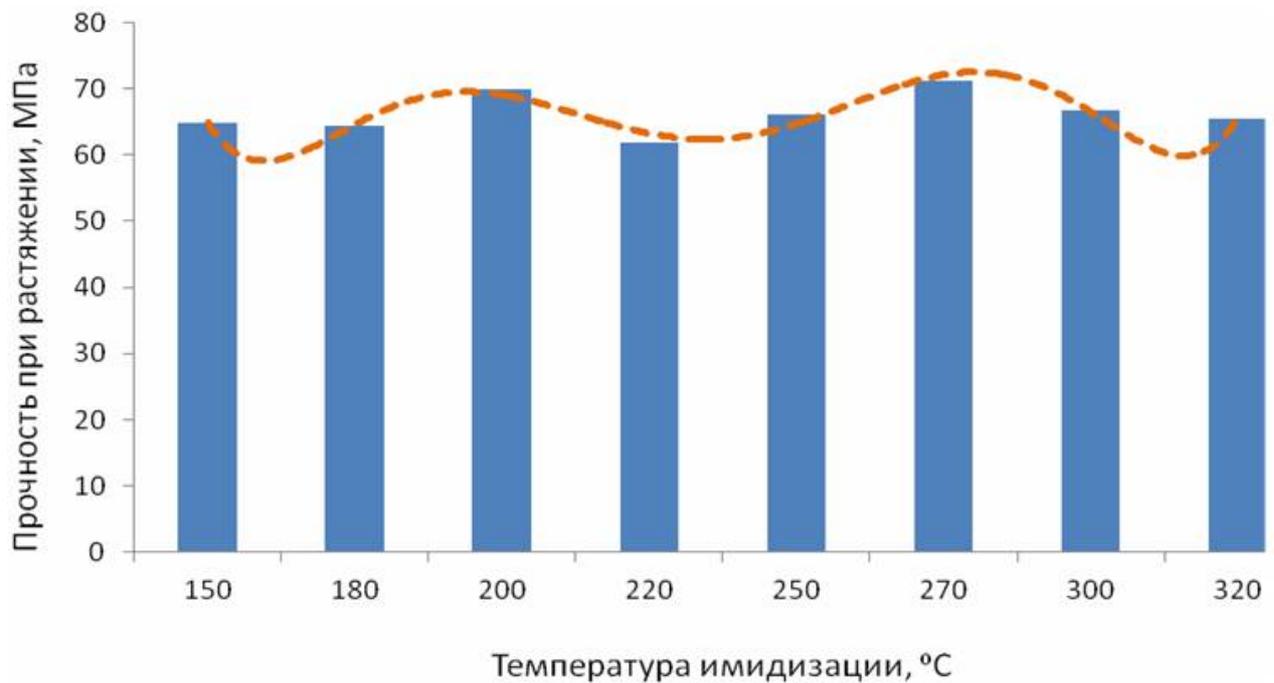


Рисунок 3.2 - Диаграмма зависимости прочности при растяжении от температуры имидизации.

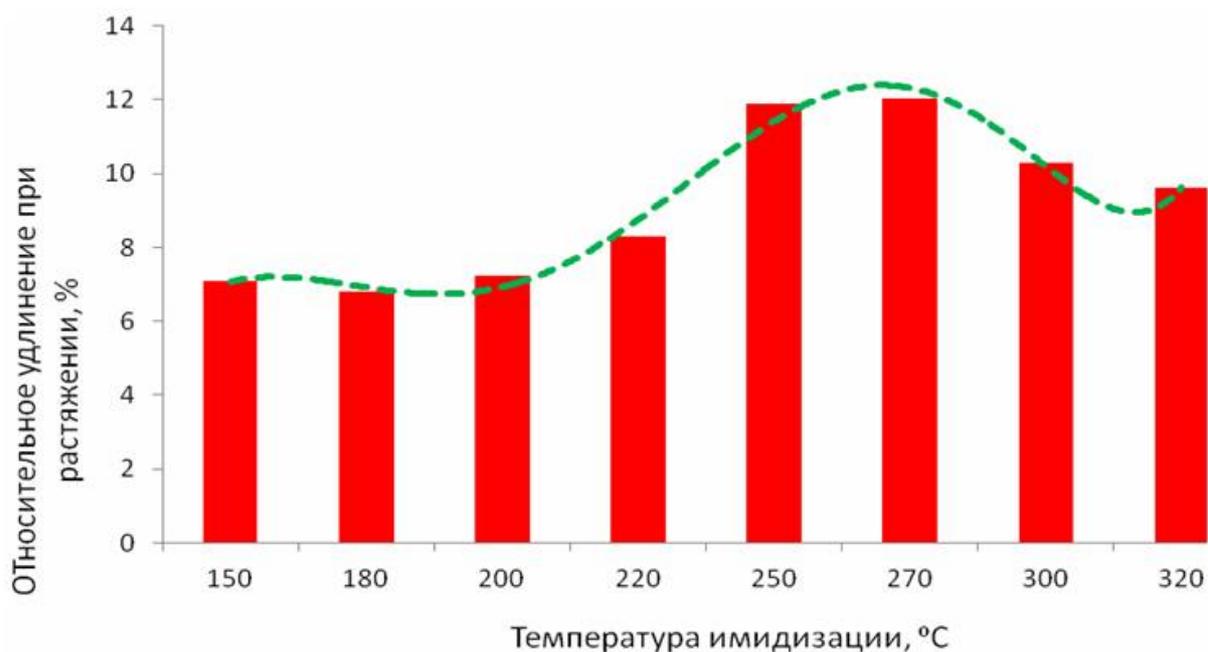


Рисунок 3.3 - Диаграмма зависимости относительного удлинения при растяжении от температуры имидизации.

Как видно из полученных данных, 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. Имидизация ПАК при температурах, превышающих 270°C приводит снова к снижению относительного удлинения пленок при разрыве. Такой ход кривых связан, очевидно, с изменением молекулярной массы полимера в процессе имидизации и с протеканием на заключительных стадиях реакций структурирования, идущих в зависимости от строения полимера на различную глубину [181].

3.2. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ИМИДИЗАЦИИ

С целью изучения продолжительности реакции имидизации, мы провели следующие испытания: образцы ПАК-пленок зажимались во фторопластовые рамки и помещались в термошкаф и нагретый до 250 °C. После этого пленки выдерживались при различных временных значениях: 1, 2, 3, 5, 10, 40, 120, 300

минут. Полученные образцы исследовались методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры исследуемых образцов представлены на рис. 3.4– 3.10.

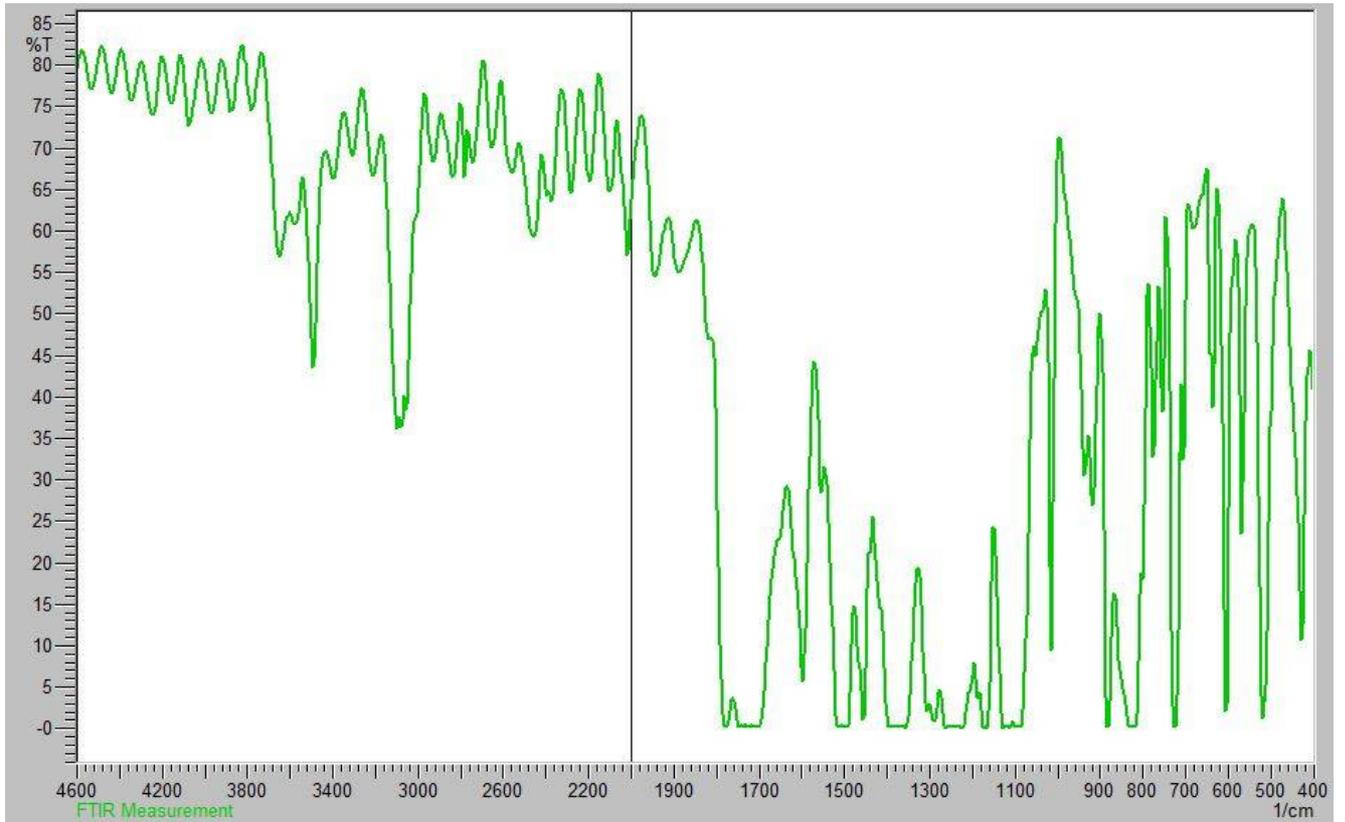


Рисунок 3.4 - ИК-спектр плёнки. Выдержка при 250°C 300 минут

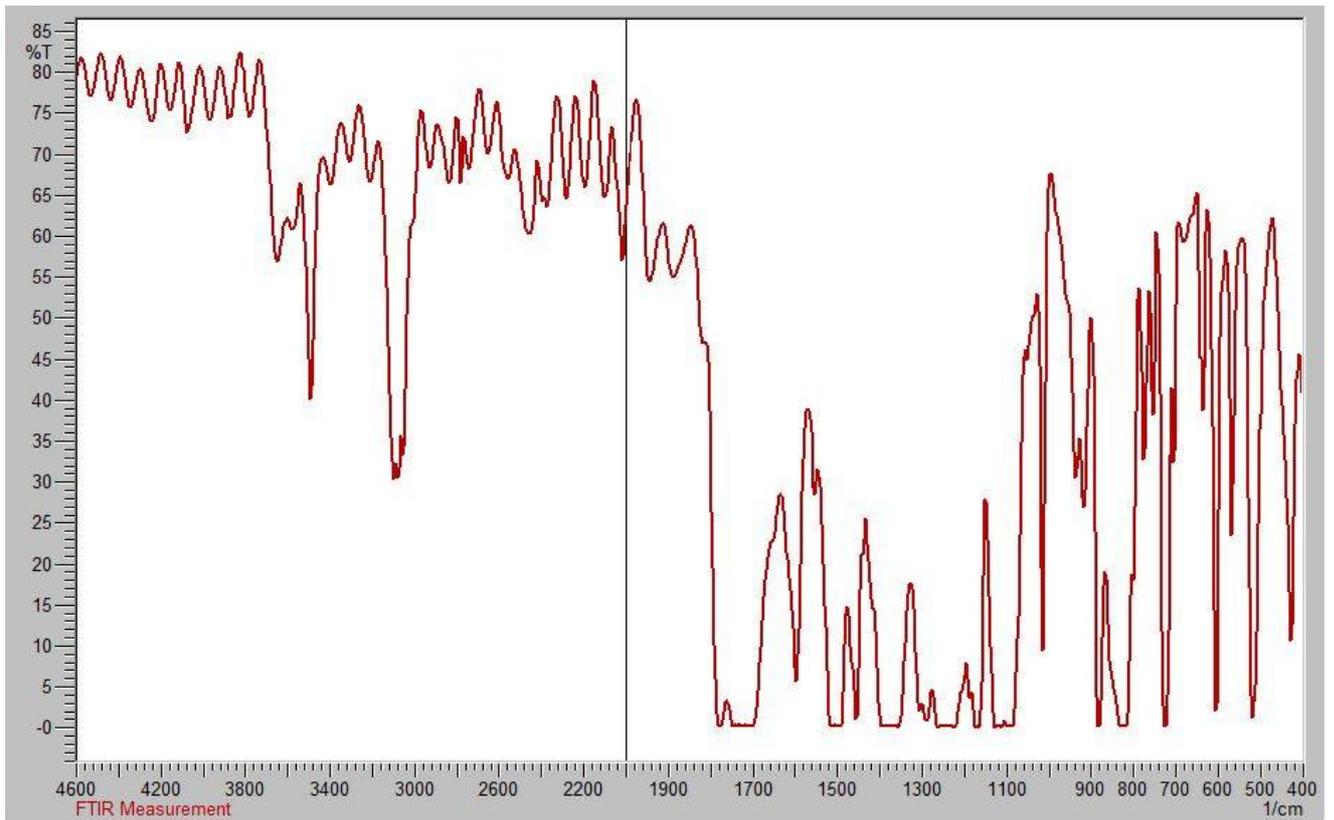


Рисунок 3.5 - ИК-спектр плёнки. Выдержка при 250°C 120 минут

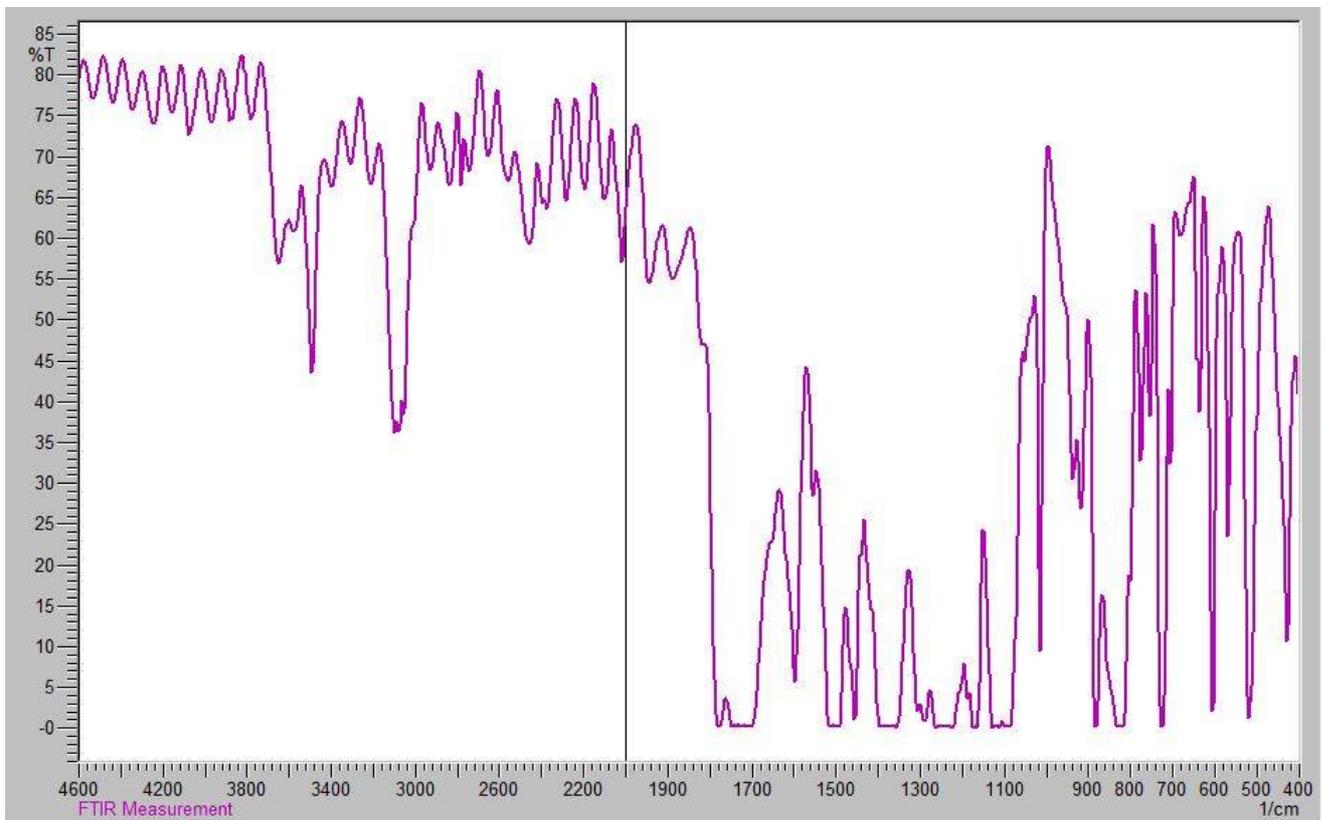


Рисунок 3.6 - ИК-спектр плёнки. Выдержка при 250°C 40 минут

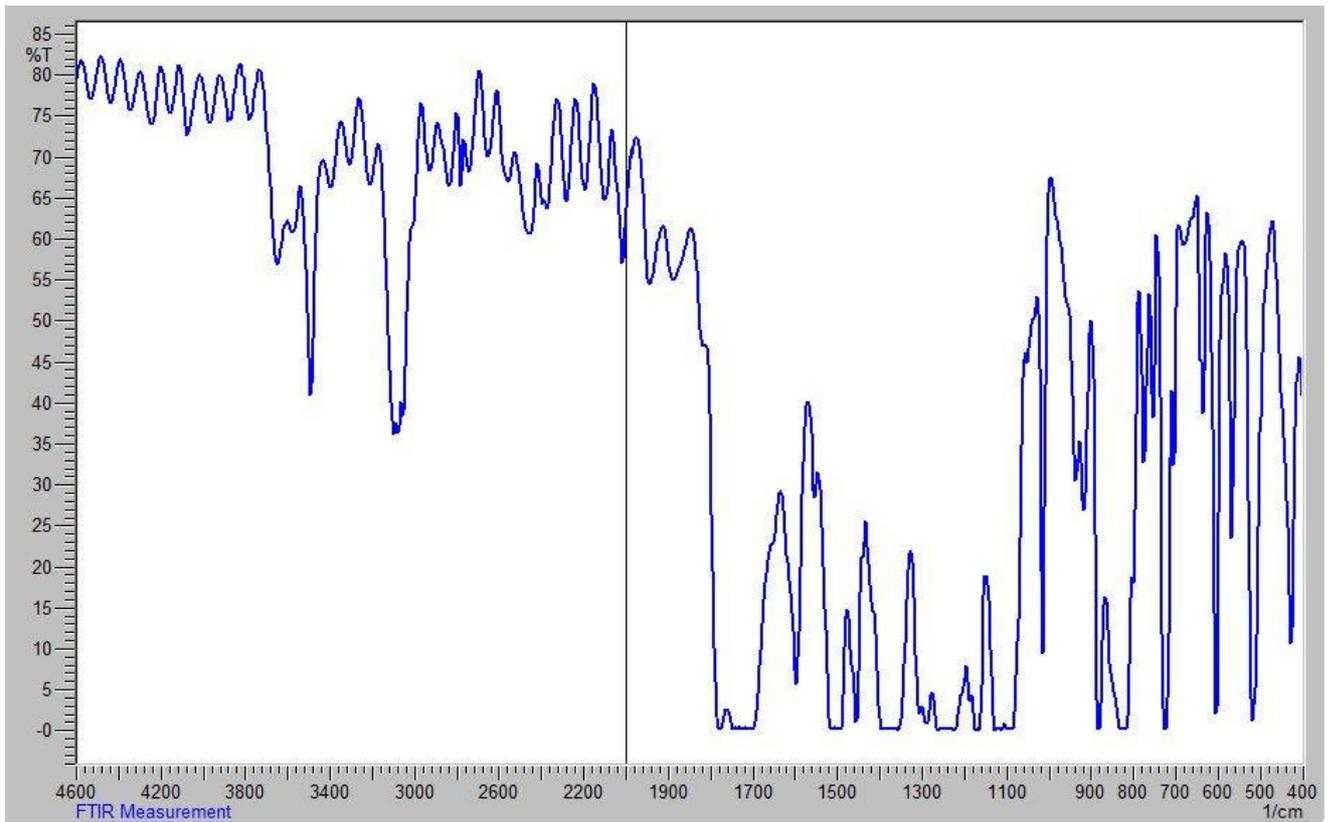


Рисунок 3.7 - ИК-спектр плёнки. Выдержка при 250°C 10 минут

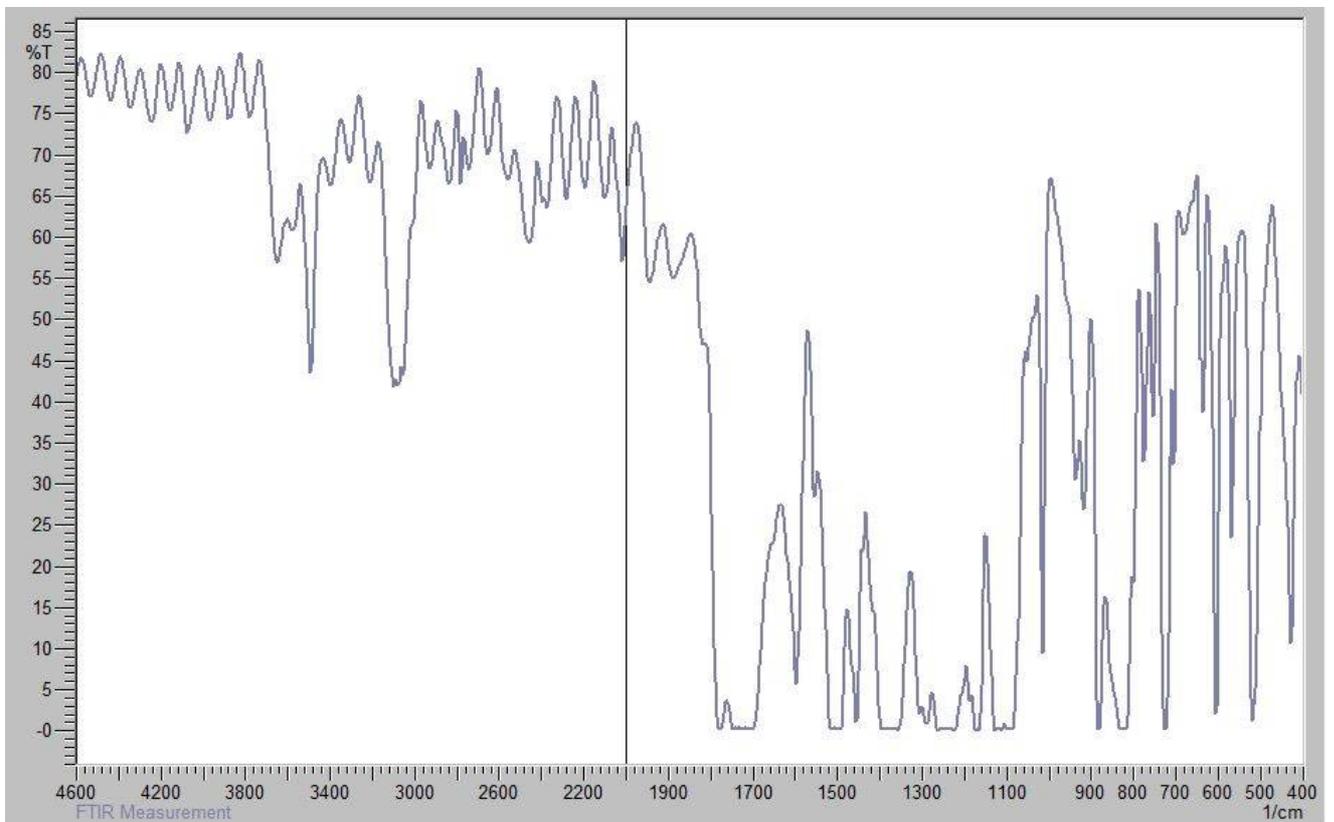


Рисунок 3.8 - ИК-спектр плёнки. Выдержка при 250°C 5 минут

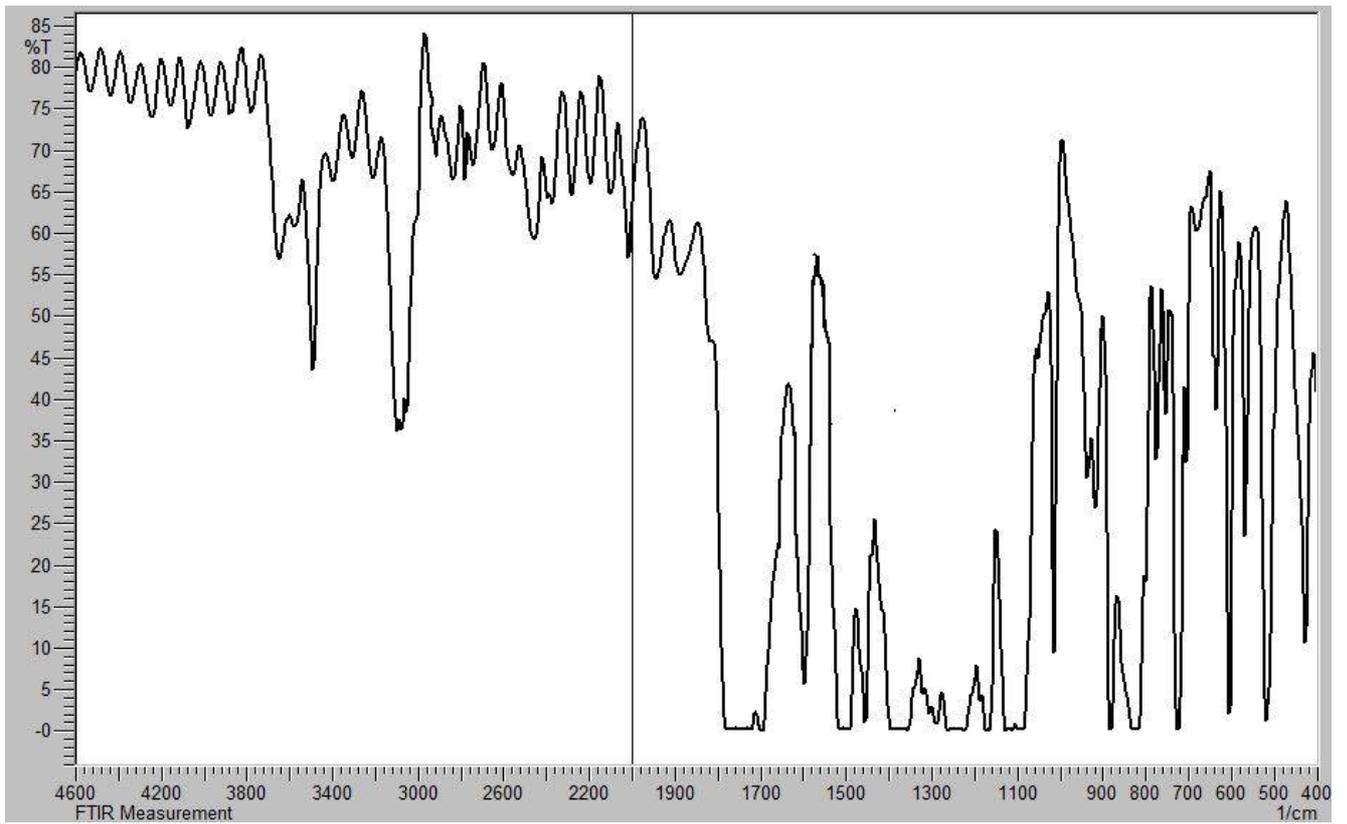


Рисунок 3.9 - ИК-спектр плёнки. Выдержка при 250°C 2 минуты

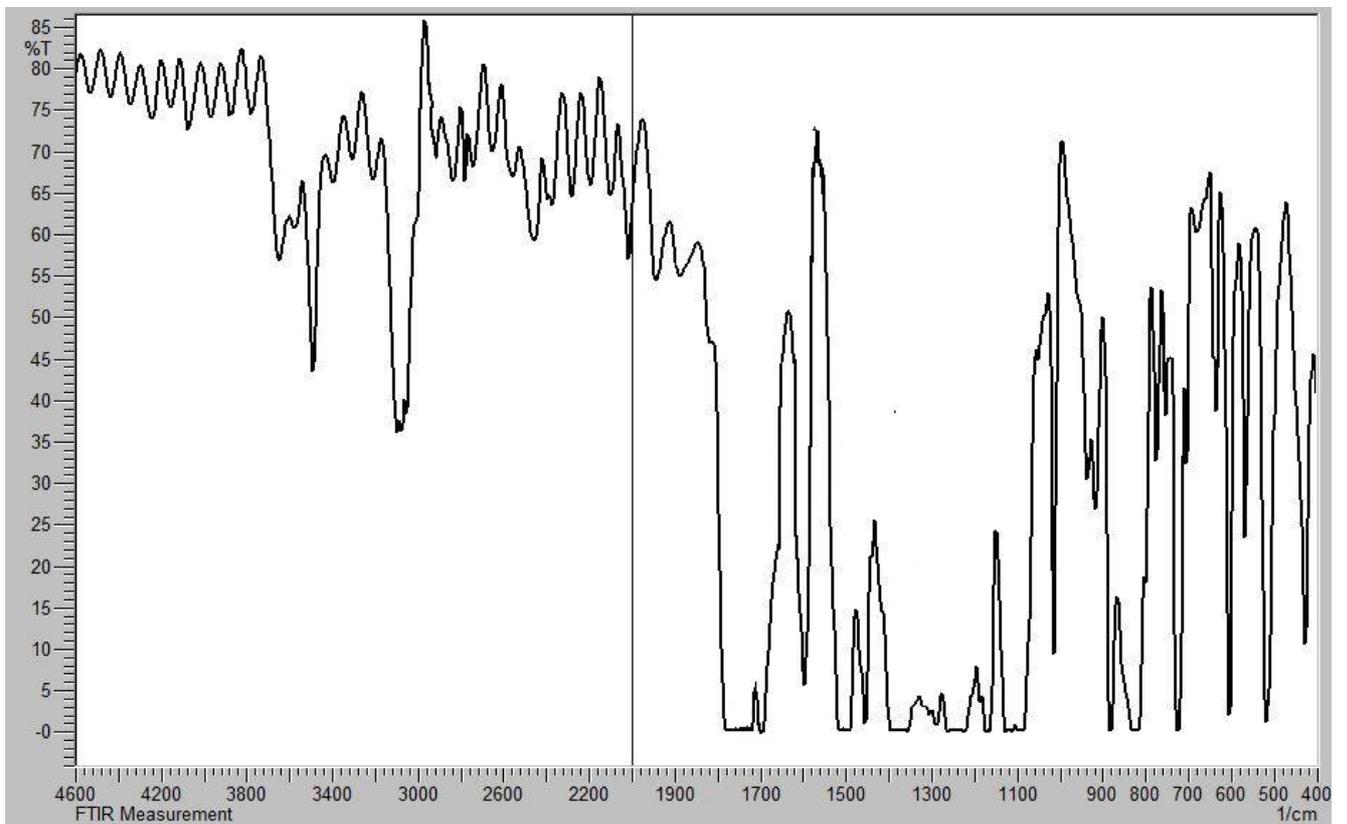


Рисунок 3.10 - ИК-спектр свободной плёнки ПАК

О степени превращения полиамидокислоты в ПИ судят по изменению в ИК-спектрах полимеров интенсивности полос поглощения, характерных для имидных связей (1550, 1680, 3260 см⁻¹), карбоксильных групп (1710 см⁻¹), и по интенсивности полос поглощения, характерных для имидного цикла (720, 1380, 1735, 1780 см⁻¹) [182].

Полноту протекания реакции имидизации плёнок ПИ оценить по формуле [183]:

$$\alpha = \frac{\left(\frac{I_{1780}}{I_{1015}}\right)_{x\%}}{\left(\frac{I_{1780}}{I_{1015}}\right)_{100\%}} \cdot 100\% \quad (3.1)$$

где α - степень имидизации, I_{1780}/I_{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. Далее строилась зависимость $\alpha=f(t)$, где t - время выдержки образца в термошкафу при 250°C. Полученные данные для ПИ представлены в табл. 3.2 и на рис. 3.11.

Таблица 3.2

Зависимость степени имидизации плёнок ПАК от времени выдержки

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

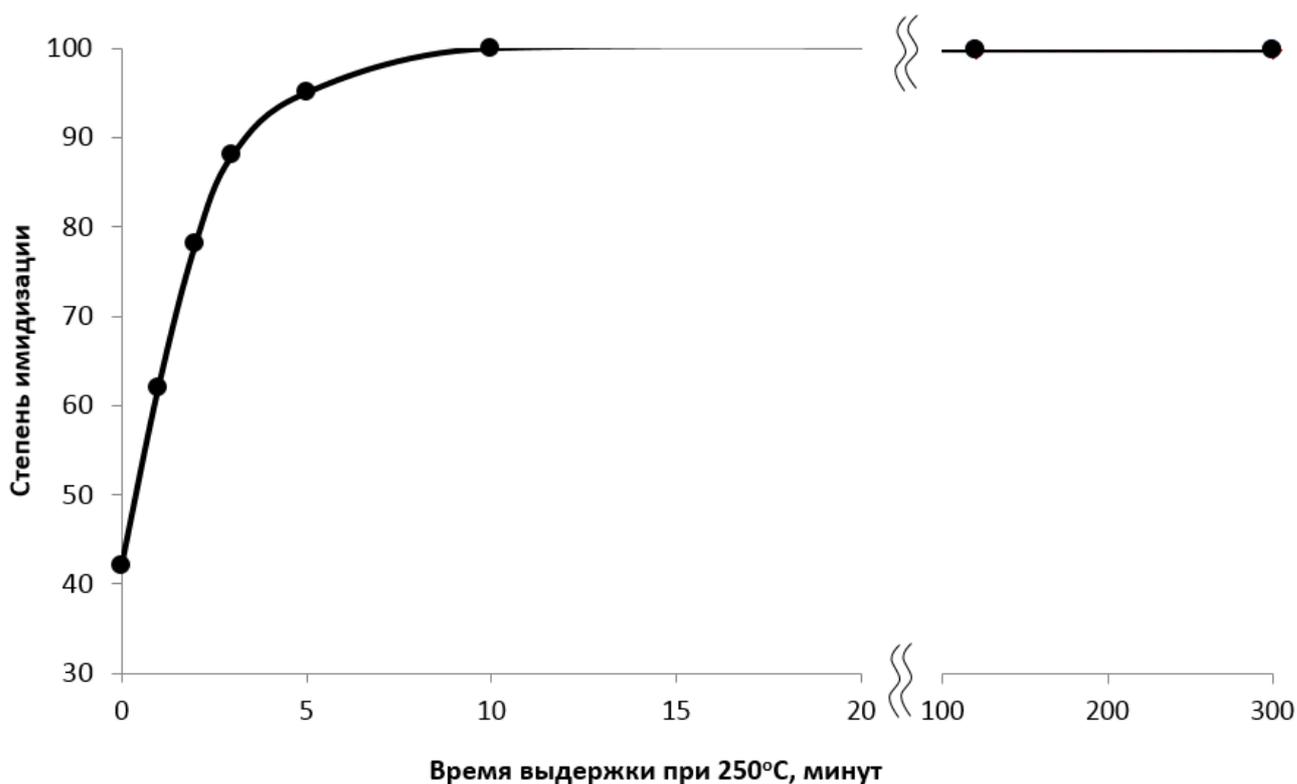


Рисунок 3.11 - Зависимость степени имидизации плёнки ПАК от времени имидизации при 250°C.

По данным ИК-спектров максимальная степень циклизации достигается после прогрева полиамидокислоты при 250 °C уже в течение 10 минут.

С помощью метода дифференциально-сканирующей калориметрии была изучена кинетика процесса имидизации плёнки полиамидокислоты. В тигель помещалась плёнка, затем тигель помещался в прибор, нагревался от комнатной температуры до 250 °C со скоростью 5 °C/мин и выдерживался при этой температуре 60 минут. ДСК-термограмма исследуемого образца представлена на рис. 3.12. На этом же рисунке изображена термограмма повторного сканирования плёнки по тому же температурному режиму.

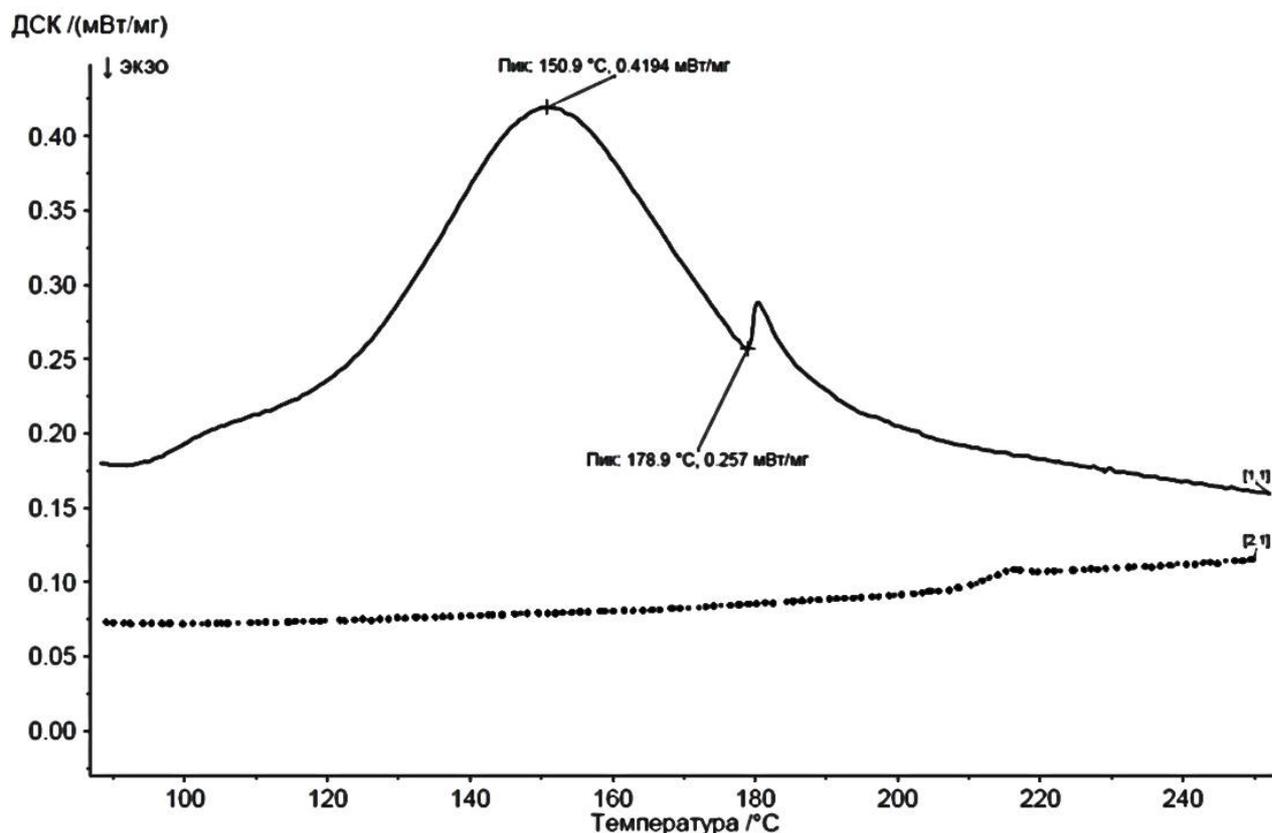


Рисунок 3.12 - ДСК-термограмма. Сплошная линия - кривая ДСК плёнки ПАК (скорость сканирования 5°С/мин); пунктирная линия - кривая ДСК предварительно заимидизированной плёнки (скорость сканирования 5°С/мин)

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

3.3. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

- Установлена зависимость прочности при растяжении и относительного удлинения при растяжении полиимидных плёнок от температуры и времени циклизации. По данным ИК-спектров максимальная степень циклизации достигается после прогрева полиамидокислоты при 250 С° в течение 15 минут.

ГЛАВА 4. МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЁНОК

4.1. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛЁНОК

С целью увеличения прочностных характеристик, полученных полимерных полиимидных материалов, были проведены работы по их модификации. Были апробированы различные модификаторы, в числе которых были термоустойчивые эпоксидные смолы ЭТФ и Элад ТТ-27, моноглицидиловый эфир 2-этилгексанола (Лапроксид 301г), триглицидиловый эфир полиоксипропилентриола (Лапроксид 703), олигоциклокарбонат марки Лапролат 301г, полиуретановое связующее АДВ-65. Все модификаторы были предоставлены компанией «Макромер» (г. Владимир). В лак ПАК вводились модификаторы, массовая доля которых рассчитывалась исходя из массы полиамидокислоты. Плёнки ПАК с различными модификаторами получали в термошкафу при температуре 100°С при выдержке 60 минут.

В табл. 4.1. и 4.2. отображены данные прочности при растяжении и относительного удлинения для модифицированных ПИ пленок.

Таблица 4.1

Прочность при растяжении плёнок ПИ

Модификатор	Концентрация модификатора					
	0	2	5	10	15	20
Лапроксид 703	55,8	-	53,2	55,9	44,6	-
Лапроксид 301г	55,8	-	44,1	-	-	-
Лапролат 301г	55,8	23,2	13,7	15,2	27,6	-
Элад ТТ-27	55,8	-	53,7	-	-	-
ЭТФ	55,8	82,0	47,4	38,0	37,4	-
АДВ-65	55,8	60,4	37,4	62,0	34,1	21,1

Относительное удлинение при растяжении плёнок ПИ

Модификатор	Концентрация модификатора					
	0	2	5	10	15	20
Лапроксид 703	9,2%	-	9,2%	9,8%	9,8%	-
Лапроксид 301г	9,2%	-	8,5%	-	-	-
Лапролат 301г	9,2%	14,4%	5,9%	10,2%	17,6%	-
Элад ТТ-27	9,2%	-	8,2%	-	-	-
ЭТФ	9,2%	10,9%	11,7%	10,6%	6,3%	-
АДВ-65	9,2%	10,5%	10,5%	12,4%	11,1%	8,5%

Видно, что введение 15% «Лапролата 301Г» приводит к увеличению относительного удлинения при растяжении на 8%, а введение 2% ЭТФ приводит к увеличению показателя прочности при растяжении примерно в 1,5 раза.

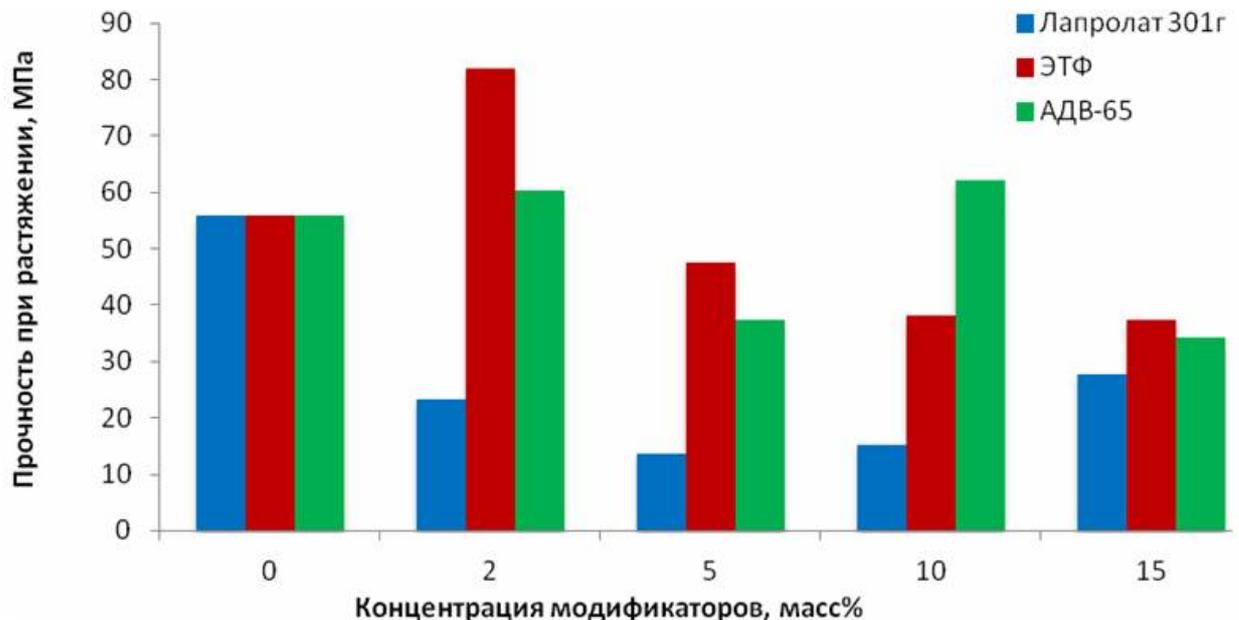


Рисунок 4.1 - Зависимость прочности на разрыв от концентрации модификатора.

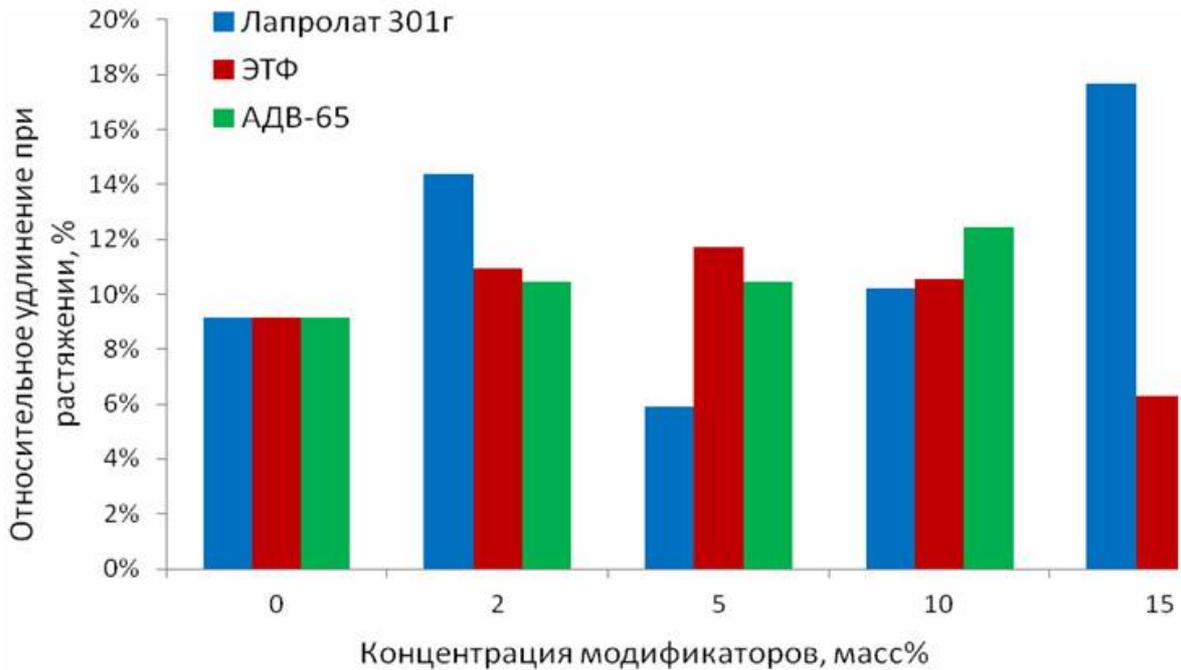


Рисунок 4.2 - Зависимость относительного удлинения от концентрации модификатора.

Положительный эффект удалось достигнуть, вводя в полиамидокислоту термоустойчивую эпоксидную смолу марки ЭТФ. В остальных случаях наблюдалось резкое снижение прочностных характеристик, которое, по-видимому, связано с низкой совместимостью компонентов смеси. При добавлении модификаторов в концентрациях, превышающих 15% масс. относительно массы чистой ПАК наблюдается заметное охрупнение материала.

Прочность при растяжении и относительное удлинение при растяжении модифицированных ЭТФ ПИ-плёнок, представлены на рис. 4.3.

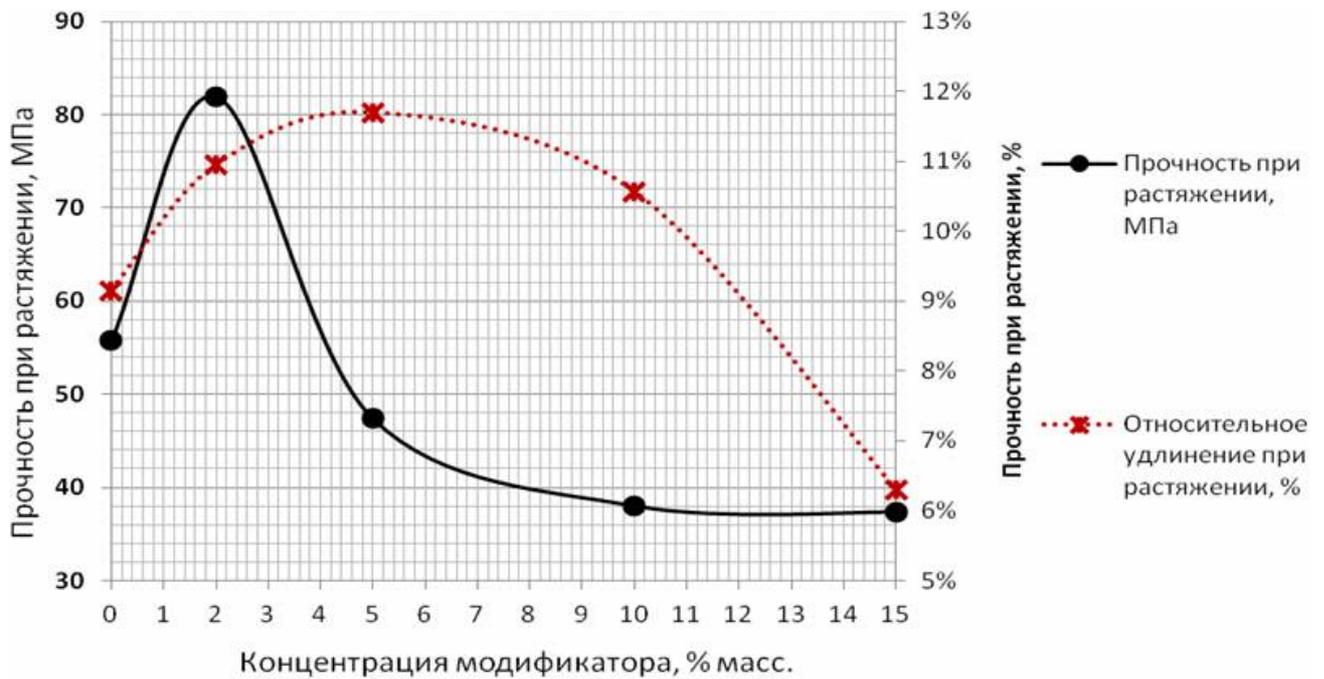


Рисунок 4.3. Свойства плёнок ПИ при различном содержании ЭТФ.

Из рис. 4.3. видно, что оптимальное содержание смолы ЭТФ в композициях составляет 2% масс. Дальнейшее добавление смолы ЭТФ нецелесообразно, происходит резкое снижение прочности при растяжении. Полученные плёнки прозрачны, имеют золотистый окрас.

Такой характер влияния модификаторов на свойства плёнок полиимида можно объяснить возможными структурными изменениями в полимере в присутствии модификатора: увеличение подвижности надмолекулярных образований (об этом свидетельствует снижение вязкости полиамидокислоты при модификации «Лапролатами») приводит к ускорению релаксационных процессов и позволяет формировать в полимере при переработке более энергетически уравновешенную надмолекулярную структуру с меньшим уровнем внутренних напряжений и улучшенными физико-механическими свойствами.

Известно, что введение в состав полимерной матрицы наноразмерных добавок способно увеличить прочностные характеристики полимерных термостойких материалов [143]. В связи с этим особый интерес представляет введение наноразмерных материалов в состав полиимидной матрицы. Существует два подхода, позволяющих ввести наноразмерные добавки в состав полиимида:

введение готовых наночастиц в полимерную матрицу на различных стадиях ее формирования или параллельный синтез полимерной матрицы и добавление наночастиц к ней [184]. В нашей работе мы пошли первым путем: добавление в полиамидокислоту готовых наноразмерных модификаторов. Были использованы углеродные нанотрубки (УНТ) двух типов: содержащих остатки катализаторов кобальта и молибдена суммарной массовой долей 1%, удельной поверхностью $871 \text{ м}^2/\text{г}$ и насыпным весом $0,10 \text{ г}/\text{см}^3$ (УНТ1) и содержащих остатки катализаторов железа и молибдена суммарной массовой долей 5%, удельной поверхностью $391 \text{ м}^2/\text{г}$ и насыпным весом $0,29 \text{ г}/\text{см}^3$ (УНТ2) и зольностью менее 0,5%. Однако на стадии механического добавления наночастиц в полимерную матрицу возникает проблема невозможности их равномерного распределения в массе лака полиамидокислоты. С этой целью были приготовлены суперконцентраты нанотрубок в олигоэфиркарбонате марки Лапролат 301г («Макромер», г.Владимир). Распределение наполнителя проводилось при помощи ультразвукового диспергатора МОД МЭФ 91 с рабочей частотой 22 кГц и интенсивностью ультразвукового воздействия $250 \text{ Вт}/\text{см}^2$. Процесс диспергирования длился 3 минуты для каждого типа нанотрубок.

К раствору полиамидокислоты добавлялся полученный суперконцентрат УНТ и Лапролат 301 для установления массовой доли последнего в полученной плёнке 15%. Плёнки формовались в термошкафу по описанной выше технологии. Далее полученные плёнки испытывались по ГОСТ 14236-81 на определение относительного удлинения при растяжении и прочность при растяжении. Скорость растяжения составляла $50 \text{ мм}/\text{мин}$. Полученные данные представлены на рис. 4.4. и 4.5.:

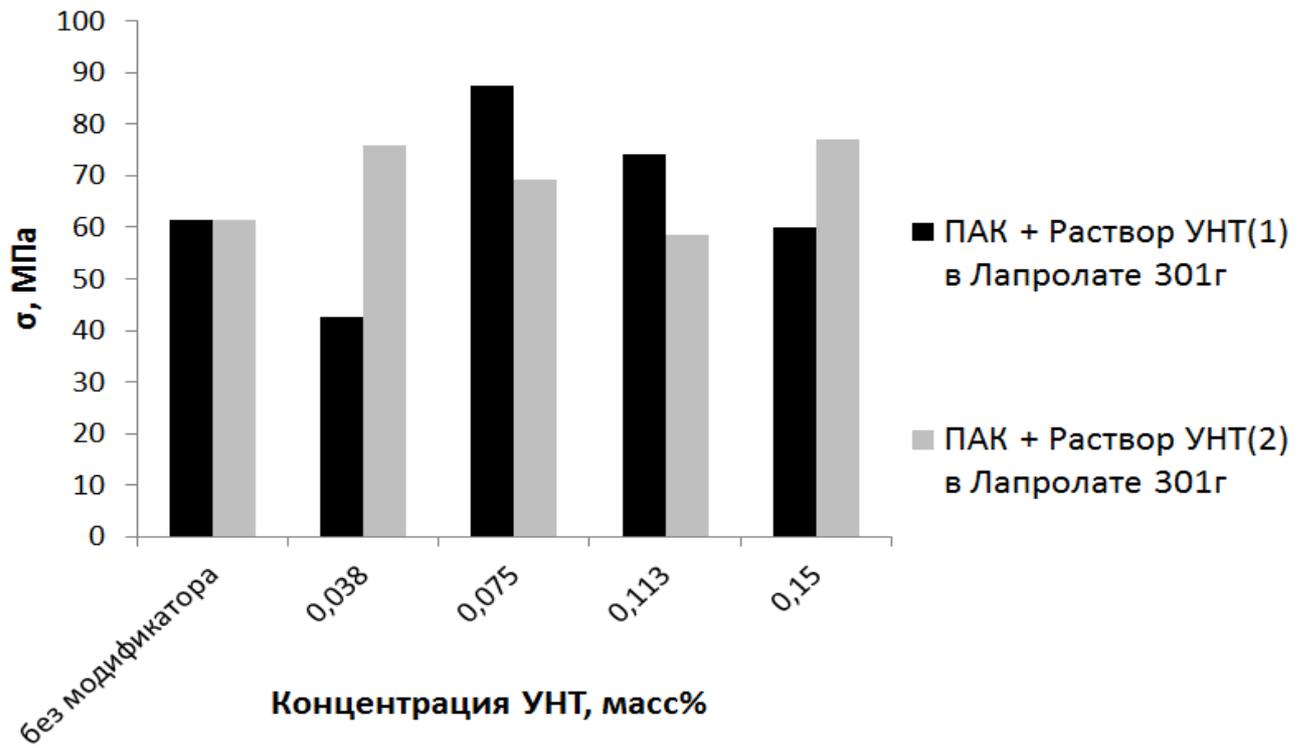


Рисунок 4.4 - Зависимость прочности при растяжении полиимидных плёнок от концентрации углеродных нанотрубок. УНТ(1) – 1% суперконцентрат УНТ Со Мо 1% в Лапролате 301г; УНТ(2) – 1% суперконцентрат УНТ Fe Мо 5% в Лапролате 301г.

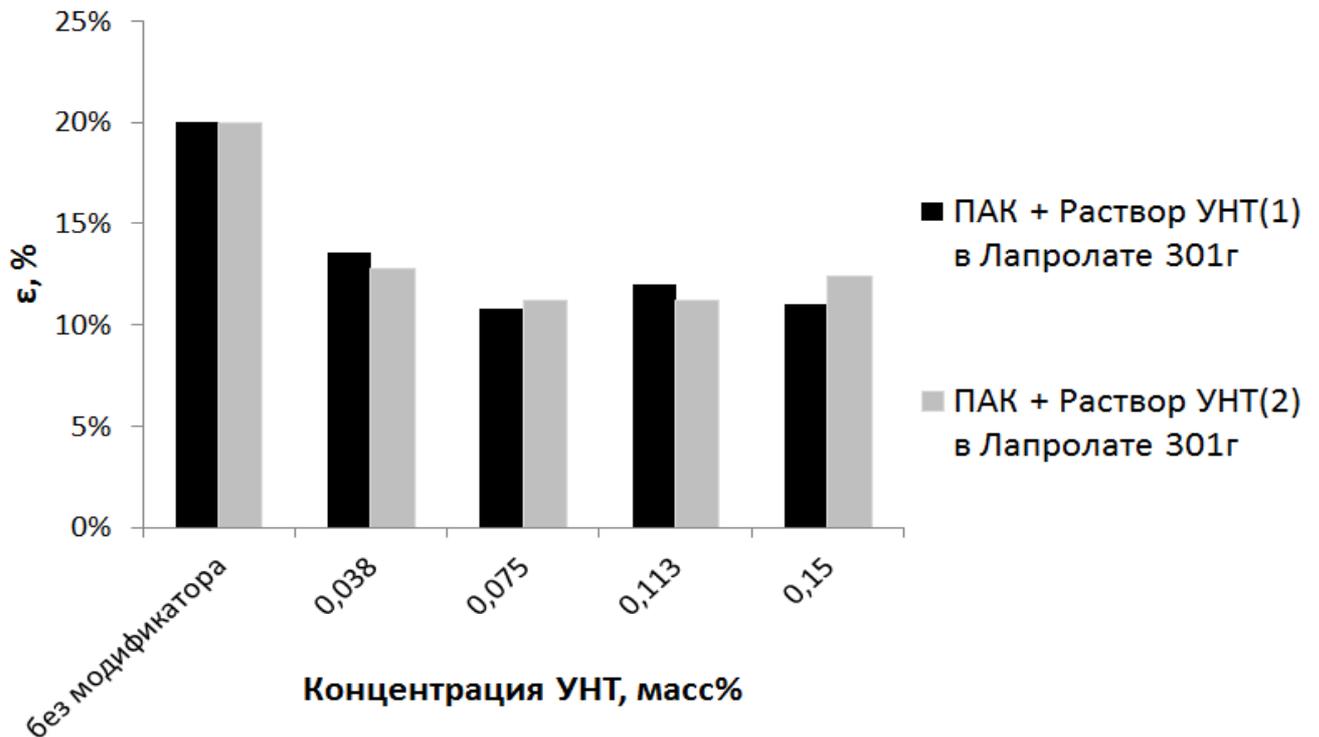


Рисунок 4.5 - Зависимость относительного удлинения при разрыве полиимидных плёнок от концентрации углеродных нанотрубок. УНТ(1) – 1% суперконцентрат УНТ Со Мо 1% в Лапролате 301г; УНТ(2) – 1% суперконцентрат УНТ Fe Мо 5% в Лапролате 301г.

Как видно из полученных данных, введение наноразмерных наполнителей негативно влияет на относительное удлинение при разрыве, однако способно увеличить прочность плёнок, что оказалось актуально при добавлении суперконцентрата УНТ1 с массовой долей УНТ в лаке ПАК-РД 0,075% и при добавлении суперконцентрата УНТ2 с массовой долей УНТ в лаке ПАК-РД 0,15%. Полученные модификаторы получили в дальнейшей работе наименования Наномодификатор №1 и Наномодификатор №2 (НМ1 и НМ2).

4.2. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИИМИДОВ

Исследование изменений в структуре, которые протекают в полиимидных материалах при модификации, мы исследовали при помощи методов ИК-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Первой важной задачей были исследование влияние модификаторов на кинетику процесса имидизации. С этой целью мы воспользовались соотношением (3.1). Полученные данные представлены в табл. 4.3. и на рис. 4.6.

Таблица 4.3

Зависимость степени имидизации плёнок от времени имидизации при 250°C.

Композиция	Выдержка при 250°C, минут								
	0	1	2	3	5	10	40	120	300
ПАК без модификаторов	42	62	78	88	95	100	100	100	100
ПАК + 15% Лапролат 301г	41	49	59	68	87	96	100	100	100
ПАК + 2% ЭТФ	72	78	84	90	94	98	100	100	100

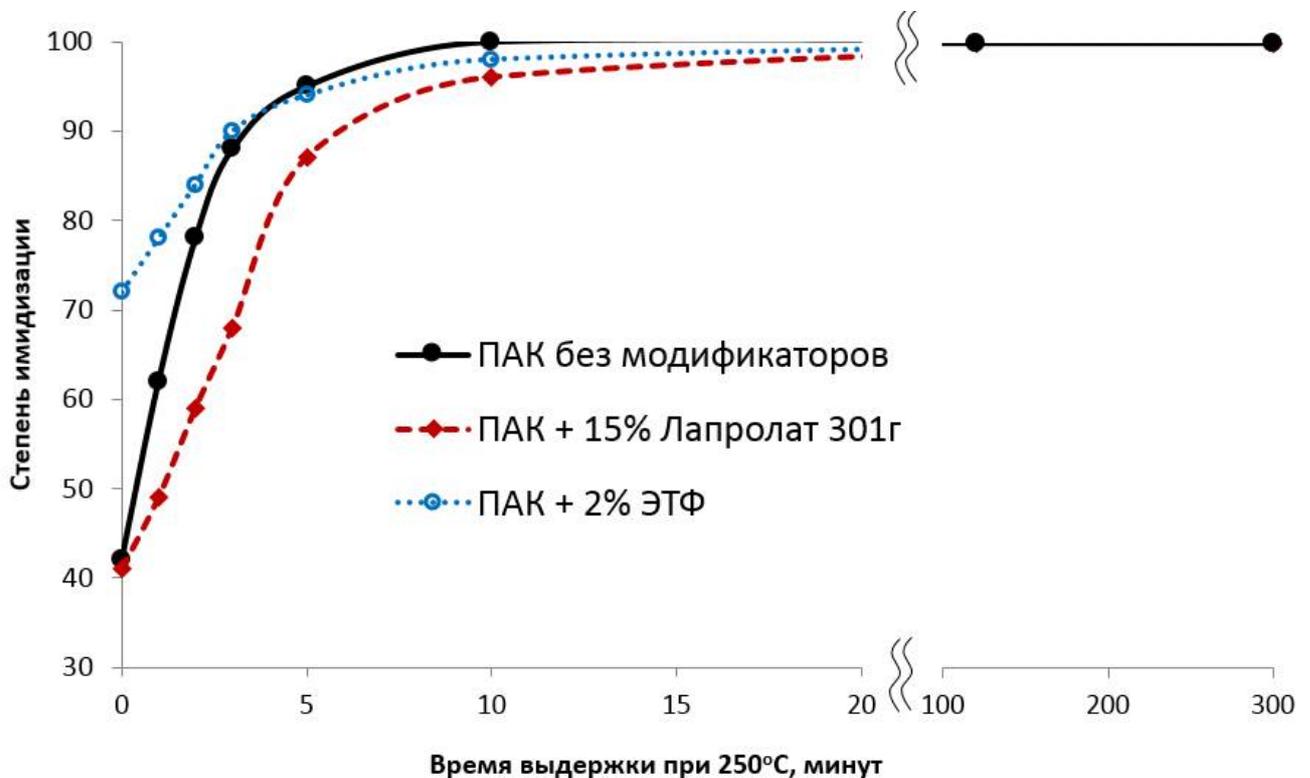


Рисунок 4.6 - Зависимость степени имидизации плёнок от времени имидизации при 250°C.

Как видно из рис. 4.6, Начальная степень имидизации плёнки с эпокситрифенольной смолой (2% масс) после удаления растворителя при 100°C составляет 72% против 42% у плёнки без модификаторов. По-видимому, это связано с тем, что эпокситрифенольная 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 мы связываем 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.

Таким образом, используя ЭТФ, можно добиться существенного повышения качества выпускаемой пленки и резкого увеличения производительности оборудования для получения полиимидной пленки, так как на стадию имидизации поступает не пленка ПАК, а полимер, в котором степень циклизации уже составляет порядка 72%. Процесс термической доциклизации в термокамере при промышленном изготовлении плёнки может быть значительно сокращен по длительности, что также способствует ускорению завершения всего процесса.

Для изучения влияния модификаторов на термодинамические характеристики реакции имидизации было предложено исследовать системы методом ДСК. В алюминиевый тигель наливался лак ПАК. Далее тигель

запрессовывался, крышка тигля перфорировалась для предотвращения взрыва при испарении ДМФА. Тигель помещался в прибор, который сканировал тепловой поток при разных скоростях нагрева. Примеры полученных ДСК-термограмм представлены на рисунках 4.7. и 4.8..

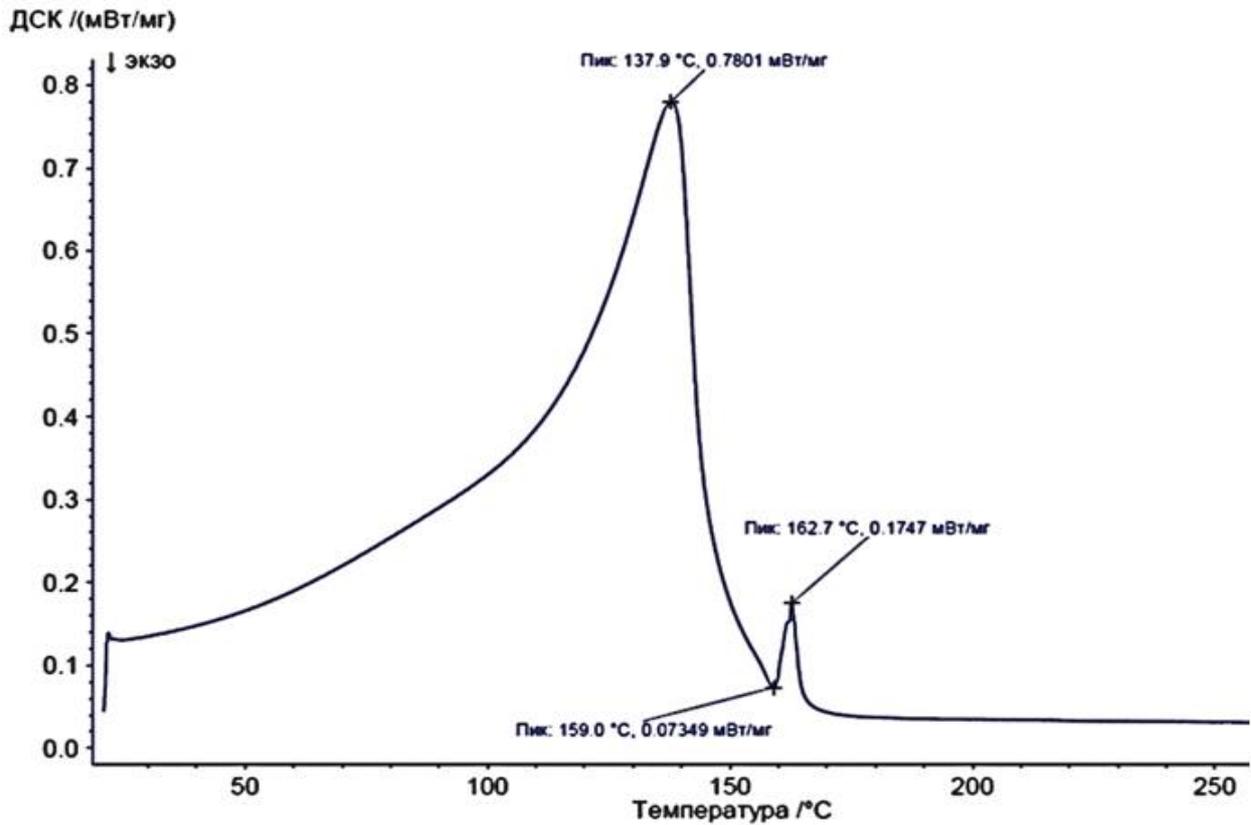


Рисунок 4.7 - ДСК-термограмма лака ПАК-РД без модификаторов.
(Скорость сканирования 3°C/мин)

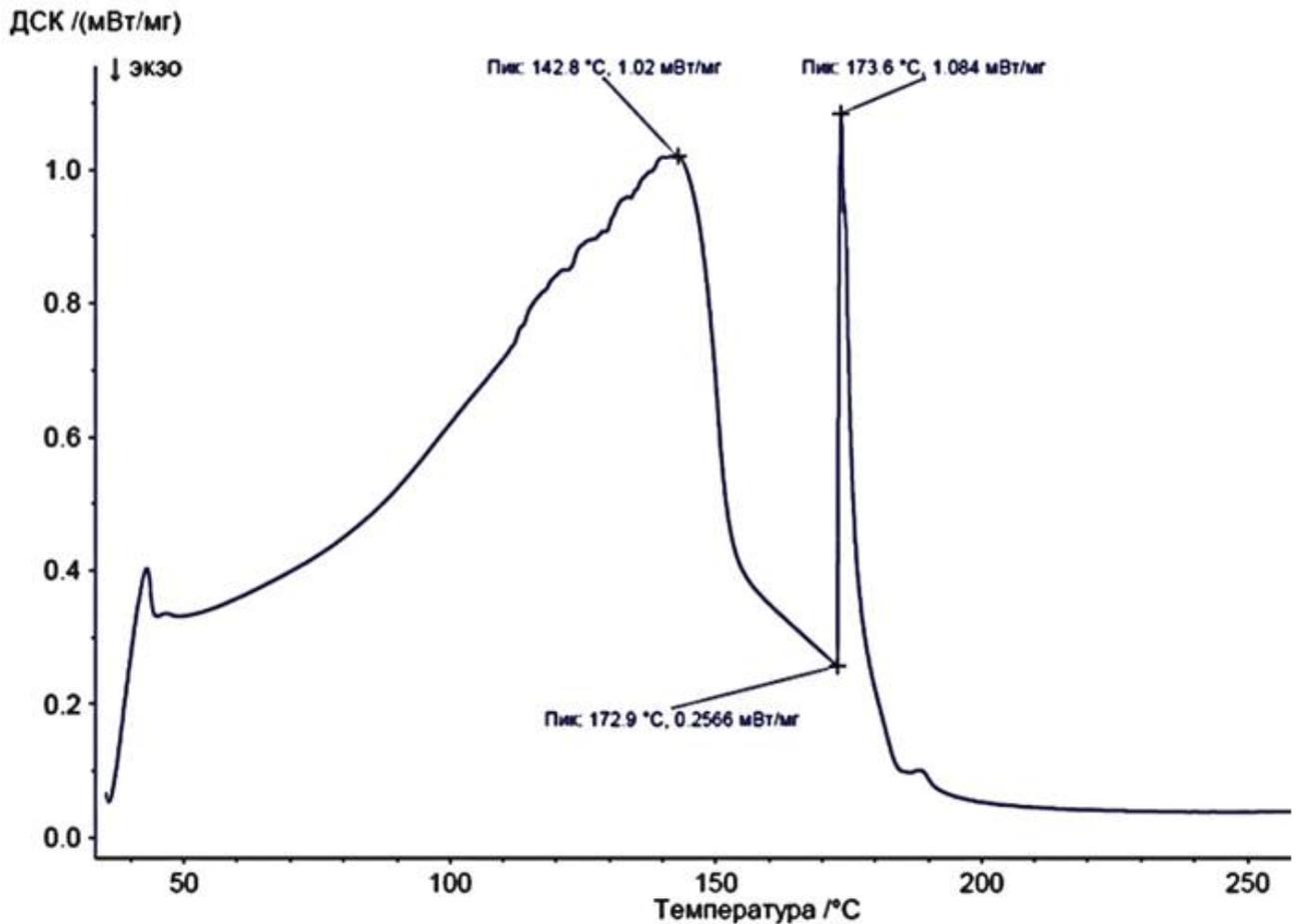


Рисунок 4.8 - ДСК-термограмма лака ПАК-РД с Лапролатом 301г (15% масс от массы ПАК). Скорость сканирования 10°С/мин

ДСК-термограммы модифицированных и немодифицированных лаков имеют четкий эндотермический пик, который отвечает процессу удаления растворителя, а также экзотермический пик, который отвечает реакции имидизации. Стоит отметить, что на ДСК-термограммах лака ПАК-РД, модифицированного Лапролатом 301г, нет пиков, характеризующих возможную реакцию химического взаимодействия ПАК-РД и модификатора. Таким образом показано, что механизм действия этого активного разбавителя отличается от действия его же на эпоксидные смолы, где происходит частичная химическая прививка олигоэфирциклокарбоната к вторичному атому азота.

С целью анализа поведения чистых модификаторов при нагревании был проведен метод дифференциально-сканирующей калориметрии при скорости 8 °С/мин. Полученные термограммы представлены на рис. 4.9.

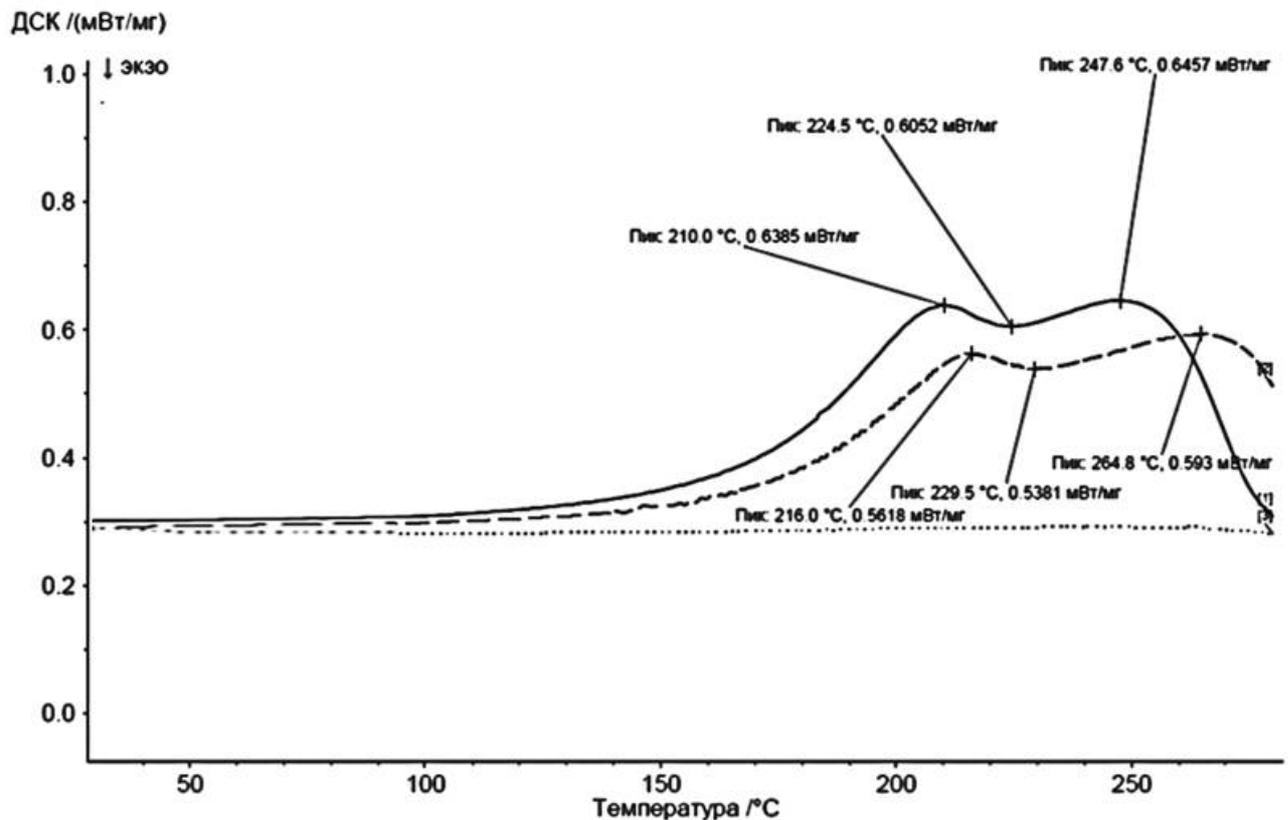


Рисунок 4.9 - ДСК-термограмма модификаторов ПАК (скорость сканирования 8°С/мин). Сплошная линия – НМ2, штриховая линия – Лапролат 301г, пунктирная линия – ЭТФ.

Как видно из представленных на рис. 4.9 данных, термостойкая эпоксидная смола марки ЭТФ не претерпевает фазовых переходов и химических реакций (сшивка, деструкция). При таком же температурном режиме на термограмме Лапролата и НМ2 наблюдаются различные пики. Возможно, это связано с различными химическими превращениями в молекуле Лапролата при нагревании, например, разрыв цикла. С целью проверки этой гипотезы было предложено оценить реакцию деструкции цикла Лапролата методом ИК-спектроскопии. Был снят спектр Лапролата до нагревания (рис. 4.10) и после нагревания (рис. 4.11)

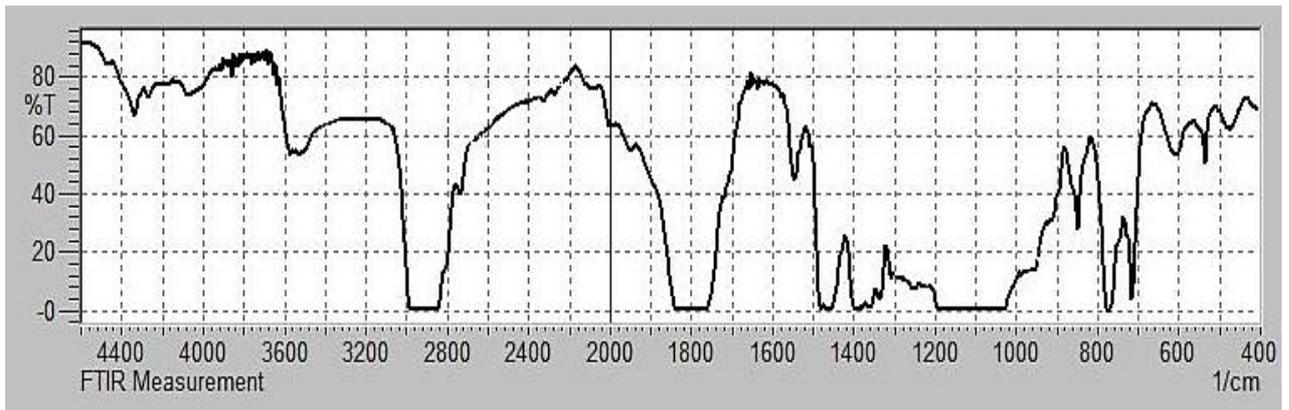


Рисунок 4.10. ИК-спектр Лапролата до нагрева

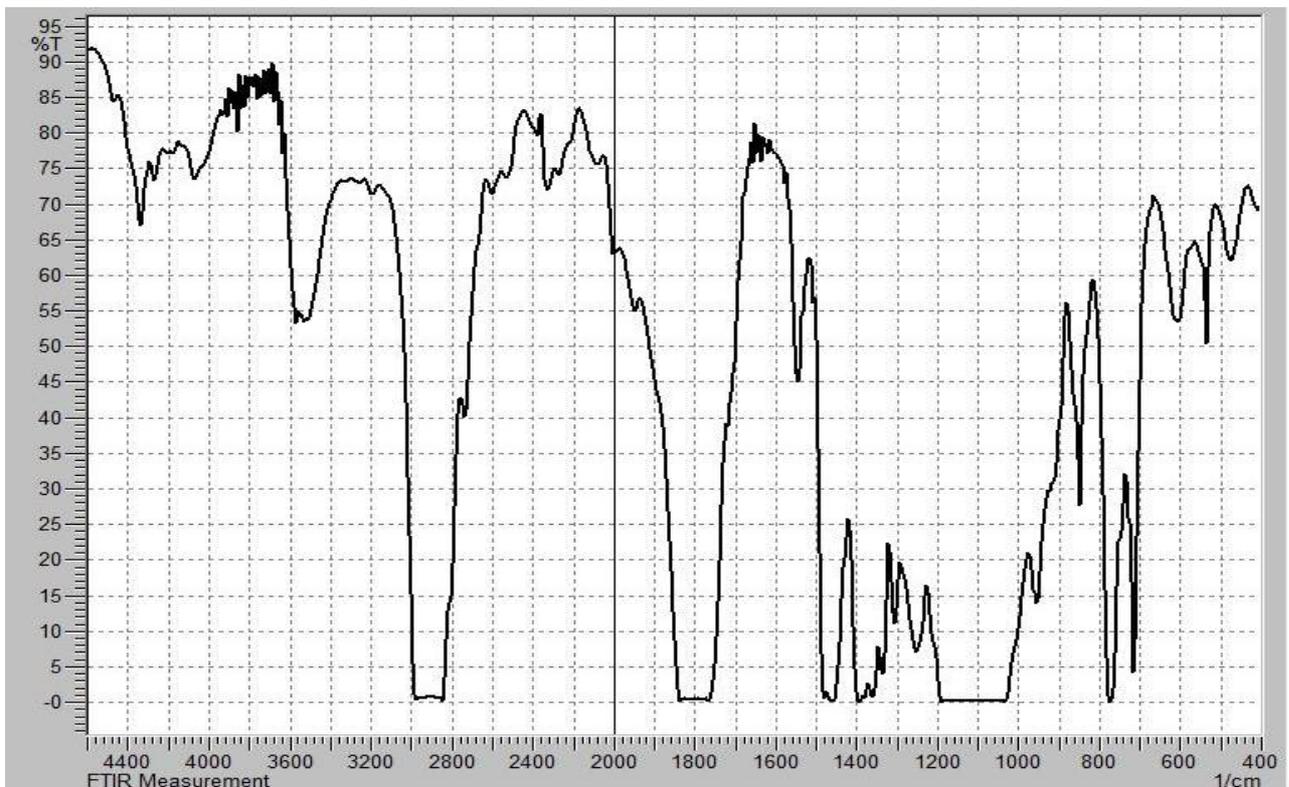


Рисунок 4.11. ИК-спектр Лапролата после прогрева до 250°C в течение 30 минут.

Интенсивная полоса у 940 см^{-1} свидетельствует о вне-плоскостных деформационных колебаниях ОН в карбоксильных группах. Кроме того, наличие карбоксильных групп подтверждается широкими полосами поглощения в области $2500\text{—}2700$ и $3000\text{—}3300\text{ см}^{-1}$. Поглощение в области 1230 и 1290 также относится к деформационным колебаниям группы ОН, либо к валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ в карбоксильных группах кислот. Увеличение интенсивности этих полос

свидетельствует об увеличении концентрации карбоксильных групп в молекулах олигоэфирциклокарбоната, что свидетельствует о реакции распада цикла.

В смесях нескольких веществ сумма спектров каждого компонента становится спектром смеси, при условии, что между компонентами смеси не происходит химическая реакция. Соответственно, путем определения разницы между спектром смеси и спектрами некоторых ее компонентов, можно получить спектр других компонентов (разностный дифференциальный спектр). Данный метод называется вычитанием спектров и часто используется в процессе обработки данных.

Таким образом, оценить возможность протекания реакции между олигоэфирциклокарбонатом и полиамидокислотой в процессе ее имидизации можно при помощи метода ИК-спектроскопии. С этой целью был снят ИК-спектр олигоэфирциклокарбоната (рис. 4.12.) и плёнки, полученной из полиамидокислоты и олигоэфирциклокарбоната с содержанием 15% масс. (рис. 4.13).

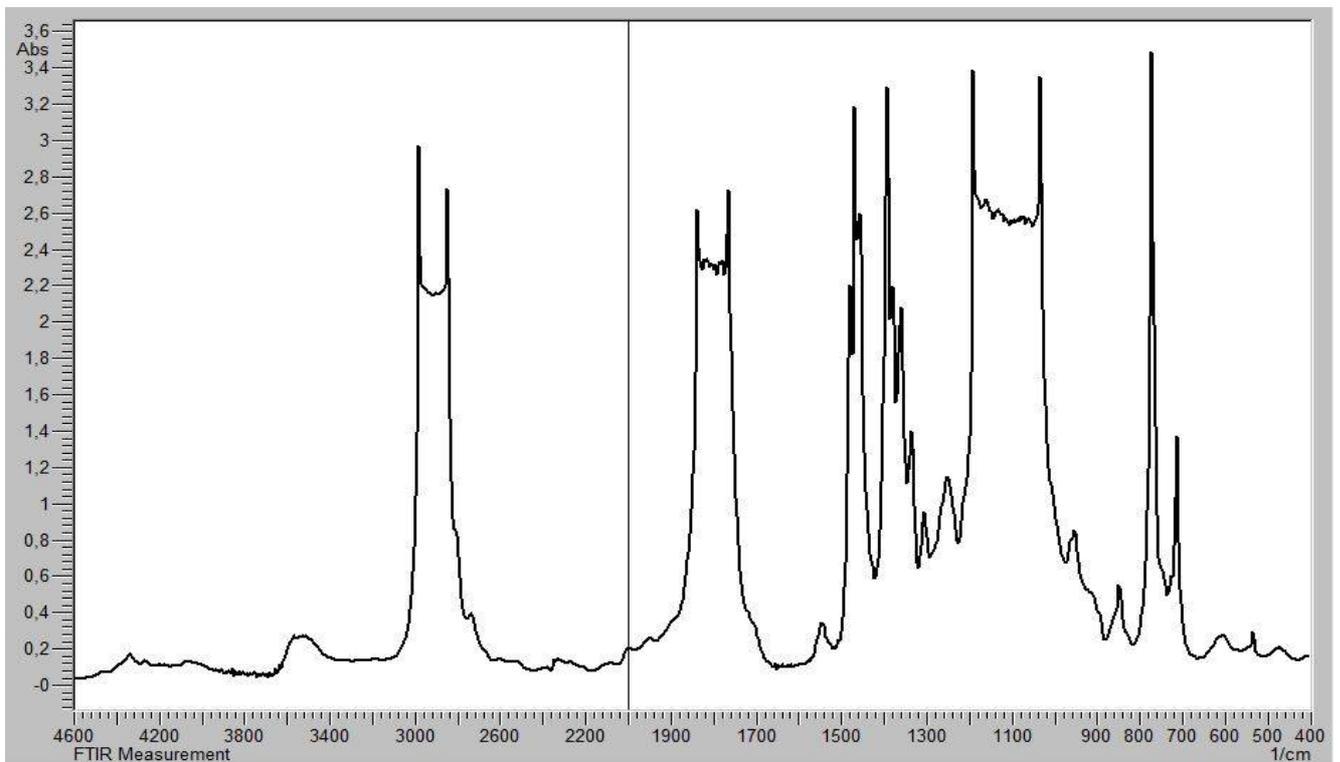


Рисунок 4.12 – ИК-спектр олигоэфирциклокарбоната в режиме абсорбции.

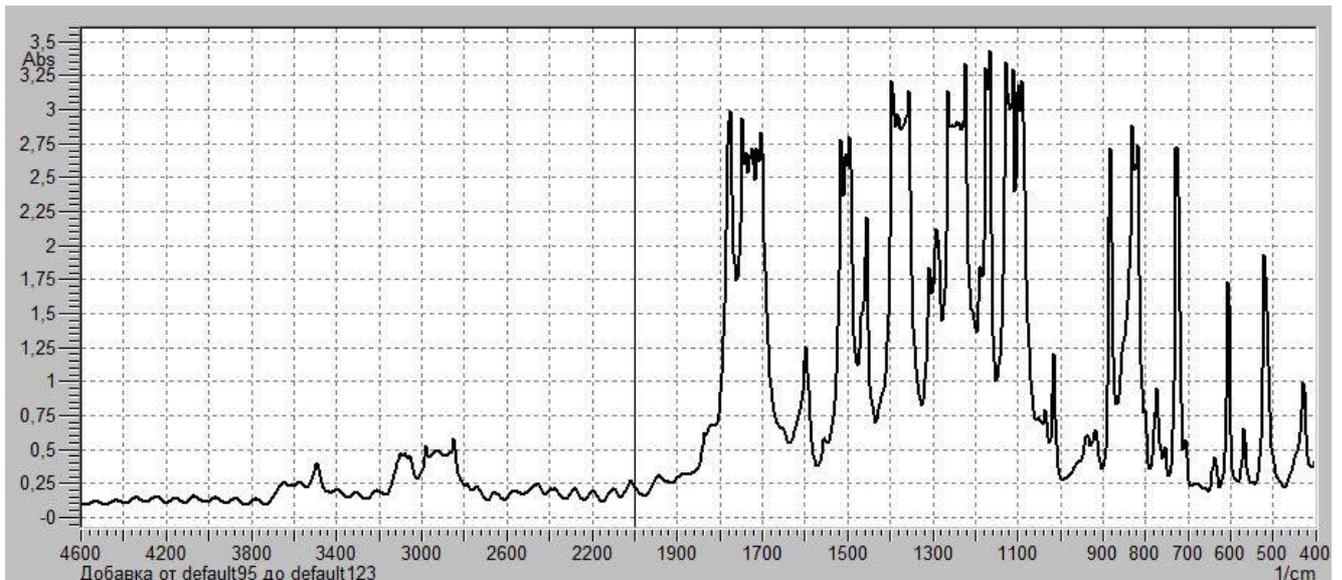


Рисунок 4.13 – ИК-спектр плёнки ПИ с олигоэфирциклокарбонатом (15% масс.) в режиме абсорбции.

При помощи программного обеспечения IRSolution из спектра модифицированной плёнки был вычтен спектр олигоэфирциклокарбоната. Было использовано соотношение: [Результирующий спектр] = [Исходный спектр] - [Вычитаемый спектр] \times [F], где [F] – доля вычитаемого спектра в исходном спектре. В данном случае $F = 0,15$.

Полученный математически спектр (рис. 4.14) был сравнен со спектром плёнки ПИ без модификаторов (рис 4.15). Сравнение спектра, полученного экспериментально, со спектром, полученным математически, даёт идентичные результаты, что позволяет сделать вывод об отсутствии химических реакций между активным разбавителем и макромолекулами полимеров. То есть олигоэфирциклокарбонат оказывает влияние только на структурные изменения в макромолекулах полиаминокислоты, изменяя в том числе их подвижность.

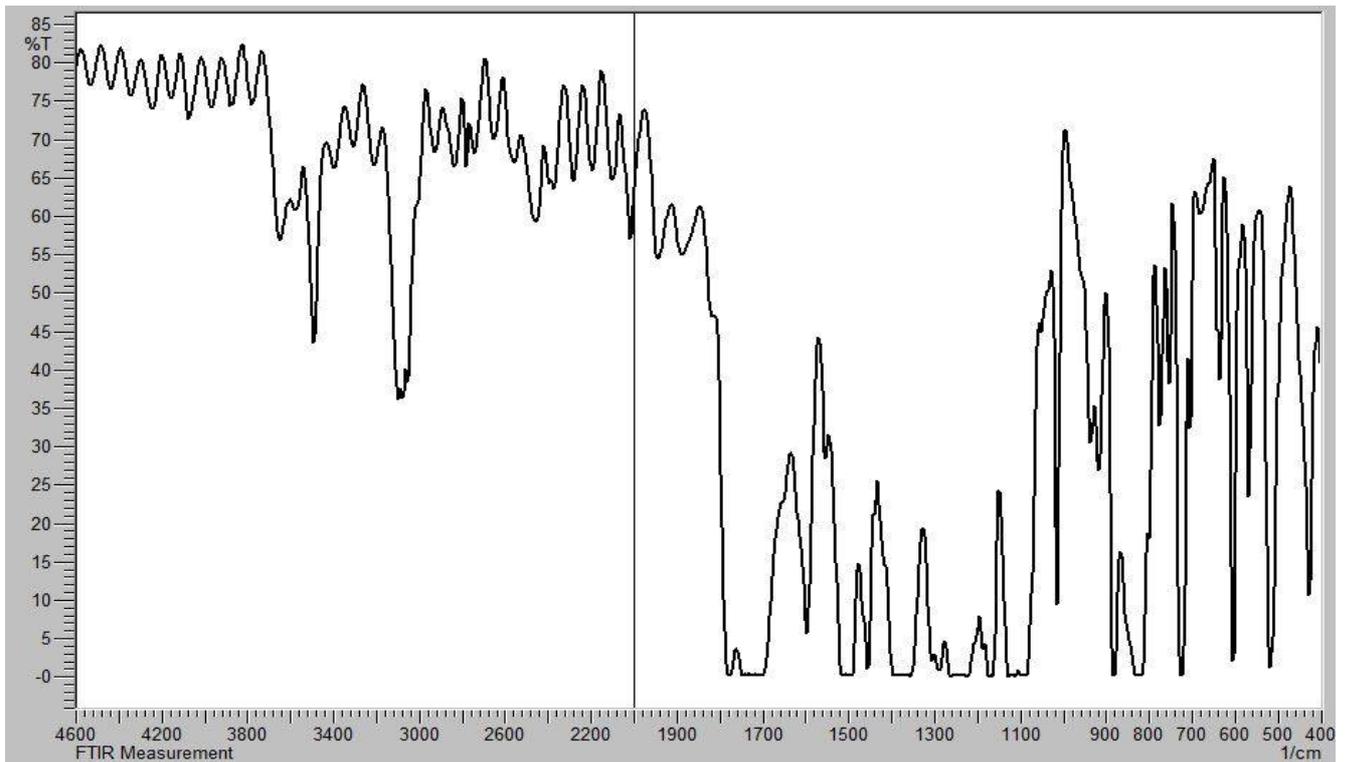


Рисунок 4.14 – ИК-спектр плёнки ПИ в режиме пропускания, полученный математически.

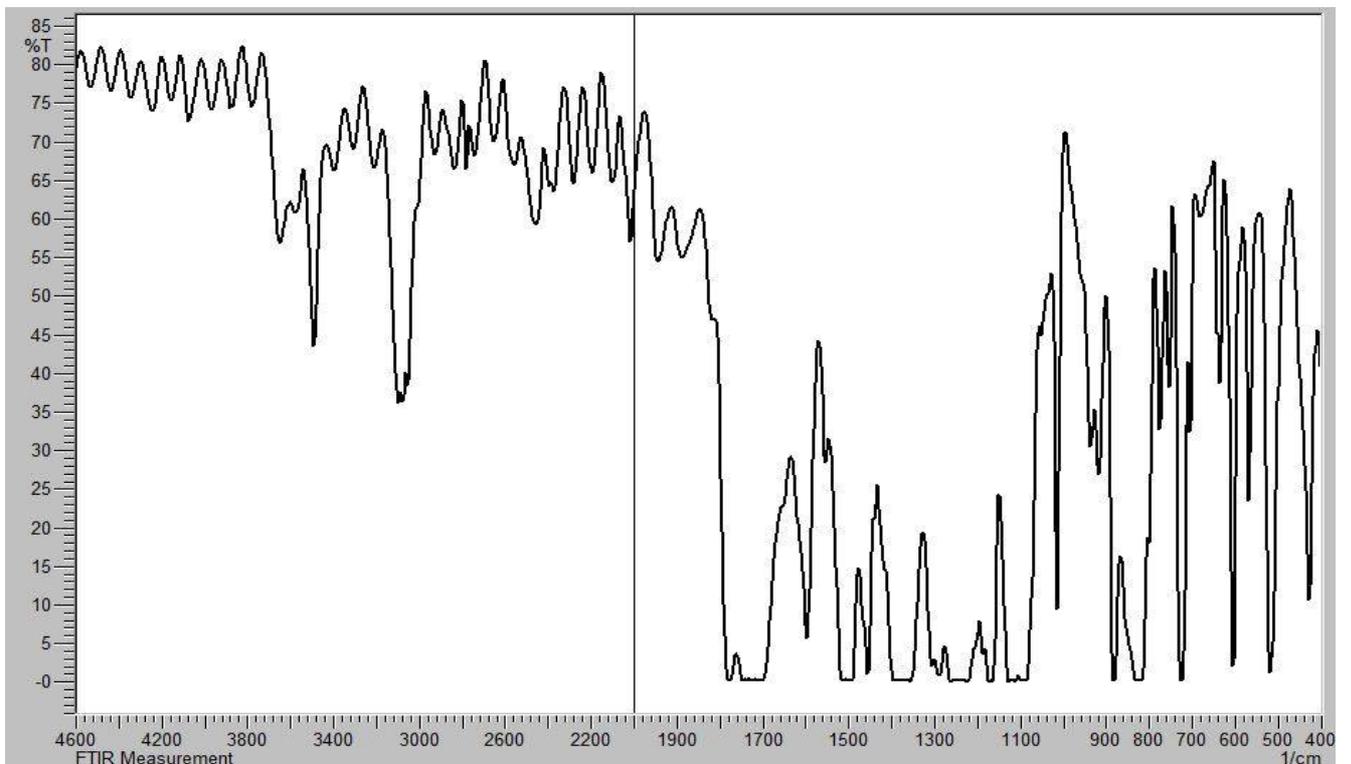


Рисунок 4.15 – ИК-спектр плёнки ПИ в режиме пропускания, полученный экспериментально.

Оценить влияние модификаторов можно, сравнив энергии активации реакции имидизации ненаполненной полиамидокислоты и полиамидокислоты с активным разбавителем и с наполнителями. Энергию активации перехода ПАК в ПИ можно рассчитать по сдвигу пиков ДСК, полученных при разных скоростях сканирования методом, разработанным Киссинджером [185] и изложенным в методике [186]. При допущении, что измеряемый поток тепла пропорционален скорости реакции, можно записать выражение:

$$\beta = A \cdot f(\alpha) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.1)$$

, где β – скорость нагрева, $f(\alpha)$ – функция, зависящая от степени превращения, E_a – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Логарифмируя данное выражение, получаем:

$$\ln\beta = \ln Af(\alpha) - \frac{E_a}{RT} \quad (4.2)$$

Предполагается, что скорость реакции в момент времени t является функцией степени имидизации. Эксперименты ДСК можно проводить с различными скоростями нагрева. Тогда энергию активации можно получить с помощью графика $\ln\beta$ от $1000/T_p$, где T_p – это температура экзотермического пика, соответствующего реакции имидизации, а β – скорость сканирования. В линейном приближении каталитический эффект от введения модификаторов может быть рассчитан по формуле [181]:

$$E_{a(m)} = E_{a(0)} - k \cdot \omega \quad (4.3)$$

, где $E_{a(m)}$ – энергия активации реакции имидизации полиамидокислоты с модификатором, $E_{a(0)}$ – энергия активации реакции имидизации полиамидокислоты без модификаторов, k – каталитический эффект модификаторов, ω – массовая доля модификатора в полиамидокислоте.

Полученные данные методом ДСК представлены в табл. 4.4 и 4.5 и на рис. 4.16.

Таблица 4.4

Координаты пиков удаления растворителя и реакции имидизации для лаков ПАК с различными модификаторами.

Материал	Координаты первого пика				Координаты второго пика			
	Скорость нагрева, град/мин				Скорость нагрева, град/мин			
	3	8	10	15	3	8	10	15
ПАК без модификаторов	137,9	124,2	122,7	-	159,0	185,9	194,2	-
ПАК + 15% Лапролат	98,9	123,8	142,8	140,3	151,1	158,0	172,9	179,3
ПАК + 2% ЭТФ	97,9	120,6	123,1	140,3	153,3	181,5	186,0	193,0
ПАК + 15% НМ1	95,5	122,2	129,1	134,6	150,1	155,9	157,2	161,1
ПАК + 15% НМ2	92,2	-	140,6	146,1	147,8	-	157,5	162,9

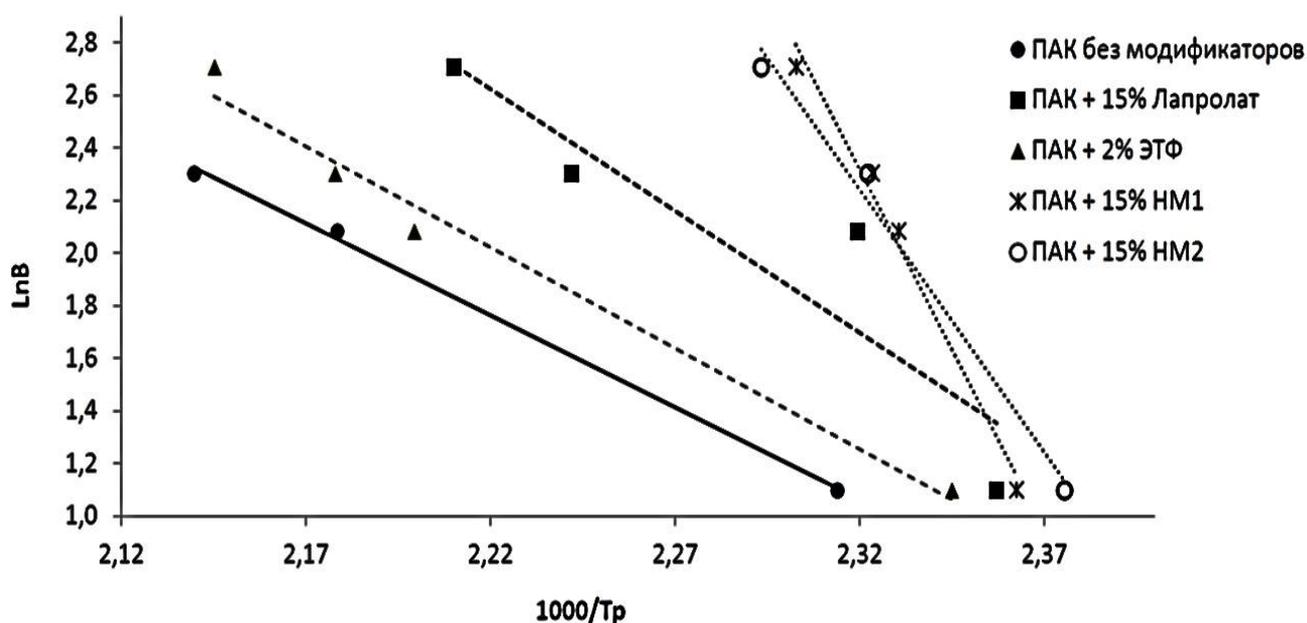


Рисунок 4.16 - Смещение пиков реакции имидизации в координатах Киссинджера.

Таблица 4.5

Энергии активации реакции имидизации, рассчитанные методом ДСК.

Состав	Энергия активации, кДж/моль	Каталитический эффект модификатора, кДж/моль
ПАК без модификаторов	59	
ПАК + 15% Лапролат	64	-33
ПАК + 2% ЭТФ	67	-400
ПАК + 15% НМ1	227	-1120
ПАК + 15% НМ2	163	-693

Из полученных данных следует, что введение в качестве модификаторов Лапролата 301г и ЭТФ практически не влияет на значение энергии активации имидизации полиамидокислоты. Введение модификаторов с наноразмерными частицами значительно увеличивает энергию активации. Такие изменения можно объяснить специфическим взаимодействием молекул полиамидокислоты и функциональных групп модификаторов на стадии смешения. Введение углеродных нанотрубок способствует возникновению еще большего барьера. Самым сильным антикаталитическим эффектом обладает Наномодификатор1, содержащий углеродные нанотрубки с большей, чем Наномодификатор2, удельной поверхностью. Стоит отметить, что введение всех модификаторов смещает экзотермический пик на диаграмме имидизации в область низких температур.

Интересно проследить возможные взаимодействия между растворителем полиамидокислоты (ДМФА) и модификатором олигоэфирциклокарбонатом.

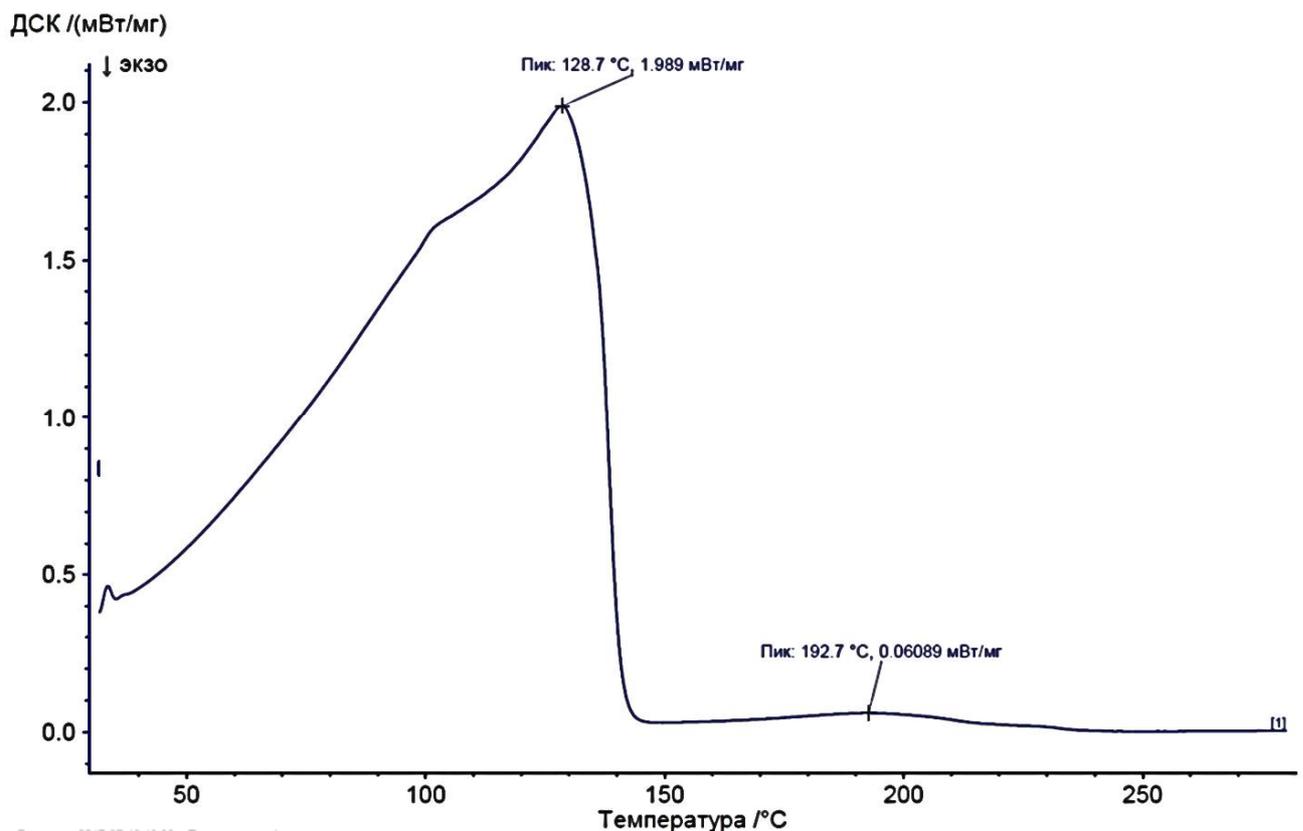


Рисунок 4.17 - ДСК раствора Лапролата 301г в ДМФА (1 : 37,78 масс.ч).

На рис. 4.17 изображена ДСК-термограмма раствора Лапролата в ДМФА в соотношении, реализуемом нами при добавлении Лапролата в лак ПАК-РД. Два пика, характерных для индивидуальных компонентов, указывают на отсутствие химической реакции между модификатором и растворителем полиамидокислоты.

4.3. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЁНОК ИЗ ПОЛИИМИДА

Одними из основных и главнейших достоинств полиимидов, которое обуславливают большой спрос на эти материалы в разных отраслях техники, являются высокая радиационная стойкость, стойкость к воздействию высоких температур, слабая зависимость физико-механических свойств изделий из полиимида от условий окружающей среды. Оценить теплостойкость полиимидов можно при помощи метода термогравиметрического анализа (ТГА). С этой целью 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. 4.18.

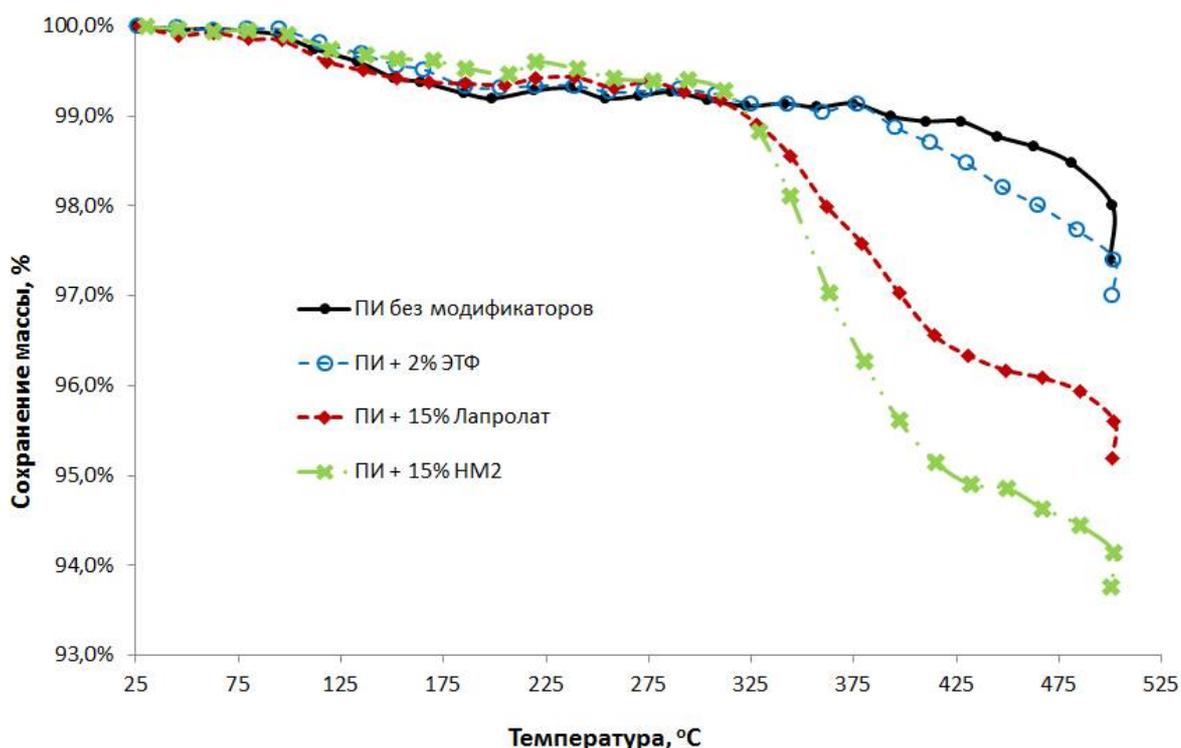


Рисунок 4.18 - Оценка относительной потери массы образцами при термогравиметрическом анализе. Скорость нагрева - 10°C/мин

Как видно из представленных на рис. 4.18. данных, 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. Такой же вывод можно отнести и к плёнкам, модифицированным эпокситрифенольной смолой (ЭТФ): заметная деструкция этих плёнок начинается с температуры 400°C. Значительное снижение массы всех плёнок начинается с температуры 500°C, что обусловлено разложением полимера. Эти данные хорошо коррелируют с данными, представленными в работе [187]: Температура

размягчения полимера, полученного из диангибрида 3,3^I,4,4^I - дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (ДФО) и диаминдифенилового эфира резорцина (Диамин Р) составляет 250°C, $\tau_0=340^\circ\text{C}$, $\tau_5=460^\circ\text{C}$, $\tau_{10}=490^\circ\text{C}$.

Оценка диэлектрических характеристик материала проводилась по анализу объемного сопротивления плёнок. Полиимидные материалы являются диэлектриками, что отражает их широкое использование в изоляционных материалах. Как видно из табл. 4.6, введение Лапролата и ЭТФ практически не сказывается на диэлектрических свойствах полиимидных плёнок (значение объемного сопротивления составляет примерно 10^{13} Ом·м). Введение Наномодификатора уменьшает значение объемного электрического сопротивления на 8 порядков, что обусловлено токопроводящими свойствами наполнителя.

Таблица 4.6

Значения объемного сопротивления плёнок на основе полиимида

Модификатор ПИ	Объемное сопротивление, Ом·м
без модификатора	$4,9 \cdot 10^{13}$
15% Лапролат 301	$2,9 \cdot 10^{13}$
15% Наномодификатор2	$2,2 \cdot 10^5$
2% ЭТФ	$3,0 \cdot 10^{13}$

Оценка стойкости полимерных плёнок к воздействию естественных факторов старения проводилась по методике, разработанной в ОАО «МИПП-НПО «Пластик». Целью работы являлось проведение ускоренного светового старения для выяснения его влияния на свойства плёнки.

Ускоренное световое старение 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 Вт/м^2 , время

экспозиции 2 года условного светового старения (УСС) - 192 часов, суммарная доза энергии составляла 4×10^8 Дж/м².

По визуальной оценке полученных образцов можно сделать вывод о том, что в результате светового старения в течение 2 условных лет внешний вид плёнки не изменился.

Результаты физико-механических испытаний пленок представлены в табл. 4.7.

Таблица 4.7

Изменение физико-механических 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	55,8	57,1	9,2	9,0
15% Лапролат 301	27,6	27,1	17,6	17,4
15% Наномодификатор2	77,1	76,3	12,4	12,8
2% ЭТФ	82,0	83,5	10,9	11,3

Как видно из представленных в табл. 4.7. данных, физико-механические свойства испытуемых плёнок остались без видимых изменений. Это подтверждает, во-первых, стойкость полиимидов к воздействию разрушающих факторов окружающей среды, а во-вторых, стойкость модифицирующих добавок к действию ионизирующего воздействия ультрафиолетового облучения.

4.4. ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 4

- Разработан способ введения углеродных нанотрубок для модификации полиамидокислоты;
- Определены оптимальные составы модифицированных ПИ материалов;
- Исследованы деформационно-прочностные свойства модифицированных полиимидных материалов. Установлено, что введение 0,075% углеродных

нанотрубок увеличивает прочность при растяжении на 42%, при этом относительное удлинение падает;

- Определены термодинамические характеристики процессов имидизации методами ДСК и ИК-спектроскопии. Установлено, что введение модификаторов Лапролат 301г и ЭТФ снижает температуру имидизации, но не влияет на энергию активации реакции имидизации.

ГЛАВА 5. СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ

5.1. ИЗУЧЕНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ЯВЛЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ ВОЛОКНО-СВЯЗУЮЩЕЕ

Данная глава посвящена исследованию закономерностей создания материалов на основе промышленно выпускаемого полиарамидного волокна саржевого переплетения марки «Руслан» (Арт. 86-294-05ВО, фабрика «Передовая текстильщица, г. Королев»). Использованию полиарамидных волокон в качестве армирующего агента посвящено немало работ [188, 189, 190], а заявленная ткань имеет сходное со связующими химическое строение и высокие значение по показателю относительного удлинения при растяжении, низкий удельный вес, что и послужило критериями выбора данной ткани в качестве исходного компонента разрабатываемого материала [191].

На первом этапе было необходимо оценить термические характеристики ткани. Для этого был использован метод термогравиметрического анализа. Образцы ткани нагревались со скоростью 10°C/мин до 500°C. Полученная термограмма представлена на рис. 5.1.

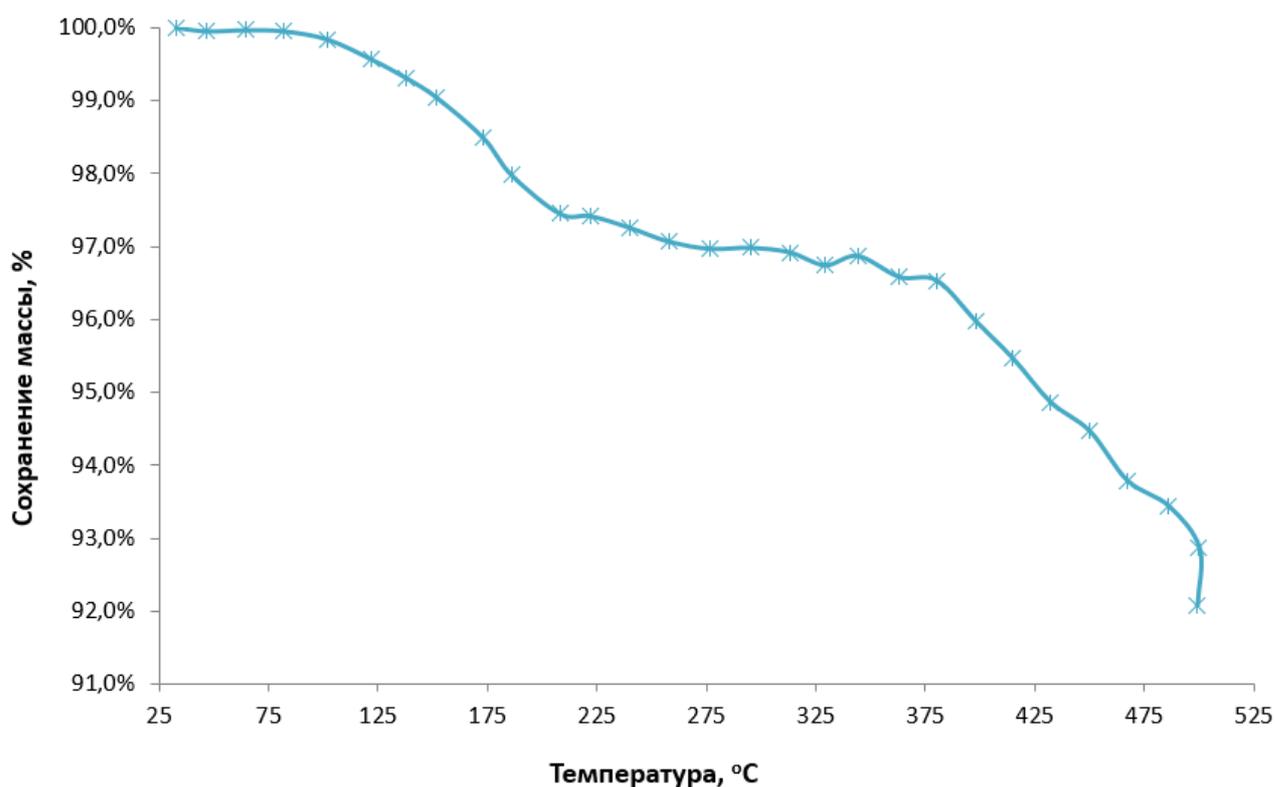


Рисунок 5.1 - Оценка относительной потери массы полиарамидного полотна при термогравиметрическом анализе. Скорость нагрева - 10°C/мин

Видно, что материал теряет часть своей массы при температуре от 100 до 200°C, что, очевидно, связано с удалением замасливателя. Дальнейшие потери массы (начиная с температуры 400°C) происходят за счет термодеструкции материала полотна. Все дальнейшие работы проводились на тканых материалах, предварительно отождённых при температуре 200°C в течении 15 минут.

Из литературных источников достоверно известно, что в полимерных композиционных материалах кроме волокна и полимерной матрицы возникает полноценный третий компонент – граница раздела фаз между связующим и волокном. При этом волокно отвечает за прочностные характеристики материала, матрица – за диссипацию напряжения, а межфазный слой за передачу прочностных свойств волокна в прочность ВКМ [192]. Таким образом, ВКМ представляют собой сложные системы и прочностные свойства таких материалов зависит от множества факторов, тесно связанных друг с другом. Важнейшим фактором, определяющим прочность и механизм разрушения ВКМ, является адгезионная прочность, а

адсорбция и смачивание являются важнейшими процессами, влияющими на связь между наполнителем и связующим на межфазной границе [193]. Существует несколько теорий адсорбции, которые подробно изложены в работе [194].

Изменение гиббсовской адсорбции во времени определяли на фотоэлектрическом концентрационном колориметре КФК-2МП путем сравнения изменения оптической плотности растворов связующих с погруженным в них адсорбентом (полиарамидная ткань) с предварительно построенными градуировочными графиками при длине волны 590 нм. Оценить влияние наномодификаторов по данной методике не представляется возможным. Данные по изменению гиббсовской адсорбции для немодифицированного связующего и для связующих с ЭТФ (2% масс.) и Лапролатом (15% масс.) во времени представлены на рис. 5.2.

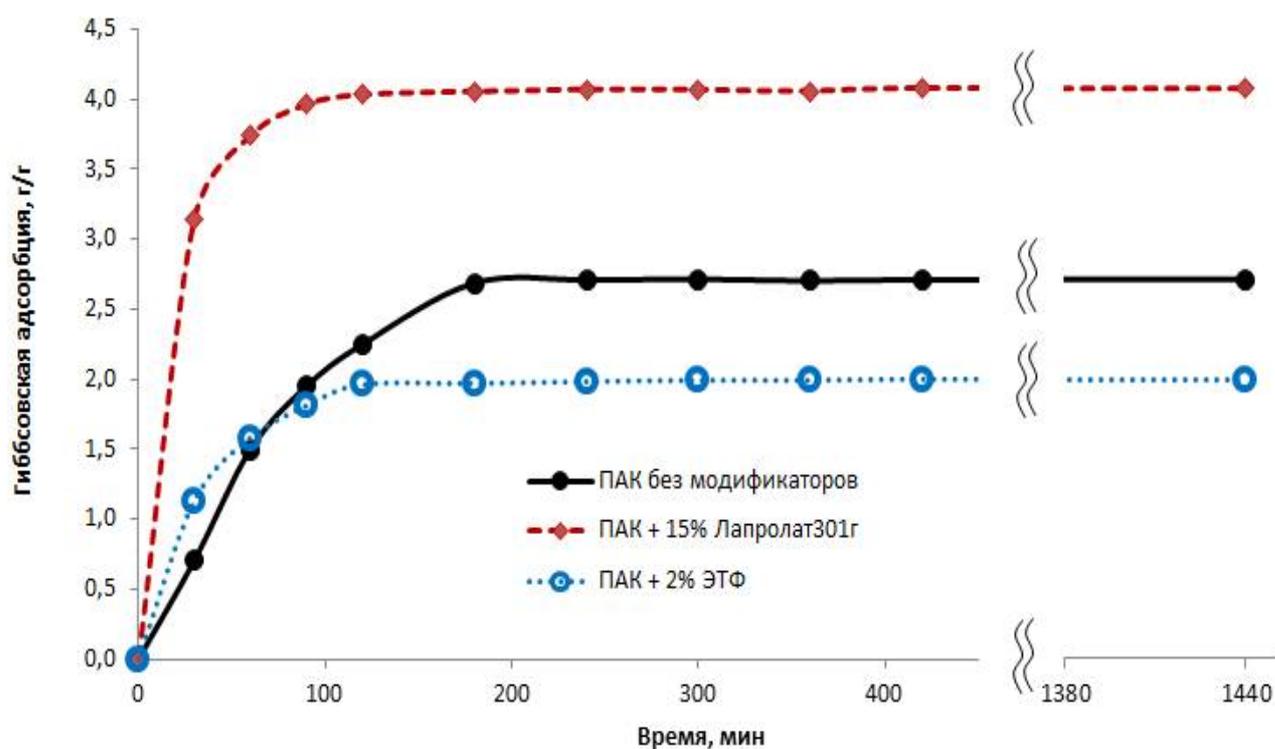


Рисунок 5.2 - Изотермы Гиббсовской адсорбции для связующих.

Как видно из рис. 5.2 для всех исследуемых составов значение гиббсовской адсорбции больше нуля, что свидетельствует об увеличении концентрации растворенного вещества в приповерхностном слое наполнителя и проявлении

связующим поверхностно-активных свойств. При этом введение Лапролата и увеличивает значение, и приводит к уменьшению времени достижения равновесного значения гиббсовской адсорбции. Вероятно, Лапролат полностью адсорбируется на поверхности ткани, образуя пограничный слой между адсорбентом и полиамидокислотой. Происходит химическое взаимодействие модификатора и адсорбента, которое обусловлено сильно локализованными межмолекулярными дисперсионными силами, что приводит к образованию более прочной связи. Данное утверждение хорошо коррелирует с выводами в работах [195, 196], в которых приведены примеры использования циклокарбонатов в качестве неионных ПАВ. Введение в качестве модификатора ЭТФ не способствует увеличению значения гиббсовской адсорбции, что, по-видимому, связано с низкой конформационной подвижностью молекул ЭТФ и, как следствие, увеличению вязкости связующего.

Адгезия между волокном и связующим является одной из важнейших характеристик для композиционных материалов, которую оценивают при помощи величины τ_0 – адгезионной прочности системы «волокно-связующее» и работы адгезии W_a (работа обратимого изотермического процесса разделения двух конденсированных фаз вдоль межфазной поверхности единичного сечения). В данной работе величину τ_0 оценивали при помощи одной из разновидностей метода pull-out - метода вырывания нити из узла. Для расчета адгезионной прочности было использовано выражение:

$$\tau_0 = F/T, \quad (5.1)$$

где F – усилие, необходимое для выдергивания нити из узла, скрепленного заимидизированным связующим (Н), T - линейная плотность комплексной нити (текс). Такая нормировка усилия обусловлена невозможностью точного измерения площади контакта волокна и связующего. Полученные данные представлены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Адгезионная прочность "волокну-связующее" методом вырыва нити из комплексной ячейки

Модификатор ПИ	Адгезия, Н/текс
без модификатора	0,28
15% Лапролат 301	0,33
15% Наномодификатор2	0,27
2% ЭТФ	0,28

Очевидно, что только введение в качестве модификатора Лапролата 301 увеличивает прочность связи между волокном и связующим. Это еще раз доказывает целесообразность введения олигоэфирциклокарбоната в качестве ПАВ, который увеличивает межфазовое взаимодействие между связующим и волокном.

Важной характеристикой поверхностей раздела фаз является удельная свободная поверхностная энергия γ , которую можно рассматривать как работу изотермического образования единицы новой поверхности раздела:

$$\gamma = dF_s/d\sigma, \quad (5.2)$$

где F_s – свободная энергия образования новой поверхности,
 σ – площадь геометрической поверхности раздела фаз.

Работа адгезии связана с удельной свободной поверхностной энергией выражением:

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (5.3)$$

где γ_1 - удельная свободная поверхностная энергия волокна;

γ_2 - удельная свободная поверхностная энергия полимерного связующего;

γ_{12} - удельная свободная поверхностная энергия границы «волокну-связующее» [192].

Однако стоит учитывать, что в процессе имидизации W_a связующего изменяется за счет изменения фазового состава в поверхностном слое и

ориентации молекул в пространстве, возникновения дефектов на межфазной границе.

Согласно молекулярной теории смачивания, удельная свободная поверхностная энергия может быть представлена как сумма двух ее составляющих: дисперсионной γ^d и полярной γ^p :

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (5.4)$$

Удельная свободная поверхностная энергия зависит не только от химических связей внутри полимерной цепи, но и от морфологии поверхности, на которую существенное влияние оказывают способ формирования пленок, природа и скорость испарения растворителя и другие факторы. Необходимым и очень важным этапом в изготовлении ВКМ является смачивание связующим поверхности волокна, количественной характеристикой которого является краевой угол смачивания θ . Минимальное значение угла смачивания способствует увеличению площади контакта между волокном и связующим, что является важным фактором для создания высокопрочных материалов. Однако моментальное растекание связующего по поверхности субстрата может способствовать запиранью пузырьков воздуха в дефектах рыхлой фибриллярной структуры полиарамидной ткани [197], что повлечет за собой создание дефектов в конечном материале уже на начальной стадии пропитки. Величина равновесного краевого угла определяется законом Юнга:

$$\cos\theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV}, \quad (5.5)$$

где γ_{SV} – удельная свободная поверхностная энергия границы «волокно-газ», γ_{SL} – межфазная удельная свободная поверхностная энергия границы «волокно-связующее», γ_{LV} – поверхностное натяжение связующего.

Стоит заметить, что процесс смачивания растворами и расплавами полимеров связан с изменением конформации макроцепей и, следовательно, с дополнительным расходом энергии [198]. Низкое значение краевого угла смачивания может предопределить хороший показатель адгезии. Значения углов

смачивания для разработанных связующих на поверхности ткани из полиарамидного волокна представлены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Значения углов смачивания полиимидных связующих на поверхности ткани

Модификатор ПИ	Угол смачивания поверхности волокна, град
без модификатора	73
15% Лапролат 301	80
15% Наномодификатор2	94
2% ЭТФ	78

Как видно из представленных в табл. 5.2 данных, введение модификаторов увеличивает угол смачивания поверхности ткани.

Работа адгезии связана с углом смачивания через известное выражение Юнга-Дюпре:

$$W_a = \gamma_{LV} \cdot (1 + \cos\theta) \quad (5.6)$$

Для определения поверхностного натяжения жидкого связующего в данной работе был использован метод отрыва пластинки или метод Вильгельми, который основан на измерении силы, необходимой для отрыва пластинки (куска ткани), погруженной в жидкость. Высокое значение поверхностного натяжения увеличивает проникновение связующего в межволоконное пространство и улучшает смачивание поверхности наполнителя [192]. Полученные данные представлены в табл. 5.3.

Таблица 5.3

Поверхностное натяжение связующих.

Модификатор ПИ	Поверхностное натяжение, мДж/м ²
без модификатора	70
15% Лапролат 301	62
15% Наномодификатор2	92
2% ЭТФ	59

Из данных табл. 5.3 видно, что и введение в состав полиамидокислоты Лапролата (15% по массе), и введение ЭТФ (2% по массе) уменьшают поверхностное натяжение связующих, а введение Наномодификатора2 (15% по массе) увеличивает поверхностное натяжение.

Теперь, используя уравнение Юнга-Дюпре, можно рассчитать работу адгезии разработанных связующих и волокна. Полученные данные сведены в табл. 5.4.:

Таблица 5.4

Работа адгезии связующего к волокну

Модификатор ПИ	Косинус угла смачивания	Поверхностное натяжение, мДж/м ²	Работа адгезии, мДж/м ²
без модификатора	0,30	70	91
15% Лапролат 301	0,17	62	73
15% Наномодификатор2	-0,07	92	86
2% ЭТФ	0,20	59	71

Из представленных данных видно, что введение всех модификаторов уменьшает работу адгезии связующего к волокну.

Для определения удельной свободной поверхностной энергии плёнок ПАК и ПИ был использован двухжидкостной метод Оуэнса-Вендта-Кабли. В рамках этого метода $\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p$ рассчитывают путем решения системы из двух уравнений:

$$(1 + \cos\theta_{L1}) \gamma_{LV(1)} = 2(\gamma_{LV(1)}^d \gamma_{SV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_{LV(1)}^p \gamma_{SV}^p)^{1/2} \quad (5.7)$$

$$(1 + \cos\theta_{L2}) \gamma_{LV(2)} = 2(\gamma_{LV(2)}^d \gamma_{SV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_{LV(2)}^p \gamma_{SV}^p)^{1/2} \quad (5.8)$$

где θ_{L1} и θ_{L2} - краевые углы капель тестовых жидкостей на поверхности, $\gamma_{LV(1)}$, $\gamma_{LV(2)}$, $\gamma_{LV(1)}^d$, $\gamma_{LV(2)}^d$ – полярная и дисперсионная составляющие поверхностного натяжения тестовых жидкостей, значения которых приведены в работе [192].

Таблица 5.5

Поверхностное натяжение γ_{LV} , ее дисперсионная γ_{LV}^d и полярная γ_{LV}^p составляющие (мДж/м²) различных жидкостей при 20°C.

жидкость	γ_{LV}	γ_{LV}^d	γ_{LV}^p
этиленгликоль	48,3	29,3	19,0
вода	72,6	21,8	50,8

Таким образом, система уравнений примет следующий вид:

$$(1 + \cos\theta_{L1}) \cdot 48,3 = 2 \cdot (29,3 \cdot \gamma_{SV}^d)^{1/2} + 2 \cdot (19,0 \cdot \gamma_{SV}^p)^{1/2} \quad (5.9)$$

$$(1 + \cos\theta_{L2}) \cdot 72,6 = 2 \cdot (21,8 \cdot \gamma_{SV}^d)^{1/2} + 2 \cdot (50,8 \cdot \gamma_{SV}^p)^{1/2} \quad (5.10)$$

Для нахождения полярной и дисперсионной составляющих поверхностного натяжения разработанных плёнок были определены углы смачивания этиленгликоля и воды на поверхностях этих плёнок. Полученные значения представлены в табл. 5.6.

Таблица 5.6

Значения углов смачивания тестовых жидкостей (вода и этиленгликоль) на поверхности плёнок ПАК и ПИ.

Модификатор	до имидизации		после имидизации	
	по воде	по этандиолу	по воде	по этандиолу
без модификатора	62	31	70	36
15% Лапролат 301	55	29	56	33
15% Наномодификатор2	61	26	71	41
2% ЭТФ	57	34	75	43

Решения системы уравнений представлены в табл. 5.7.

Таблица 5.7

Поверхностное натяжение γ_{LV} , ее дисперсионная γ_{LV}^d и полярная γ_{LV}^p составляющие (мДж/м²) разработанных плёнок.

Модификатор	До имидизации			После имидизации		
	γ_{sv}^d	γ_{sv}^p	γ_{sv}	γ_{sv}^d	γ_{sv}^p	γ_{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

Уменьшение краевых углов смачивания можно связать с увеличением полярной компоненты поверхностного натяжения.

Как можно заметить из табл. 5.7, имидизация плёнки без модификаторов приводит к увеличению дисперсионной составляющей поверхностного натяжения, но к уменьшению полярной. Такой же эффект наблюдается при введении Наномодификатора2 и ЭТФ. Введение же Лапролата приводит к обратному эффекту при имидизации плёнки: уменьшение дисперсионной составляющей и увеличению полярной. При известном значении удельной свободной поверхностной энергии волокна максимальная разница между работой когезии и работой адгезии соответствует связующему с максимальным значением поверхностного натяжения, которое может являться критерием выбора модификатора. В случае полярного полиарамидного волокна основной вклад вносит полярная компонента удельной свободной поверхностной энергии полиамидокислоты. При ее максимальном увеличении возможна полная реализация прочности волокна, соответствующая равенству работы когезии и работы адгезии. Соответственно, одним из критериев выбора модификатора может быть величина полярной составляющей поверхностной энергии.

5.2. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДА И ПОЛИАРАМИДНОЙ ТКАНИ

На конечном этапе работы была произведена оценка физико-механических свойств пропитанных тканей. Образец ткани пропитывался раствором связующего, затем помещался в термошкаф, где высушивался при температуре 100°C в течение 60 минут с целью испарения избытка растворителя. Затем в этом же термошкафу образец нагревался до 240-250°C для проведения реакции имидизации и удаления остатков растворителя. Затем презаимидизированный образец устанавливался в пресс при температуре 280°C на 25-30 минут с целью завершения реакции имидизации и окончательной пропитки связующим пор ткани. Полученные образцы извлекались из прессы и испытывались по ГОСТ 3813-72 (размеры образцов 25x100 мм, скорость растяжения – 50 мм/мин) на относительное удлинение и прочность при растяжении. Полученные данные представлены в табл. 5.8.

Таблица 5.8

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%

Как видно из представленных данных, пропитка полиарамидной ткани разработанными связующими увеличивает прочность при растяжении по основе ткани. Наибольшую прочность при этом удалось достичь при введении в состав полиимида термостойкой эпоксидной смолы ЭТФ. Такой характер изменения прочностных свойств можно объяснить механизмом взаимодействия волокон и

связующего: раствор полиамидокислоты диффундирует в межволоконное пространство, вызывая его набухание, которое с одной стороны позволяет заполнить дефекты волокна и снять остаточные напряжения, а с другой может влиять на целостность и прочность фибриллярной структуры полиарамидного волокна, вызывая ее разрыхление [199]. Наибольшая прочность для композиционного материала с ЭТФ обусловлена, по-видимому, высоким значением прочности при растяжении плёночного связующего.

С точки зрения использования данных материалов в конструкциях летательных аппаратов необходим анализ весовых характеристик разработанных материалов: отношение разрывной нагрузки (кН) к поверхностной плотности материала ($\text{кг}/\text{м}^2$). При прочих равных предпочтение должно отдаваться материалам с более низкой массой. Данные по весовым характеристикам разработанных материалов представлены в табл. 5.9.

Таблица 5.9

Весовые характеристики композиционных материалов

материал	Массовая доля связующего, %	Средняя поверхностная плотность, $\text{кг}/\text{м}^2$	Удельная прочность при растяжении по основе, $\text{кН}\cdot\text{м}/\text{кг}$
Ткань 86-294-05ВО (Руслан)	-	0,174	17,76
Ткань + ПИ без модификаторов	19	0,217	26,21
Ткань + ПИ + Лапролат 301г	20	0,219	20,91
Ткань + ПИ + Суперконцентрат	20	0,219	24,49
Ткань + ПИ + ЭТФ	19	0,218	27,18

Из табл. 5.9 видно, что массовая доля связующего во всех системах составляла 19-20%, а средняя поверхностная плотность для всех материалов – 0,217-0,219 $\text{кг}/\text{м}^2$, т.е. почти не зависит от состава связующего. При этом удельная

прочность при растяжении по основе была достигнута при использовании связующего с эпокситрифенольной смолой, что обусловлено 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 немодифицированной 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 25x100 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.

5.3. ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 5

- 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 полиарамидной 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) «волокну-связующее» и увеличение поверхностного натяжения модифицированной плёнки (с 39,7 до 44,2 мДж/м²);

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

- Созданы композиционные материалы на основе термопластичного полиимида и полиарамидной ткани, рекомендуемые для использования в конструкциях надувных космических модулей. При поглощении радиации дозой 10 000 Мрад не наблюдается ухудшение прочностных характеристик пропитанных тканей.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

- Установлена зависимость прочности при растяжении и относительного удлинения при растяжении полиимидных плёнок от температуры и времени имидизации. Показана целесообразность введения в полиамидокислоту эпокситрифенольной смолы, ускоряющей процесс имидизации на стадии получения плёнки ПАК.

- Разработан способ введения углеродных нанотрубок для модификации полиамидокислоты. Установлено, что модифицированные плёнки характеризуются большей прочностью при растяжении;

- Определены оптимальные составы модифицированных ПИ материалов. Установлено, что плёнки, модифицированные олигоэфирциклокарбонатом, характеризуются большей эластичностью;

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

- Изучены физико-механические свойства полиарамидных тканей пропитанных различным полиимидным связующим. Показано, что введение в состав полиамидокислоты модификатора ЭТФ (2% масс.) позволяет увеличить разрывную нагрузку композиционного материала.

- Созданы композиционные радиационностойкие материалы на основе термопластичного полиимида и полиарамидной ткани, рекомендуемые для использования в конструкциях надувных космических модулей

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПАК - полиамидокислота

ПИ - полиимид

ПАК-РД – полиамидокислота из дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и
диаминдифенилового эфира резорцина

ДФО - дифенилоксидтетракарбоновая кислота

ДМФА - диметилформаид

УНТ – углеродные нанотрубки

НМ - наномодификатор

ЭТФ – эпокситрифенольная смола

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ТГА – термогравиметрический анализ

ИК – инфракрасная спектроскопия

ВКМ – волокнистый композиционный материал

КНК – космическая надувная конструкция

МКМ – многослойные комбинированные материалы

ПЭТ – полиэтилентерефталат

КА – космический аппарат

УСС – условное световое старение

ПЭТ – полиэтилентерефталат

МКС – международная космическая станция

СВМПЭ – сверхвысокомолекулярный полиэтилен

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

-
1. Lessons from TransHab AN ARCHITECT'S EXPERIENCE. Kriss J. Kennedy, R.A. TX // AIAA Space Architecture Symposium, 2002
 2. The FLECS expandable module concept for future space missions and an overall description on the material validation. Sandro Mileti, Giuseppe Guarrera, Mario Marchetti, Giorgio Ferrari, Marco Nebiolo, Gerlando Augello, // Acta Astronautica, № 59, 2006.
 3. PROTECTING SPACECRAFT AGAINST METEOROID/ORBITAL DEBRIS IMPACT DAMAGE: AN OVERVIEW. WILLIAM P. SCHONBERG // ORBITAL DEBRIS №1, 2001, p. 195-210.
 4. Selecting enhanced space debris shields for manned spacecraft. R. Destefanis, F. Schaffer, M. Lambert, M. Faraud // International Journal of Impact Engineering ,№33, 2006.
 5. Comparison of self-healing ionomer to aluminium-alloy bumpers for protecting spacecraft equipment from space debris impacts. A. Francesconi, C. Giacomuzzo, A.M. Grande, T. Mudric , M. Zaccariotto, E. Etemadi, L. Di Landro, U. Galvanetto // Advances in Space Research № 51, 2013, p. 930–940.
 6. Hypervelocity impact testing of advanced materials and structures for micrometeoroid and orbital debris shielding. Shannon Ryan, Eric L. Christiansen// Acta Astronautica № 83, 2013, p. 216–231.
 7. Experimental and simulation optimization analysis of the Whipple shields against shaped charge. G. Hussain · A. Hameed · I. Horsfall · P. Barton · A. Q. Malik // Acta Mech. Sin. (2012) 28(3):877–884.
 8. Модель космоса. Том 1. Физические условия в космическом пространстве. Под ред. М.И. Панасюка. М.: КДУ, 2006, 854 с.
 9. Ананьева О. А. Исследование пленочных полимерных материалов экспонированных на орбитальной космической станции «МИР»: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Обнинск, 2007. – С. 6-10, 21-24.

-
10. Макунин А.В., Чеченин Н.Г. Полимер-наноуглеродные композиты для космических технологий. Часть 1. Синтез и свойства наноуглеродных структур: учебное пособие. – М.: Университетская книга, 2011. – С.8-16.
 11. Радиационные условия на орбите КА «Ионосфера» / И. П. Безродных, Е. И. Морозова, А. А. Петрукович [и др.] // Вопросы электромеханики. Труды НПП ВНИИЭМ. М. : ФГУП «НПП ВНИИЭМ», 2011. – Т. 123. – № 4. – С. 19 – 28.
 12. Радиационные условия на геостационарной орбите / И. П. Безродных, Е. И. Морозова, А. А. Петрукович [и др.] // Вопросы электромеханики. Труды НПП ВНИИЭМ. – М. : ФГУП «НПП ВНИИЭМ», 2010. – Т. 117. – № 4. – С. 33 – 42.
 13. Space charging currents and their effects on spacecraft systems / J. B. Reagan, R. E. Meyerott, E. E. Gaines [et al.] // IEEE Trans. Electrical Insul. – 1983. – Vol. 18. – № 3. – P. 354 – 365.
 14. Международный стандарт ИСО 15856 «Моделирование космической среды при радиационных испытаниях материалов». Разработан техническим комитетом ИСО/ТК20 «Авиационные и космические летательные аппараты»; Подкомитетом ПК14 «Космические системы и операции»; Рабочей группой РГ 4 «Космическая среда (естественная и искусственная)»
 15. Новиков Л.С., Милеев В.Н., Воронина Е.Н., Галанина Л.И., Маклецов А.А., Синолиц В.В. Радиационные воздействия на материалы космической техники. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2009, № 3, с. 1–18.
 - 16 Исследование механизмов ухудшения механических свойств полиимидных пленок в условиях околоземной орбиты. Хироюки Шимакура, Такаши Накамура. Токио, 2010
 17. Modular human habitat simulator. Патент US7377783 B2; номер заявки US 10/665,605; дата публикации May 27, 2008; заявлен Sep 16, 2003; дата приоритета Sep 16, 2003; автор изобретения Robert T. Bigelow; первоначальный патентообладатель Bigelow Aerospace

-
18. Flexible structural restraint layer for use with an inflatable modular structure. Патент US7100874 B2; номер заявки US 10/722,904; дата публикации Sep 5, 2006; заявлен Nov 25, 2003; дата приоритета Nov 25, 2003; автор изобретения Robert T. Bigelow, Aiken Brian; первоначальный патентообладатель Bigelow Aerospace
19. Apparatus for spacecraft thermal management. Патент US6481670 B1; номер заявки US 09/693,534; дата публикации Nov 19, 2002; заявлен Oct 20, 2000; дата приоритета Oct 20, 2000; автор изобретения Robert T. Bigelow, Russell J. Common, John Mezits, David A. Cavaleri; первоначальный патентообладатель Bigelow Aerospace Division, Llc
20. Radiation shield. Патент US7780118 B2; номер заявки US 10/901,874; дата публикации Aug 24, 2010; заявлен Jul 29, 2004; дата приоритета Jul 29, 2004; автор изобретения Robert T. Bigelow; первоначальный патентообладатель Bigelow Aerospace
21. Spacecraft sleeping berth. Патент US6467221 B1; номер заявки US 09/644,935; дата публикации Oct 22, 2002; заявлен Aug 23, 2000; дата приоритета Aug 23, 2000; автор изобретения Robert T. Bigelow; первоначальный патентообладатель Bigelow Development Aerospace
22. Брукс Д. Барьерные материалы и технологии, в сб. Производство упаковки из ПЭТ, С.-Пет., Профессия , 2006г.
23. Отчет ОАО «НПО Стеклопластик» по х/д с ФГУП «ВНИИСВ» от 25.02.2011 г. «Корректировка технологических параметров и получение образцов композиционных материалов (КМ) на основе ткани из СВМ ПЭ - нити»
24. Малышев А.Н. Сб. докладов на международной научно-технической конференции « Специальные средства индивидуальной бронезащиты», Москва 2013г.
25. Малышев А.Н. Сб. докладов на международной научно-технической конференции « Специальные средства индивидуальной бронезащиты», Москва 2013г.

-
26. К. Е. Перепёлкин Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2002, т. XLVI, № 1
 27. К. Е. Перепёлкин Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2002, т. XLVI, № 1
 28. Г.Н. Петрова, Э.Я. Бейдер. Конструкционные материалы на основе армированных термопластов // ВИАМ. – 2009. - № 7. – С. 4-16.
 29. Three-dimensional woven fabric, Патент US 3538957 A, 1970.
 30. Three-dimensional woven fabric structural material and method of producing same, Патент US 6010652 A, 1998
 31. Проспект ОАО « Армокон» « Средства защиты», 2000 - 32с.
 32. RIDIGIZABLE MEMBRANES FOR SPACE INFLATABLE STRUCTURES. Hiroaki Tsunoda, Yumi Senbokuya // American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2002.
 33. DEVELOPMENT OF BUMPER SHIELD USING LOW DENSITY MATERIALS. YASUHIRO АКАНОШИ, RYUTA NAKAMURA, MAKOTO TANAKA // International Journal of Impact Engineering ,№26, 2001.
 34. DEVELOPMENT OF A LIGHTWEIGHT SPACE DEBRIS SHIELD USING HIGH STRENGTH FIBERS. MAKOTO TANAKA, YOKO MORITAKA, YASUHIRO АКАНОШИ // International Journal of Impact Engineering ,№26, 2001.
 35. COST EFFECTIVE HONEYCOMB AND MULTI-LAYER INSULATION
 36. The ballistic impact characteristics of Kevlar woven fabrics impregnated with a colloidal shear thickening fluid. YOUNG S. LEE, E. D. WETZEL, N. J. WAGNER // JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE № 38, 2003, p. 2825 – 2833.
 37. Энциклопедия полимеров. М., 1972, т. 1; М., 1974, т.2
 38. Козлович, Н.Н.. Теория локальных релаксационных процессов, обусловленных движением циклических фрагментов, в твердых полимерах: автореф. дис. ... канд. физ-мат. наук: 05.09.02/ Козлович Николай Николаевич. –Л., 1991. – 22 С.

-
39. Явич Е.Н., Лайус Л.А., Бессонов М.И. и др. Тепловое старение полиимидов. - Пластические массы, 1972, №11, с. 64-65
40. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. - Л.: Наука, 1983.
41. Dine-Hart R.A., Wright W.W. Thermal stability of poly-N,N'(4,4'-diphenylether)pyromellitimide.- Brit. Polym. J., 1971, v.3, N 4, p. 163-168.
42. Arnold C., Borgman L.K. Chemistry and kinetics of polyimide degradation.- Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1971, v. 12, N 2, p.296-302.
43. Jewell R.A. Relative thermophysical properties of some polyimides. – J. April Polym. Sci., 1971v. 15, N 7, p. 1717-1728.
44. Коршак В.В. Термостойкие полимеры. М., 1968
45. Heacock I.F., Berr C.E., Polyimides – new high temperature polymers: H-film.- SPE Trans., 1965, v. 5, N 2, p. 105-111.
46. Явич Е.Н., Лайус Л.А., Бессонов М.И. и др. Тепловое старение ароматических полиимидов. – Пластические массы, 1972, №11, с.64-65
47. Flory P.J. Tensile strength in relation to molecular weight of high polymers.- Rubb. Chem. And Technol., 1946, v.19, N 3, 599-601.
48. Traeger R.K., Salazar E.A. Thermal aging of polyimide films. – Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1971, v.12, N2, p.292-295
49. Лайус Л.А., Дергачева Е.Н. Влияние ориентационной вытяжки на тепловое старение полиимидной плёнки.- Мехполимер., 1978, №3, с.539-541
50. Рудаков А.П., Бессонов М.И., Котон М.М. и др. Высокотемпературные изомерные превращения в полимидах.-ДАН СССР,1965, т.161, №3, с.617-619
51. Оксентьевич Л.А., Бадаева М.М., Туленинова Г.И., Праведников А.Н. Исследование механизма термодеструкции соединений, моделирующих ароматические полиимиды.-Высокомолекулярные соединения, 1977, А19, №3, с.553-559
52. Hermans P.H., Street J.W. A side reaction giving rise to cross-linking in the preparation of polypyromellitimides.- Makromolek. Chem., 1964, Bd 74, S. 133-144

-
53. Бессонов М.И. Физические свойства и структура ароматических полиимидов. Автореферат докторской диссертации, Л., 1977
54. Коварская Б.М., Блюменфельд А.Б., Левантовская И.И. Термическая стабильность гетероцепных полимеров. М., 1977
55. Baily P. Thermosensibilité et degradabilit  des resins polyimides.- Chim. Et. Ind., 1971, v.104, N 21, p. 2683-2689; Экспресс-информ. ВИНТИ, ТСП, 1972, №17, с.7
56. Рудаков А.П., Флоринский Ф.С., Бессонов М.И. и др. Полиимид ДФО.- Пластические массы, 1967, № 9, с. 26-29
57. Мидьюгин В.Г., Фефолов П.Н. Изменение механических свойств полиимидов в процессе облучения электронами.- Мех. Полим., 1969, № 6, с.1111
58. Акрачкова Л.Л., Тимко Ю.Н., Финкель Э.Э. и др. Старение полиимидных плёнок под действием β -излучения.- Пластические массы, 1977, № 4, с.34-35
59. Бартенев Г.М., Каримов С.Н., Нарзуллаев Б.Н. и др. Влияние облучения на физико-химические свойства и структуру полиимида.- Высокомолекулярные соединения, 1977, т. А19, №10, с. 2217-2223.
60. Коршак В.В., Ляшевич В.В., Родэ В.В., Выгодский Я.С. Поведение полиимида на основе анилинфталейна и пиромеллитового диангида под действием γ -излучения.- Высокомолекулярные соединения, 1980, т. А22, №11, с.2559-2566.
61. Рудаков А.П., Флоринский Ф.С., Бессонов М.И. и др. Полиимид ДФО.- Пластические массы, 1967, № 9, с. 26-29
62. Alvino W.M. Ultraviolet stability of polyimides and polyamideimides.- J.Appl. Polym. Sci, 1971, v. 15, N 9, p. 2123-2140
63. Бирштейн Т.М., Горюнов А.Н. Теоретический анализ полиимидов и полиамидокислот. – Высокомолек. Соед., 1979, т. А21, №9, с.1990-1998
64. Бирштейн Т.М. Гибкость полимерных цепей, содержащих плоские циклические группировки.-Высокомолек. Соед., 1977, т. А19, №1, с.54-62.
65. Галичин, Н.А.. Влияние барьерного разряда на электрофизические свойства полиимидных плёнок: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.09.02/ Галичин Николай Александрович. – СПб., 2008. – 17 С.

-
66. Казарян Л.Г., Лурье Е.Г., Участкина Э.Л. и др. Структурно-механические особенности полиимида ДФО при растяжении.- Высокомолекулярные соединения, 1972, т.А14, №5, с.1087-1092
67. Казарян Л.Г., Цванкин Д.Я., Гинзбург Б.М. и др. Рентгенографическое изучение кристаллической структуры ароматических полиимидов.-Высокомолекулярные соединения, 1972, т. А14, №5, с.1199-1206
68. Бессонов М.И., Смирнова В.Е., О связи между плотностями полимеров в аморфном и кристаллическом состоянии.-Высокомолекулярные соединения, 1971, т. Б13, №5, с. 352-354.
69. Калбин, А.Г. Особенности получения и свойства полимидов на основе ароматических диаминов с мета- положением аминогрупп: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06/ Калюин Андрей Геннадьевич. – СПб., 1998. – 22 С
70. Кузнецов Н.П. Исследование термомеханических и других физических свойств полиимидов и ряда их производных. Автореферат кандидатской диссертации, Л., 1979.
71. Назарычев В.М. Полноатомное компьютерное моделирование термопластичных полиимидов с варьируемой структурой диаминных фрагментов: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 02.00.06/ Назарычев Виктор Михайлович. – СПб., 2015. – 23 С.
72. Котон М.М., Кудрявцев В.В., Склизкова В.П. и др. Исследование молекулярных характеристик полиамидокислоты и их связи с механическими свойствами полиимида. – ЖПХ, 1976, т.49, №2, с. 387-391
73. Смирнова В.Е. Изучение связи механических свойств ароматических полиимидов с молекулярной массой и физико-химическими превращениями форполимеров. Автореф. канд. дисс. Л., 1977
74. Бельникевич Н.Г., Денисов В.М., Коржавин Л.Н., Френкель С.Я. Баланс химических и физико-химических превращений в растворах полиамидокислот при хранении. – Высокомолекулярные соединения, 1981, т.А23, №6, с.1268-1274
75. Коршак В.В., Виноградова С.В. Равновесная поликонденсация. М. 1968

-
76. Колесников Г.С., Федотова О.Я., Хофбауэр Э.И. О Взаимодействии диангидридов и диаминов в среде нуклеофильных растворителей. – Высокомолекулярные соединения, 1968, т. А10, №7, с. 1511-1517
77. Kreuz J.A., Endrey A.L., Gay F.P., Sroog C.E. Studies of thermal cyclization of polyamic acids and tertiary amine salt. – J. Polym. Sci., pt A1, 1966, v. 4, N 10, p. 2607-2616
78. Bower G.M., Frost L.W. Aromatic polyimides. – J. Polym. Sci., pt A, 1963, v. 1, N 10, p 3135-3150
79. Dine-Hart R.A., Wright W.W. Preparation and fabrication of aromatic polyimides. – J. Appl. Polym. Sci., 1967, v. 11, N 5, p. 609-627
80. Жуков А.А.. Метод получения и свойства малонапряженных толстых полиимидных покрытий и свободных плёнок и технология элементов МЭУ на их основе: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.27.01/ Жуков Андрей Александрович. – М., 1997. – 24 С.
81. Бессонов М.И., Физические свойства и структура ароматических полиимидов, Автореф. докт .дис. Л., 1977
82. Сидорович А.В., Бессонов М.И., Котон М.М. Термографическое и дилатометрическое исследование полипиромеллитимида. – ДАН СССР, 1965, т.165, № 4, с. 848-850.
83. Смирнова В.Е., Лайус Л.А., Бессонов М.И. и др. Изменение механических свойств полиамидокислот при термической циклизации. – Высокомолекулярные соединения, 1975, т. А17, №10, с. 1210-1216
84. Костина Ю.В. Влияние структурных особенностей ароматических полиимидов на их транспортные свойства: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06/ Костина Юлия Вадимовна. – М., 2006. – 28 С.
85. Выгодский Я.С., Виноградова С.В., Коршак В.В., К вопросу о роли термообработки полиимидов выше 200оС. – Высокомолекулярные соединения, 1967, т. Б9, №8, с. 587-590.
86. Соколов Л.Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. М., 1968

-
87. Kunugi T., Sonoda N., Ooyane K., Hashimoto M. Change in physical and mechanical property of polyamic acid films upon imidization.- Nippon Kagaku Kaishi, 1978, v. 8, N 2, p.298-302.
88. Праведников А.Н., Кардаш И.Е., Глухоедов Н.П., Ардашников А.Я. Некоторые закономерности синтеза термостойких гетероциклических полимеров.- Высокомолекулярные соединения, 1973, т. А15, №2, с. 349-359
89. Якимченко О.Е., Лебедев С.Я., Полихроматическая диффузия в полимерах. Модель изокинетических зон. – ДАН СССР, 1979, т. 249, №6, с. 1395-1405
90. Радциг В.А. Кинетические особенности бимолекулярных свободно-радикальных реакций в твердых полимерах. – Высокомолекулярные соединения, 1976, т. А18, №9, с.1899-1918
91. Камзолкина Е.В. Деструктивные процессы в синтезе полиимидов. Автореф. канд. дис. М., 1978
92. Камзолкина Е.В., Нечаев П.П., Маркин В.С. и др. Роль деструктивных процессов при синтезе полиимидов. Новый механизм имидизации полиамидокислот. – ДАН СССР, 1974, т. 219, с. 650-652
93. Лайус Л.А., Бессонов М.И., Флориснский Ф.С. О некоторых особенностях кинетики образования полиимидов. – Высокомолекулярные соединения, 1971, т. А13, №9, с. 2006-2010
94. Бублик Л.С., Моисеев В.Г., Чернова А.Г. и др. Влияние растворителя на процесс термической имидизации полиамидокислот. – Пластические массы, 1974, №3, с.10-13.
95. Денисов В.М., Кольцов А.И., Михайлова Н.В. и др. Количественное исследование имидизации и деструкции в системе полиамидокислота-растворимый полиимид методом ПМР и ИК-спектроскопиию- Высокомолекулярные соединения, 1978, т. А18, №7, с.1556-1561.
96. Кольцов А.И., Бельникевич Н.Г., Денисов В.М. и др. Исследование превращений полиамидокислот методом ПМР и ИК-спектроскопии.- Высокомолекулярные соединения, 1974, т. А16, №11, с. 2506-2511.

-
97. Лавров С.В., Таланкина О.Б., Воробьев В.Д. и др. Кинетика циклизации ароматических полиамидокислот, отличающихся строением диангидридной компоненты.- Высокомолекулярные соединения, 1980, т. А22, №8, с.1886-1890.
98. Слонинский Г.Л., Выгодский Я.С., Геращенко З.В. и др. Исследование некоторых особенностей циклизации поли-о-эфироамидов в твердом состоянии. – Высокомолекулярные соединения, 1974, т. А16, с. 2449-2455.
99. Bruck S.D. Thermal degradation of aromatic polypiomelitimide in air and vacuum.- Polymer, 1965, v. 6, N 1, p. 49-61.
100. Sazanov Ju.N., Krasilnikova L.V., Scherbakova L.M. Investigation of imidization by differential thermal analysis. – Europ. Polym. J., 1975, v. 11, p. 801-803
101. Kumar D. Structure of aromatic polyimides. – J. Polym. Sci, Polym. Chem. Ed., 1970, v. 18, N 4, p. 1376-1385.
102. Куашева, В.Б.. Влияние способа и условий твердофазной циклодегидратации полиамидокислоты на термостойкость полиимида: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 02.00.06/ Куашева Валентина Батиевна. – М., 1992. – 18 С.
103. Неасок J.F., Sweeney A.W. Процесс отверждения полиамидокислотно-полиимидной плёнки. Пат. США 3600361, 1969. – РЖХим, 1972, 13 С660 П.
104. Чернхов А.Я., Соловых Д.А., Яковлев М.Н. и др. Производство термостойких полигетероариленов. – Пластические массы, 1977, №7, с.40-47.
105. Михайлин Ю.А., Пластмассы, 1978, №8, с.14-18
106. Malay K. Ghosh, K.L. Mittal, Polyimides, N.-Y., Marcel Denner Inc., 1996, 912 p.
107. Михайлин Ю.А., Пластмассы, 1978, №8, с.14-18
108. Орлинсон, Б.С. Синтез и исследование полиимидов и сополиимидов на основе несимметричных функциональных производных адамантана: автореф. дис. ... док. хим. наук: 02.00.06/ Орлинсон Борис Семенович. –Зеленоград., 1990. – 48 С.
109. Castman P., Kunststoffe, 2005, № 10, p. 143-147
110. Elias/Vohwinkel. Neue Polymere Werkstoffe für die Industrielle Anwendung, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1983, 408 s.

-
111. Рафиков С.Р., Архипова И.А., Букетова Н.И. Изучение термического и термоокислительного старения и стабилизации полимидов. – Высокомолекулярные соединения, 1970, т. Б12, №3, с. 234-237.
112. Глухов Н.А., Котон М.М., Тарасова Т.В., Щербакова Л.М. Синтез и свойства галогенсодержащих полипиромеллитимидов.- Высокомолекулярные соединения, 1974, т. Б16, №5, с.369-372
113. Le Blanc J.R., Lavin E., Markhart A.H., Serlin I. Stabilized polyimides. Пат. США 3575891, 1971; Экспресс-информ. ВИНТИ, ТСП, 1972, № 5, с. 10
114. Аненкова Н.Г., Коварская Б.М., Доброхотова М.Л. и др. Влияние некоторых добавок на термическую стабильность полиимидов.- Пластические массы, 1976, № 2, с. 41-42.
115. Гурьянова В.В., Анненкова Н.Г., Новоторцева Т.Н. и др. Некоторые закономерности высокотемпературной стабилизации полигетероариленов.- Высокомолекулярные соединения, 1978, т. А20, № 1, с.207-214
116. Корпухин, А.С. Методы получения и характеристики полиимид-кремниевых микроактюаторов и устройств микромеханики на их основе: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.27.01/ Корпухин Андрей Александрович. – М., 2012. – 19 С.
117. Гуль В.Е., Блинов В.Ф., Голубева М.Г., Рябова Б.М. Исследование эффекта Холла в саженаполненных полиимидных плёнках.- Пласт. Массы, 1976, №7, с.55-56
118. Фаррисей В., Дж., Рауш К.В., Синтактические пены на основе полиимида 2080. –Экспресс-информ. ВИНТИ, ТСП, 1976, №44, с.13.
119. ИБ «Полимерные материалы», 2005, №9 (76), с.24
120. AWTS, 1976, v.104, №4, p.95-97
121. Landis A.L., et al., ACS Polym. Prepr., 1974, v.15, №2, p.537-544
122. Михайлин Ю.А., Мийченко И.П., Пластмассы, 1992, №5? с/56-64
123. Михайлин Ю.А., Тростянская Е.Б., Пластмассы, 1978, №10, с.18-24
124. Cavano P.J., 19 Nat. Sampe Symposium, 1974, v.19, p.653-660.

-
- 125 Белов, Д.А. Влияние модифицирующих добавок на диэлектрический отклик полиимидов сетчатого и линейного строения: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 02.00.04/ Белов Дмитрий Александрович. – М., 2011. – 22 С.
126. Костерева, Т.А. Модификация полиимидов азотсодержащими основаниями и полиоснованиями: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06/ Костерева Татьяна Алексеевна. – СПб., 1998. – 22 С.
127. Раднаева, Л.Д. Полимеры на основе ненасыщенных карбоновых кислот и их производных: автореф. дис. ... док. хим. наук: 02.00.06/ Раднаева Лариса Доржиевна. – М., 2005. – 56 С.
128. Кузнецов, А.А. Синтез полиимидов в расплаве бензойной кислоты: автореф. дис. ... док. хим. наук: 02.00.06/ Кузнецов Александр Алексеевич. – М., 2009. – 42 С.
129. Цегельская, А.Ю. Кинетические закономерности одностадийного синтеза полиимидов в расплаве бензойной кислоты: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06/ Цегельская Анна Юрьевна. – М., 2008. – 21 С.
130. Вернигоров, К.Б. Влияние особенностей структуры дисперсно-наполненных полиимидов на их устойчивость к воздействию высокоэнергетической кислородной плазмы: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04/ Вернигоров Константин Борисович. – М., 2012. – 27 С.
131. Ильгач, Д.М. Молекулярные щетки на основе полиимидов с боковыми поливиниловыми цепями: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06/ Ильгач Дмитрий Михайлович. – СПб., 2013. – 23 С.
132. Доброхотов, О.В. Разработка методов синтеза мономеров и модификаторов полимеров на основе замещенных фталонитрилов: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03/ Доброхотов Олег Владимирович. – Ярославль., 2014. – 25 С
133. Рыжова, С.М. Формирование структуры и свойств создаваемых взрывной обработкой термостойких полимерных композитов на основе полиарилата и полиимида: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.16.09/ Рыжова Светлана Михайловна. – Волгоград., 2015. – 20 С

-
134. Сергеев, И.В. Формирование структуры и свойств создаваемых взрывным прессованием высоконаполненных металлополимерных композитов на основе фторопласта-4 и полиимида: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.16.09/ Сергеев Иван Викторович. – Волгоград., 2014. – 20 С
135. Светличный, В.М. Термопластичные полиимиды для композиционных материалов: автореф. дис. ... док. хим. наук: 02.00.06/ Светличный Валентин Михайлович. –СПб., 2007. – 43 С.
136. Давыдова И.Ф. и др., Пластмассы, 1975, №11, с.44-46
137. Serafini T.T., Devligns P., Appl. Polym Symp., 1973, №22, p.89-95
138. Lauver R.W., J. Polymer Sci, Polymer Chem. Ed., 1979, v.17, №8, p. 2529-2535.
139. Vaucon R.M. et al., 26 Nat Sampe Symposium, 1981, v.26, p.89-95
140. Михайлин Ю.А., В кн.: Практикум полимерному материаловедению. Под ред. П.Г.Бабаевского, М., Химия, 1980, с.140, 193, 244
141. Михайлин Ю.А., Мийченко И.П., Пластмассы, 1993, № 3, с.5-14
142. Burks H.D., Clair T.L., Sampe Quarterly, 1981, v.10, p. 1-6
143. Marchello J.M., 36 Int. Sampe Symposium, 1989, v.36, p.68-80
144. Hou T.H., 35 Int. Sampe Symposium, 1989, v.34, p.127-128
145. Ubrich A.D. et al., 34 Int. Sampe Symposium, 1989, v.34, p.127-128
146. Чернова А.Н. и др., Каталог «Полиимиды», Черкассы, 1978
147. Диденко, А.Л. Композиции плавких частично кристаллических полиимидов на основе бис(2-аминофеноксифенила)- связующие для углепластиков: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06/ Диденко Андрей Леонидович. – СПб., 2004. – 24 С
148. Мить, В.А. Сетчатые полиимиды на основе бис-малеимида для тонкослойных антифрикционных покрытий: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06/ Мить Вера Анатольевна. – М., 1994. – 26 С
149. Юдин В.Е. Вязкоупругость полимерной матрицы и разрушение теплостойких волокнистых композитов: диссертация ... доктора физико-математических наук: 01.04.19. — СПб, 2000. — 331 с.

-
150. Астахин В.В. и др, Электроизоляционные лаки, плёнки, волокна, М., Химия 1986, 160 с.
151. Russo M., *Materie Plast, ed Elast.*, 1971, v.37, №5, p.461
152. Scola D.A., *Engineered Materials handbook. Vol. 1. Composites USA*, ASM International. Handbook Committee, 1993, p.70-80
153. Malay K.Ghosh, K.L.Mittal, *Polyimides*, New-York, Marcel Denner inc., 1996, 912 p.
154. Porous polyimide wins in the bearing race. –*Plast. World*, 1971, v. 44, N 6, p. 11.
155. Власов, И.С. Многослойные полимерные материалы и технология получения листов из ориентированных полиимид-фторопластовых плёнок: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.02.01/ Власов Игорь Станиславович. – М., 2000. – 22 С.
156. Корниенко, П.В. Полиимидные пенопласты на основе (мет)акриловых мономеров: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06/ Корниенко Павел Владимирович. – Нижний Новгород., 2015. – 23 С.
157. Ивашевский, В.Б. Разработка и исследование полиимидных и полиимидсодержащих пенопластов, получаемых по реакции ангидридов с изоцианатами: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 02.00.06/ Ивашевский Виталий Борисович. – Дзержинск., 1990. – 22 С.
158. Blatz P.S. NR-150 polyimide precursor adhesive solution developed.- *Adhes. Age*, 1978, v.21, N 9, p.39-44; Экспресс-информ. ВИНТИ, ТСП, 1978, №47, с.13-15.
159. Ghosh U.K. et al., *Polymer composites*, 1982, v.3, №3, p.170-173
160. Grun Y.S. et al, *J. Appl. Polym. Sci*, 1999, v.72, №6, p.733-739
161. Антипов, Ю.В. Новые полимерные системы на основе эпоксидных олигомеров и кардовых полиимидов: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06/ Антипов Юрий Валентинович. – М., 1990. – 25 С.
162. Ананьева, О.А. Исследование плёночных полимерных материалов, экспонированных на орбитальной космической станции «Мир»: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.09/ Ананьева Ольга Александровна. – М., 2007. – 25 С.
163. *Reinforced Plastics*, 1994, №1, p.14

-
164. Марченко, М.С. Абсорбционные характеристики полиимидных плёнок и конденсаторов на их основе: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.09.02/ Марченко Марина Сергеевна. – СПб., 1995. – 18 С.
165. Баталова, Т.Л. Анионная полимеризация ϵ -капролактама в присутствии ароматических полиимидов в качестве активаторов: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06/ Баталова Татьяна Леонидовна. – М., 2006. – 20 С.
166. Лазарева, Ю.Н. Влияние химической структуры и надмолекулярной организации ароматических полиимидов на их газотранспортные характеристики: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 05.17.18/ Лазарева Юлия Николаевна. – М., 2010. – 27 С.
167. Русакова, О.Ю. Влияние термообработки полиимидов с гидроксильными группами на их структуру и свойства: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06/ Русакова Ольга Юрьевна. – М., 2012. – 27 С.
168. Семенин, С.Н. Исследование и разработка прогрессивной технологии прецизионных гибких полиимидных шлейфов для высокоплотного монтажа: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.27.06/ Семенин Сергей Николаевич. – М., 2006. – 30 С.
169. Серов, С.В. Исследование светоиндуцированных откликов органических тонкоплёночных структур с нанобъектами: автореф. дис. ... канд. физ-мат. наук: 01.04.05/ Серов Сергей Владимирович. – СПб., 2012. – 19 С.
170. Обижаев, Д.Ю. Структура и свойства функциональных слоев нитрида кремния на различных стадиях их формирования в технологии устройств нано- и микросистемной техники: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.02.01/ Обижаев Денис Юрьевич. – М., 2008. – 23 С.
171. Потаёноква, Е.А. Синтез и исследование свойств полиимидов и сополиимидов на основе [(2-амино-) или (2-аминометил-)бицикло[2,2,1]гепт-3ил]анилинов: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06/ Потаёноква Елена Александровна. – Волгоград., 2010. – 24 С.

-
172. Семенов, Н.А. Реология и механика электрорадиоуправляемых наносuspензий на основе полиимидов: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 01.02.05/ Семенов Николай Александрович. – М., 2013. – 20 С.
173. Potapochkina I. I., Korotkova N. P., Loginova S. E., and Lebedev V. S. Epoxy and Polyurethane Adhesive Materials of Elad, Aquapol, and Acrolat Brands and Their Components // Glues and Sealing Materials. 2011. Vol. 4. No. 1. P. 45–49.
174. И.И. Потапочкина, Н.П.Короткова, С.Е.Логинова, В.С. Лебедев. Эпоксидные и полиуретановые клеящие материалы марок Элад, Аквапол, Акролат и компоненты для них // Клеи. Герметики. Технологии. № 8, 2010 С. 8-12.
175. Якушкин М. И., Котов В. И. Справочник нефтехимика / Под ред. С. К. Огородникова. — Л., 1978. — Т. 2. — С. 295—297.
176. Новый справочник химика и технолога. Радиоактивные вещества. Вредные вещества. Гигиенические нормативы / Редкол.: Москвин А. В. и др.. — СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. — 1142 с.
177. В. Грэлльманн, С. Зайдлер. Испытания пластмасс / Пер. с англ. Под. Ред. А.Я. Малкина – СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. – с.353-355.
178. Акутин М.С., Кербер М.Л., Стальнова И.О. и др., Механика полим., 1972, №6, 1048
179. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы.- СПб.: Профессия, 2006.- 624 с.
180. Светличный В.М. Термопластичные полиимиды для композиционных материалов: Автореф. дис. доктора техн. наук. — Санкт-Петербург, 2007.—43 с.
181. Е.В. Кузнецова, В.В.Герашенко, А.Б. Березина и др. Термопластичные полиимиды. Тенденции развития и методы получения. Обзорн. инф. Сер. Производство и переработка пластмасс. Материалы НПО «Пластик», - М.: НИИТЭХИМ, 1991, -16 с.
182. Энциклопедия полимеров [Текст] / под ред. В.А.Кабанова // изд. «Советская Энциклопедия» / В.А. Кабанов, М.С. Акутин, Н.Ф. Бакеев и др. – Москва, 1974. – Том II. – С. 833-834.

-
183. Левин К. Синтез, характеристика и свойства полипиррол/полиимидных композитов: Реф. дис. Доктора Философии. — Цинциннати, 2002.—214 с.
184. И.В. Гофман, В.М. Светличный, В.Е. Юдин, А.В. Добродумов, А.Л. Диденко, И.В. Абалов, Э.Н. Корыткова, А.И. Егоров, В.В. Гусаров, Ж. общ. химии. 77, №7, 10751080 (2007)
185. Kissinger H. // J. Anal. Chem., 1957, v.21, p. 111.
- 186 ASTM E 698–05. Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials.
187. Sazanov Ju. N., Florinsky F.S., Koton M.M. Investigation of thermal and thermooxidate degradation of some polyimides containing oxyphenylene groups in the main chain, _Europ. Polym. J., 1979, v.15, N 8, p. 781-786.
188. К. Е. Перепёлкин. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2002, т. XLVI, № 1
189. Э. С. Зеленский, А. М. Куперман, Ю. А. Горбаткина, В. Г. Иванова-Мумжиева, А. А. Берлин Армированные пластики. Современные конструкционные материалы // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2001, т. XLV, № 2
190. М.М. Платонов, И.А. Назаров Т.А. Нестерова, Э.Я. Бейдер. Тканеплёночный материал ВРТ-9 для надувной оболочки авиационных спасательных трапов // «Труды ВИАМ», №5, 2013 г.
191. 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
192. Ю.А. Горбаткина. Связь прочности пластиков, армированных волокнами, с адгезионной прочностью соединений волокно–матрица // Механика композиционных материалов. – 2000. – Т.36, №3. – С. 291–304.
193. Ю.Г. Богданова. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов. Учебное пособие. МГУ им. М.В. Ломоносова. М. 2010.

-
194. Д. Рассел. Адсорбция. М.: VSD. 2012. 98 с.
195. Справочник под ред. А.А. Абрамзона, Г.М. Гаевого. ПАВ. Ленинград: Химия. 1979. 375 с.
196. Дж. Х. Саундерс, К.К. Фриш. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968. 469 с.
197. Лизунов Д.А. Разработка высокопрочных углепластиков на основе эпоксисодержащих олигомеров: Реф. дис. кандидата техн. наук. — Москва, 2014.— 237 с.
198. Каргин В.А., Константинопольская М.Б., Берестенева З.Я., Высокомол. соедин.,1, 1074, 1959.
199. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С, Горбаткина Ю.А. и др. Полимерные композиционные материалы: структура свойства, технология. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2014. – С.164-165.

ПРИЛОЖЕНИЕ

«УТВЕРЖДАЮ»

Главный конструктор по
специальной тематике АО «ДКБА»

 Н.Н. Татарникова



Заключение

о перспективах использования композиционных материалов
на основе полиимидов и арамидных тканей при создании надувных
оболочек космического назначения

Настоящее заключение составлено о том, что специалистами отдела 77 отделения главного конструктора по специальной тематике АО «ДКБА» проведено рассмотрение технических характеристик образцов композиционных материалов на основе модифицированных термопластичных полиимидов и полиарамидной ткани, рецептура и технология получения которых разработаны на кафедре технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Образец 1 получен путем совмещения немодифицированного полиимида на основе полиамидокислоты из диангида 3,3¹,4,4¹ - дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и диаминдифенилового эфира резорцина и полиарамидной ткани «Руслан». Образец 2 получен из указанного выше полиимида, модифицированного эпокситрифенольной смолой, и полиарамидной ткани «Руслан». Образцы получены на оборудовании ОАО «МИПП-НПО «Пластик» при техническом руководстве аспиранта Крамарева Д.В.

Исследование технических характеристик образцов композиционных материалов произведено на испытательной базе ОАО «МИПП-НПО «Пластик». Свойства материалов представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Свойства композиционных материалов на основе термопластичных полиимидов и полиарамидной ткани.

№	Наименование показателя	Образец 1	Образец 2
1	Прочность при растяжении по ГОСТ 3813-72, Н	5687	5926
2	Поверхностная плотность ткани по ГОСТ 3811-72, кг/м ²	0,217	0,218
3	Сохранение прочности при растяжении после воздействия радиации*, %	100	100

* - доза поглощенной радиации составила 10 000 Мрад.

На основе рассмотрения представленных технических характеристик образцов материалов получен вывод о том, что композиционные материалы, совмещающие радиационную стойкость полиимидного связующего и прочность полиарамидной ткани, являются перспективными для создания конструкций надувных оболочек космического назначения. Продолжение работ по созданию опытно-промышленных технологий изготовления таких материалов и технологий их соединения позволит создавать надувные оболочки различного назначения, эксплуатируемые в условиях ближнего космоса.

Начальник отдела 77 АО «ДКБА»



В.В. Украинская