

## Влияние технологических режимов на прочностные свойства композиционных материалов на основе полиимидов

### Influence of technological modes on strength properties of composite materials based on polyimides

В.М. АРИСТОВ, Е.П. АРИСТОВА

V.M. ARISTOV, E.P. ARISTOVA

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

aristov@muctr.ru

Предложена технология получения композиционных материалов на основе полиимидов. Проведены испытания полученных композиционных материалов на прочность при растяжении. Установлена зависимость предела прочности при растяжении от концентрации раствора полиимидокислоты. Исследована степень пропитки изготовленных образцов. Установлена зависимость предела прочности при растяжении от степени пропитки.

**Ключевые слова:** технология, композиционные материалы, полиимиды, исследование, прочность, растяжение, степень пропитки, свойства

A technology for producing composite materials based on polyimides is proposed. The obtained composite materials were tested for tensile strength. The dependence of the tensile strength on the concentration of the polyimidic acid solution is determined. The degree of impregnation of manufactured samples was investigated. The dependence of the tensile strength on the degree of impregnation is determined.

**Keywords:** technology, composite materials, polyimides, research, strength, tensile strength, degree of impregnation, properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-23-24

В тех областях промышленности, где существует потребность в полимерной основе, которая бы смогла при высоких температурах проявлять такие свойства как теплостойкость, термостойкость и огнестойкость, нашли применение полимерные материалы на основе полиимидов. Помимо стойкости к высоким температурам, полиимиды обладают радиационной стойкостью, стойкостью к ультрафиолетовому и инфракрасному излучению [1]. В настоящее время этот термостойкий класс полимеров активно изучается и исследуется с целью получения нового поколения композиционных материалов (КМ) конструкционного назначения. Данная работа посвящена исследованию прочностных свойств и степени пропитки различных волокон растворами полиимидов.

Полиимиды (ПИ) – это полимеры, которые в основной цепи макромолекулы имеют циклическую полиимидную группу (рис. 1).

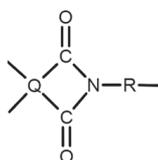


Рис. 1. Циклическая полиимидная группа.

ПИ по химическому строению радикалов, находящихсяazole данной группы, делятся на алициклические, алифатические и ароматические. Наибольшее распространение получили ароматические линейные ПИ, поскольку они обладают высокими физико-механическими свойствами в большом диапазоне температур [2]. Формула общего строения таких полиимидов представлена на рисунке 2.

Для синтеза большого количества полимеров варьируют химическую природу «диангидридного» (Q) и «диаминного» (R) фрагментов цепи ПИ. Полученные ПИ могут значительно отличаться друг от друга по химическому строению и свойствам, что способствует их применению в различных областях техники. Одной из главных научных задач на сегодняшний день является получение полимерных композиционных материалов (ПКМ) и изделий из них на основе

полиимидов с использованием эффективных технологических методов, которые позволяют расширить области их применения.

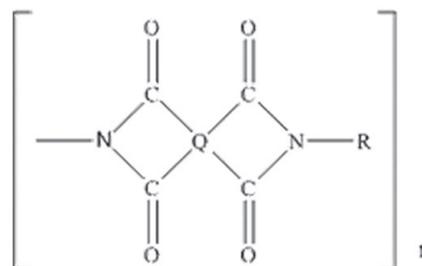


Рис. 2. Общая структурная формула ароматических полиимидов (Q и R – разнообразные ароматические группировки).

Для получения композиционных материалов на основе ПИ в качестве волокнистых наполнителей были взяты три вида волокна: стекловолокно EDR-24-4800-386 Jushi, представляющий собой жгут из нитей непрерывного стекловолокна; базальтовый ровинг BR-17-1200 R-63 Meltrock, получаемый путем плавления базальта в печи, выработкой расплава через фильерный питатель, вытяжкой непрерывных волокон в комплексную нить, нанесением замасливателя, намоткой комплексной нити, трощением комплексной нити в ровинг; углеродное волокно HTA40 Tenax (США), представляющее собой инновационный материал для широкого круга областей применения.

Характеристики волокон приведены в таблице 1.

В качестве преполимера разрабатываемых композиционных полиимидных материалов использована полиамидокислота (ПАК), синтезируемая 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 13% масс использовался для пропитки угле- и стекловолокон.

Таблица 1. Характеристики волокон.

Механические свойства	Единица	Значение для волокон из		
		стекла	базальта	углерода
Линейная плотность	текс	4800±5	1200	800
Диаметр элементарной нити	мкм	24	17	–
Средняя прочность на разрыв	МПа	2570	3100	4100
Удлинение при разрыве	%	–	2,0–4,5	1,7
Средний модуль упругости	ГПа	–	80	240
Цвет	–	Белый	Темно-оливковый	Черный
Запах	–	Без запаха	Без запаха	Без запаха
Потеря массы при прокаливании	%	0,65±0,15	>0,4	–

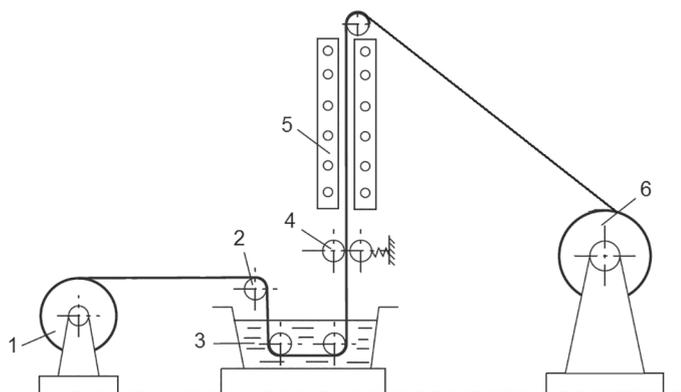


Рис. 3. Схема установки для пропитки волокон: 1 – размоточное устройство в виде рулона или катушки с волокнистым наполнителем; 2 – направляющие ролики; 3 – пропиточная ванна с полиимидокислотой; 4 – отжимное устройство в виде двух валов; 5 – сушильная камера; 6 – намоточное устройство в виде закрепленной на оси мотора-редуктора катушки.

Для пропитки были использованы три раствора полиимидокислоты с разной концентрацией: 13 мас.%, 8,6 мас.%, 5,7 мас.%. Растворы были получены путем разбавления исходного (13 мас.%) раствора ПАК диметилформамидом. Пропитка проводилась на установке, изображенной на рисунке 3.

Пропитка осуществляется методом окунания. Окунание – процесс совмещения наполнителя со связующим, при котором волокнистый наполнитель окунают в жидкое связующее. Процесс пропитки волокна полимерным связующим происходит за счет протекания таких физических явлений как смачивание поверхности наполнителя, диффузия связующего в поры и дефекты поверхности наполнителя и его приповерхностного слоя и фильтрация между частицами наполнителя (например, проникновение связующего в межволоконное пространство).

Сначала втулка с волокнистым наполнителем устанавливается в размоточное устройство, после чего волокно протягивается через все элементы пропиточной установки. С намоточного устройства будущий препрег по направляющим роликам поступает в пропиточную ванну, в которой находится ПАК с заданной концентрацией. Далее происходит отжим избытка связующего, после чего волокно поступает в сушильную камеру, разогретую до 110°C, где происходит почти полное удаление диметилформамида. Поскольку ДМФА является токсичным растворителем, весь процесс проводится под вытяжкой. Волокно наматывается на катушку с минимальной скоростью 3 об/мин. После получения достаточного количества готового препрега его разматывают с катушки, нарезают на образцы по 20 мм, выкладывают на решетку и отправляют в термостат, разогретый до 250°C, на 2,5 часа для проведения имидизации полиимидокислоты.

После процесса имидизации в термостате волокна вынимаются и охлаждаются. Полученные образцы подвергаются испытаниям на определение прочностных свойств и исследованию степени их пропитки.

Прочность пропитанных образцов изучалась в соответствии с ГОСТ ИСО 10618-2012, сущность которого состоит в том, что подготовленные образцы растягивают с помощью соответствующего испытательного оборудования при постоянной скорости до разрушения. Исследование прочности проводилось на разрывной машине FP 10.

На рисунке 4 прочность пропитанных волокон при концентрации ПАК 13,0 мас.% представлена в сравнении с непропитанными волокнами.

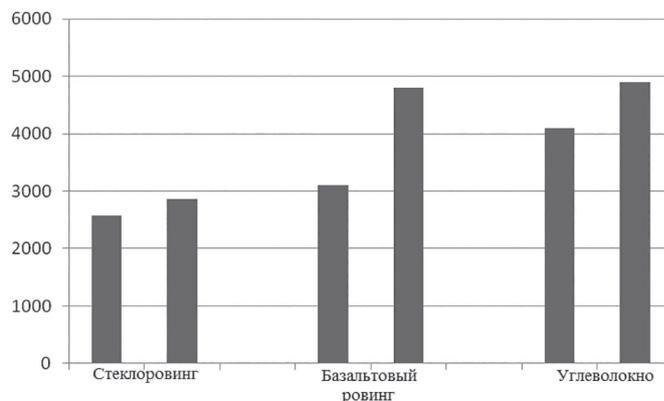


Рис. 4. Сравнение прочности исходных и пропитанных волокон.

Анализ показывает, что прочность всех трех исследованных волокон после пропитки увеличивается на 10–20%.

Для измерения степени пропитки необходимо вычислить линейную плотность полученного образца. Линейная плотность волокон, нитей и т.п. выражается в текс. Эта величина равна линейной плотности такого однородного тела, масса которого 1 г, а длина 1 км. Линейная плотность рассчитывается по формуле:

$$T_n = \frac{m}{l} \times 10^3,$$

где  $T_n$  – линейная плотность пропитанного волокна, текс;  $m$  – масса пропитанного волокна, г;  $l$  – длина пропитанного волокна, м.

После расчета линейной плотности пропитанного волокна можно вычислить степень его пропитки. Она определяется по формуле:

$$\varphi = \frac{T_n - T_0}{T_n} \times 100,$$

где  $\varphi$  – содержание полиимидокислоты, %;  $T_0$  – линейная плотность непропитанного волокна, текс.

Результаты измерения степени пропитки исследуемых волокон приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты измерения степени пропитки.

Концентрация полиимидокислоты, мас.%	Углеволокно		Базальтовый ровинг		Стеклоровинг	
	$T_n$ , текс	$\varphi$ , %	$T_n$ , текс	$\varphi$ , %	$T_n$ , текс	$\varphi$ , %
0	1610	0	1208	0	4817	0
5,7	1649,5	2,39	1346,5	10,3	4954	2,77
8,6	1687	4,56	1478	18,27	5020	4,04
13,0	1840	12,5	1502,5	19,6	5285	8,86

Проанализировав полученные данные, можно сделать вывод, что с увеличением степени пропитки предел прочности полученных волокон повышается.

Таким образом, исследованные композиционные материалы могут эксплуатироваться не только при высоких температурах, но и при повышенных напряжениях.

### Литература

1. Крыжановский В.К. Производство изделий из полимерных материалов. СПб.: Профессия, 2008. 460 с.
2. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.