

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ ПОЛИПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ

Н.Ф. Ефремов, А.Н. Утехин

Полиплексы на основе полигетероариленов представляют новый класс конструкционных материалов, работоспособных в широком диапазоне температур от 73 до 573 К. Исследования показали, что повышение прочности их основы – пленки из полиимидных материалов – связано с физической природой имеющихся в ней микродефектов. Показаны возможные причины их возникновения и пути устранения, что открывает возможности повышения прочности полиплексов в 2–3 раза и перспективу создания инновационных конструкций с недостижимыми ранее свойствами.

Ключевые слова: полиплексы, прочность при растяжении, дискретные уровни прочности, микродефекты.

WAYS TO IMPROVE THE STRENGTH OF POLYPLEXES BASED ON POLYHETEROARYLENES

N.F. Efremov, A.N. Utekhin

Polyplexes based on polyheteroarylenes represent a new class of structural materials that work in a wide temperature range from 73 to 573 K. Studies have shown that increasing the strength of their base – PM film is associated with the physical nature of the microdefects available in it. The possible causes of their occurrence and ways of elimination are shown, which open up the possibility for increasing the strength of polyplexes by 2–3 times and the prospect of creating innovative designs with previously unattainable properties.

Keywords: polyplexes, tensile strength, discrete strength levels, microdefects.

Введение

Полиплексы представляют собой новый класс композиционных материалов. Они не имеют непрерывной матрицы и состоят из соединенных в единую монолитную конструкцию разнообразных слоев пленок [1].

Технология формования изделий из полиплексов базируется на основных положениях теории формования листовых и пленочных термопластов, намотки композиционных материалов с непрерывным наполнителем в сочетании с новыми стадиями специфической подготовки поверхности исходных пленочных заготовок и монолитизации посредством аутогезионного, адгезионного и когезионного механизмов взаимодействия сопрягаемых слоев [2].

Особую актуальность и важность научного и практического развития технологии производства изделий из полиплексов придает воз-

можность решения проблемы практического использования терmostойких полимеров класса полигетероариленов в качестве конструкционных материалов ответственного назначения. Уникальные свойства ароматических полиимидов ранее использовать в полной мере не представлялось возможным. В процессе прессования зарубежных и отечественных полиимидных материалов (ПМ) протекает реакция имидизации с выделением воды и растворителя, которые вызывают нарушение сплошности, гидролиз и другие повреждения изделий [3–6].

Использование для основы полиплексов одного из лучших представителей полимеров класса полигетероариленов – пленок ПМ из поли(дифенилоксид)пиромеллитимида позволило создать семейство важнейших деталей для авиационного агрегатостроения с качественно новыми, недостижимыми ранее эксплуатацион-

ными свойствами, работоспособных в широком диапазоне температур от 73 до 573 К, химически устойчивых к воздействию разнообразных агрессивных газовых и гидравлических сред. Это – легкие, прочные, надежные, устойчивые к виброперегрузкам корпусные, теплозащитные, теплоизоляционные, уплотнительные детали агрегатов летательных аппаратов [1].

Целью настоящих исследований является получение надежных достоверных данных для создания основ проектирования и расчета различных видов конструкций из полиплексов, а также поиск путей значительного повышения их прочности.

Постановка задачи

Очевидным путем повышения прочности полиплексов является увеличение прочности составляющих его пленок. Исследования различных механизмов воздействия на прочность пленок ПМ показали, что эффекты повышения прочности сопровождаются снижением некоторых других важных их характеристик.

Химическая модификация пленок ПМ позволяет повысить их прочность на 25 % и модуль упругости на 10 %. Однако при этом уменьшается их эластичность – относительное удлинение при разрыве снижается на 36 % [7–9].

Введение наночастиц различного химического строения в полиимидные матрицы позволяет при их малой концентрации (до 10 %) увеличивать температуру стеклования и модуль упругости пленок на 12 % [10]. В случае наполнения полиимида до 15 % углеродными наноконусами, модуль упругости возрастает даже в 2 раза, но прочность снижается до 100 МПа, а пленка становится жесткой, относительное удлинение при разрыве уменьшается с 50 до 5 % [11].

Исследования режимов термической и механической модификации полиимидных пленок показали, что при вытяжке до 20 % средняя прочность при растяжении снижается с 240 до 230 МПа. Вытяжка на 20% с последующей термообработкой приводит к увеличению механической прочности до 280 МПа. При вытяжке на 40–90 % прочность уменьшается до 200 МПа. Степень кристалличности пленки, определенная рентгенографическим методом, с ростом степени ориентации до 90 % увеличивается с 4 до 54 % [12]. Такое противоречие с данными физико-механических испытаний авторы объясняют тем, что при ориентации больше чем на 20% в пленках происходит уве-

личение количества микродефектов и перенапряженных связей.

Методика проведения исследований

Испытания прочности при растяжении проводили по ГОСТ 14236-81 (ASTM D882-10) на разрывной машине со скоростью растяжения 50 мм/мин. Исследовали образцы серийно выпускаемой пленки ПМ по ТУ 6-19-121-85 толщиной 40 мкм, шириной 10 мм, длиной 150 мм. Пленка вырезана в виде ленты на всю длину рулона параллельно главной оси машины термической имидизации. Толщину пленки измеряли скобой с отсчетным устройством типа СРП-2 с ценой деления 1 мкм.

Прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве и модуль упругости пятислойного полиплекса из пленки ПМ определяли в диапазоне температур от 70 до 670 К. Значения исследуемых параметров, согласно указанному стандарту, вычисляли как среднее арифметическое из результатов пяти испытаний при каждой температуре.

Статистическим испытаниям пленки на разрыв были подвергнуты 540 образцов при температуре 296 К. Поскольку в процессе растяжения пленки ее начальное поперечное сечение S_0 к моменту разрушения уменьшается до S_p , истинное (фактическое) напряжение растяжения σ_p^Φ , определяемое отношением разрушающего усилия к S_p , рассчитывали по формуле:

$$\sigma_p^\Phi = \sigma_p (1 + \varepsilon_p)^{2\mu}, \quad (1)$$

где μ – коэффициент Пуассона (значения σ_p^Φ рассчитаны из учета $\mu = 0,34$); σ_p – стандартная прочность при растяжении; ε_p – относительное удлинение при разрыве.

Полученный массив σ_p^Φ был выстроен в порядке возрастания значений и представлен в виде интегральной кривой распределения прочности, построенной по методике [13]. Ее физический смысл заключается в определении необходимого количества испытаний для достижения заданного значения прочности. Дифференцирование интегральной кривой осуществляли по формуле:

$$\rho_\sigma = \frac{1}{N} \frac{n_j}{\Delta\sigma}, \quad (2)$$

где ρ_σ – дифференциальная функция распределения прочности при разрыве; N – количество

испытанных образцов; $\Delta \sigma$ – шаги дифференцирования; n_j – число значений в соответствующем шаге дифференцирования; j – номер шага дифференцирования.

Результаты исследований

Установленные зависимости прочности при растяжении σ_p , относительного удлинения при разрыве ε_p и модуля упругости при растяжении E_p от температуры T показывают, что в необыкновенно широком диапазоне температур от 70 до 670 К полиплекс из пяти слоев пленки ПМ толщиной $\delta = 40$ мкм сохраняет высокую прочность от 210 до 50 МПа (рис. 1). Зависимость прочности σ (МПа) от температуры T (К) с высокой достоверностью аппроксимации $R^2 = 0,9476$ можно выразить линейным уравнением (3):

$$\sigma = 210,8 - 0,27 T. \quad (3)$$

В области температур 170–520 К полиплекс имеет достаточно высокое для жесткоцепных полимеров значение относительного удлинения при разрыве $\varepsilon_p = 30$ –40 %. При температурах выше 520 К относительное удлинение при разрыве возрастает до значений более 100 %. В этой же температурной области значение модуля упругости E_p снижается в 4 раза. Это свидетельствует о размягчении полимера, а следовательно, о возможности получения изделий объемной формы из полиплексов на основе полиимидной пленки ПМ методом термоформования.

Исследования упорядоченного массива полученных данных при испытании прочности 540 образцов основы пролиплекса – пленки ПМ проведены путем построения интегральной кривой распределения прочности и ее дифференцирования. При дифференцировании каждый перегиб интегральной кривой образует точку экстремума. Дифференциальная кривая распределения полимодальна и имеет 9 отчетливо выраженных максимумов (рис. 2). Каждо-

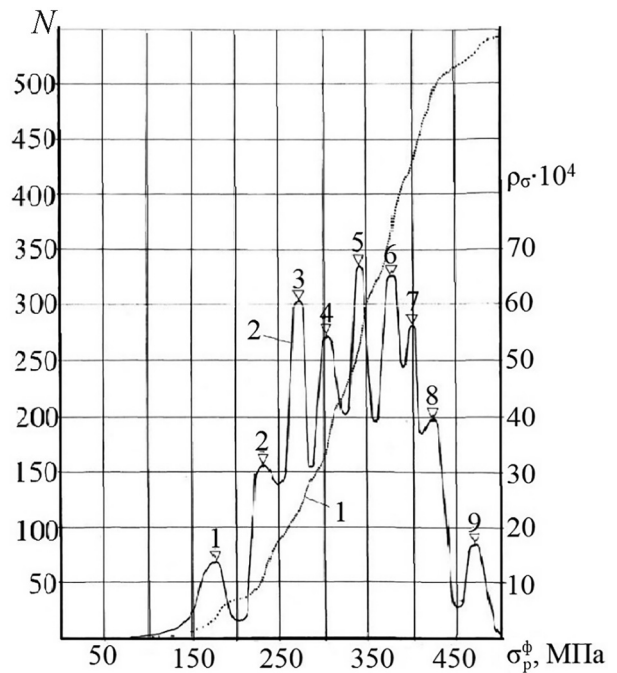


Рис. 2. Интегральная (1) и дифференциальная ρ_σ (2) кривые распределения прочности при растяжении полиимидной пленки ПМ

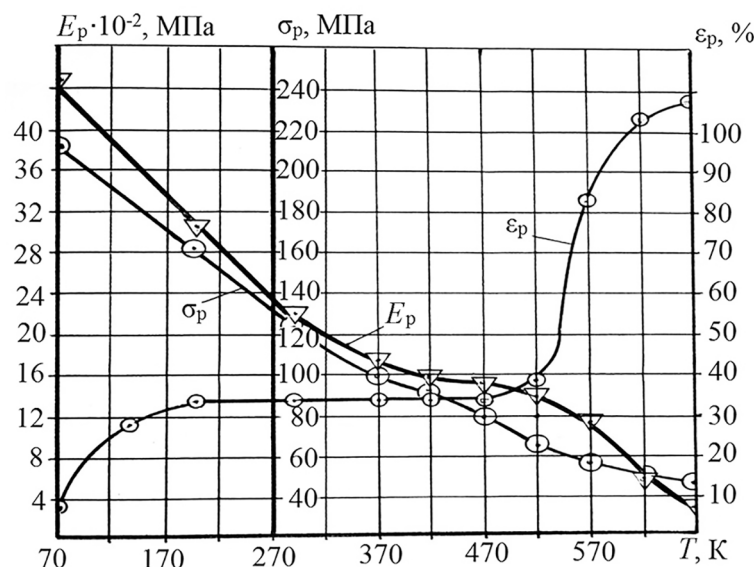


Рис. 1. Зависимость прочности при растяжении σ_p , относительного удлинения при разрыве ε_p и модуля упругости при растяжении E_p от температуры T для полиплекса из 5 слоев полиимидной пленки ПМ

му максимуму соответствует дискретное значение уровня прочности при разрыве.

Следует отметить, что полимодальность распределения прочности была обнаружена для ряда полимеров [14, 15], в том числе для некоторых полиимидов [16]. Это явление авторы объясняют наличием в исследованных полимерах микродефектов дискретных размеров.

Для более достоверного определения дискретных уровней прочности была проведена математическая аппроксимация гистограммы

с помощью компьютерной программы *OriginPro 8* фирмы *Origin Lab Corporation*, которая осуществляет аппроксимацию кривой сложной формы путем разложения на составляющие пики гауссианами. Наилучшее описание экспериментальной кривой в виде аппроксимированной гистограммы с точностью 99,99 % получено при использовании 10 гауссианов (рис. 3).

Характеристики гауссианов приведены в табл. 1. Величина напряжения в каждом уровне прочности совпадала с результата-

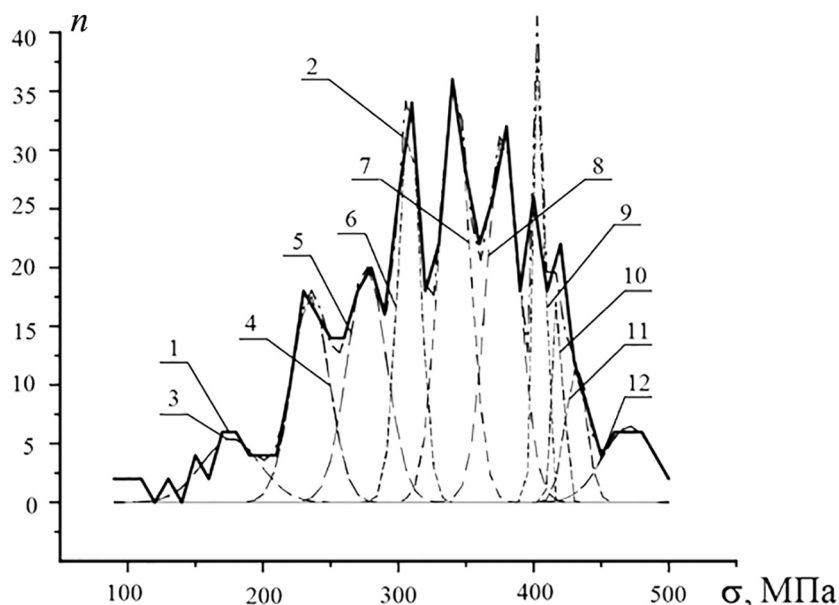


Рис. 3. Аппроксимация гистограммы распределения прочности σ_p^{Φ} при растяжении пленки ПМ компьютерной программой *ORIGIN Pro 8*:

1 – экспериментальная кривая; 2 – аппроксимированная гистограмма; 3–12 – гауссианы, вершины которых соответствуют дискретным уровням прочности; n – число образцов в каждом гауссиане

Таблица 1

Характеристики гауссианов при аппроксимации гистограммы распределения прочности полиимидной пленки ПМ с помощью компьютерной программы *ORIGIN Pro 8*

Номер уровня прочности	Напряжение в центре гауссиана, МПа	Ширина гауссиана, W_g	Высота гауссиана, H_g	Площадь гауссиана, S_g	Вероятность появления уровня прочности	Величина обнаруженного микродефекта, нм
1	176,33	42,748	5,4259	290,71	0,054	5240
2	235,15	27,402	17,597	604,36	0,112	2320
3	276,84	29,045	19,909	724,75	0,135	1610
4	308,10	16,502	32,755	677,47	0,126	1100
5	341,42	22,862	35,293	1011,3	0,188	790
6	377,54	24,311	31,404	956,87	0,178	620
7	404,62	7,4656	42,950	401,87	0,075	560
8	418,41	7,3703	19,255	177,86	0,074	470
9	431,31	15,586	11,369	222,09	–	
10	470,86	38,713	6,4654	313,70	0,058	390

ми дифференцирования с точностью до 3 %. Общая площадь под гистограммой распределения прочности составила 5380 ед. Отношение площади гауссиана к общей площади под гистограммой распределения можно трактовать как вероятность появления данного уровня прочности. Вероятность появления 8 уровня прочности, равная 0,074, рассчитана по сумме площадей 8 и 9 гауссианов. Вероятность появления 9 уровня прочности, равная 0,058, можно определить по площади 10 гауссиана.

Разрушенные образцы были исследованы в проходящем поляризованном свете на поляризационном микроскопе «ПОЛАМ Л-211». Образцы разрушались по траектории, близкой к прямой линии, равномерно сужаясь по всей рабочей длине без образования «шейки». Поверхность разрушения гладкая, более характерная случаю хрупкого разрушения. В проходящем поляризованном свете при наблюдении с поляризатором и анализатором, установленными в скрещенное положение, параллельно поверхности разрушения проходит семейство цветных изохром различного цвета и интенсивности окраски, соответствующих различным уровням напряжений. В месте концентрации напряжений, явившемся очагом разрушения, цветные изохромы сходятся в пучок. На рис. 4 приведены черно-белые фотографии наиболее характерных очагов разрушения в поляризованном и неполяризованном проходящем свете.

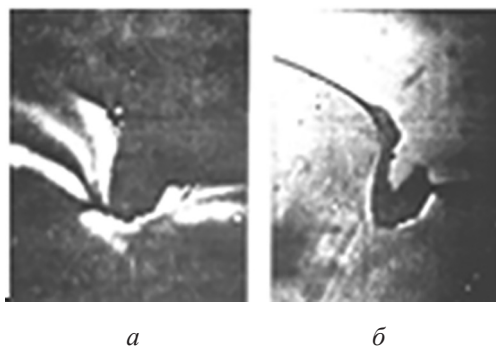


Рис. 4. Микрофотографии очагов разрушения ($\times 5000$) полиимидной пленки ПМ в поляризованном (а) и неполяризованном (б) проходящем свете

Экспериментально обнаруженные микродефекты имеют округлую чечевицеобразную форму. Первоначальный размер микродефекта l_0 рассчитывали с учетом измеренной величины концентратора напряжений l_n и относительного удлинения i -го образца при разрыве ε_i по формуле

$$l_0 = \frac{l_n}{1 + \varepsilon_i}. \quad (4)$$

Размеры дефектов структуры полимера, вызвавших разрушение образцов при напряжениях, соответствующих выявленным дискретным спектрам уровней прочности, можно теоретически рассчитать в рамках термофлуктуационного механизма разрыва полимерных цепей и фоновой концепции разрушения.

Для ориентированного полимера в виде волокна или пленки с полимерными цепями, упорядоченно расположенными вдоль оси ориентации и квазиневазисимыми, рвущимися практически одновременно, долговечность τ определяется основополагающим уравнением Журкова С.Н. [14]:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - V_A \sigma}{kT}, \quad (5)$$

где τ_0 – период валентных колебаний в полимерных цепях ($3 \cdot 10^{-14}$ для С-С связей); σ – растягивающее напряжение; U_0 – потенциальный барьер при $\sigma = 0$, который необходимо преодолеть при разрыве связи, называемый энергией активации процесса разрушения; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; V_A – флуктуационный объем элементарного акта разрыва связи.

$$V_A = \lambda_0^2 \lambda_m, \quad (6)$$

где λ_0 – межмолекулярное расстояние; λ_m – удвоенное расстояние от положения равновесия между атомами в недеформированном состоянии до положения, соответствующего максимуму квазиупругой силы при растяжении.

В реальном полимере молекулярные цепи не имеют идеально ориентированной структуры, следовательно, нагрузка на них распределяется неравномерно. Учитывает этот факт структурно-чувствительный параметр Журкова γ :

$$\gamma = V_A \beta, \quad (7)$$

где β – коэффициент перегрузки цепей или коэффициент концентрации напряжений.

Для реальных полимеров с учетом (7) уравнение Журкова принимает вид:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT}. \quad (8)$$

Уравнение (5) позволяет определить предельно достижимую прочность полимера с идеальной структурой, когда $\beta = 1$:

$$\sigma_n = \frac{U_0}{V_A} - \frac{2,3kT}{V_A} \lg \frac{\tau}{\tau_0}. \quad (9)$$

Межмолекулярное расстояние в ориентированных полимерах составляет $\lambda_0 \cong 0,4$ нм, а $\lambda_m \cong 0,15$ нм, поэтому $V_A^0 = 2,4 \cdot 10^{-29}$ м³. Испытанная полиимидная пленка является неориентированной. Для неориентированного состояния полимеров с полностью разупорядоченной ориентацией цепей считается, что в среднем только 1/3 цепей работает на разрыв. В этом случае эффективный флуктуационный объем должен возрасти примерно в 3 раза [14]. Таким образом, принимаем $V_A = 3 V_A^0 = 7,2 \cdot 10^{-29}$ м³.

По расчетам в работах [14, 15] $U_0 = 197$ кДж/моль. Долговечность, соответствующую условиям испытаний на разрывной машине, рассчитывали согласно методике работ [15, 16] по формуле Журкова и Томашевского:

$$\tau = \frac{1}{\alpha_\tau \omega},$$

где ω – скорость нагружения при испытании на разрывной машине. В нашем случае $\omega = 3,1$ МПа/с.

$$\alpha_\tau = \frac{7,2 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} \cdot 293 \text{ К}} = 0,018 \cdot 10^{-6} \left[\frac{1}{\text{Па}} \right] = 0,018 \text{ МПа}^{-1};$$

$$\tau = \frac{1}{0,018 \frac{1}{\text{МПа}} \cdot 3,1 \frac{\text{МПа}}{\text{с}}} = 19 \text{ с};$$

$$\sigma_n = \frac{197 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}}{7,2 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3} - \frac{2,3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \cdot 293 \text{ К}}{7,2 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3} \times \lg \left(\frac{19 \text{ с}}{3 \cdot 10^{-14} \text{ с}} \right) = 4,5 \text{ ГПа} - 1,4 \text{ ГПа} = 3,1 \text{ ГПа}.$$

Вычисленная величина предельно достижимой (теоретической) прочности полиимидной пленки ПМ $\sigma_n = 3,1$ ГПа представляется вполне реальной. В монографии [3] для предельно ориентированного волокна этого полимера приведено значение $\sigma_n = 12$ ГПа. Учитывая, что V_A^0 ориентированного волокна в 3 раза меньше V_A^0 неориентированной пленки, а также неизбежные различия в определении τ , связанные с различными условиями проведения испытаний, приближенный перерасчет по формуле (9) дает очень близкие результаты.

В реальных условиях полимерный материал неоднороден по структуре и имеет дефекты в виде субмикро- и микротрещин. Действующее на такой материал поле напряжений σ становится микрон неоднородным, в слабых местах структуры и в окрестностях дефектов образуются перенапряжения σ_* , характеризующие коэффициентом концентрации напряжения:

$$\beta = \frac{\sigma_*}{\sigma}.$$

Согласно основным законам механики сплошной среды, для случая хрупкого разрушения с учетом дискретной микроструктуры материала распределение напряжений вблизи вершины краевой трещины можно выразить уравнением:

$$\sigma_*(i) = \sigma \left[1 + \varphi \left(\frac{l_0}{L} \right) \sqrt{\frac{l_0}{2i\lambda_*}} \right], \quad (10)$$

где $i = 1-3$ – номер дискретного элемента от вершины микротрещины; l_0 – длина микротрещины; L – ширина образца; $\varphi(l_0/L)$ – численно табулированная функция; λ_* – характерный размер микроструктуры, для полимеров – среднее расстояние между цепями.

При относительно малых длинах трещины $l_0/L \leq 1$ функцию $\varphi(l_0/L)$ считают примерно постоянной и равной 1,12. В этом случае на крайнюю цепь, находящуюся в вершине трещины ($i = 1$), действует максимальное напряжение:

$$\sigma_* = \sigma \left[1 + 1,12 \sqrt{\frac{l_0}{2\lambda_*}} \right]. \quad (11)$$

Отсюда

$$\beta = 1 + 0,50 \sqrt{\frac{l_0}{\lambda_*}}. \quad (12)$$

Для внутренней микротрещины в аналогичных условиях считают $\varphi(l_0/L) = 0,71$. Поэтому для внутренних микротрещин

$$\beta = 1 + 0,50 \sqrt{\frac{l_0}{\lambda_*}}. \quad (13)$$

Для внутренней круговой или чечевицеобразной микротрещины

$$\beta = 1 + \left(\frac{1}{\pi} \right) \sqrt{\frac{l_0}{\lambda_*}}. \quad (14)$$

Решая уравнения (12–14) относительно l_0 и принимая в случае неориентированного полимера $\lambda_* = 3\lambda_0 = 1,2$ нм [14], получаем:

– для краевой микротрещины

$$l_0 = 1,9(\beta - 1)^2 \text{ [нм];} \quad (15)$$

– для внутренней микротрещины

$$l_0 = 4,8(\beta - 1)^2 \text{ [нм];} \quad (16)$$

– для внутренней круговой или чечевицеобразной микротрещины

$$l_0 = 11,8(\beta - 1)^2 \text{ [нм].} \quad (17)$$

Для выявленных дискретных уровней прочности коэффициент концентрации напряжений можно определить по формуле:

$$\beta_i = \frac{\sigma_{\text{п}}}{\sigma_i}. \quad (18)$$

Результаты теоретического расчета размеров микродефектов по формулам (15–17) приведены в табл. 2.

Сравнение измеренных экспериментально и рассчитанных теоретически размеров микродефектов (рис. 5) свидетельствует о том, что лучшую сходимость с экспериментом дает уравнение (17). Это подтверждает установленный при микроскопических исследованиях факт, что микродефекты имеют закругленную чечевицеобразную форму.

Округлая чечевицеобразная форма микродефектов может свидетельствовать об их зарождении из газообразной фазы. Такие дефекты в полимерных пленочных материалах могут быть вызваны технологическими факторами их производства.

Таблица 2

Результаты теоретического расчета размеров микродефектов полиимидной пленки ПМ для выявленных 9 уровней прочности

Номер уровня прочности	Напряжение при уровне прочности, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Размер микродефектов, определенных по формулам, нм		
			14	15	16
1	176	44	520	1320	3250
2	235	54	280	710	1760
3	270	74	210	530	1300
4	303	78	160	490	1000
5	341	90	126	320	770
6	377	96	99	250	610
7	398	110	87	220	550
8	425	116	75	190	470
9	470	125	60	150	370

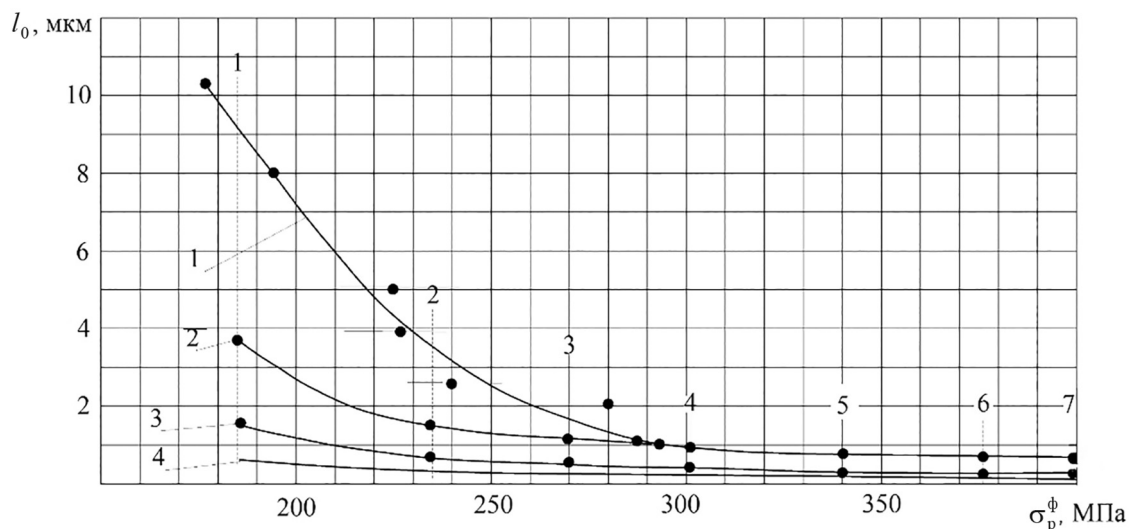


Рис. 5. Экспериментальная (1) и теоретические кривые (2–4), соответствующие уравнениям 16, 15, 14, зависимости величины разрушающего напряжения σ_p^ϕ от размера микродефектов l_0 :

1–7 – уровни прочности

Анализ результатов и выводы

Пленку ПМ в промышленных масштабах получают двухстадийным поликонденсационным методом синтеза [17]. Анализ технологии производства позволяет сделать выводы, что при неоптимальных технологических режимах возможно появление раковин округлой формы различного размера, которые могут возникать по двум причинам: от включений воздуха в растворе полиамидокислоты (ПАК), не удаленных при фильтрации и деаэрировании, и от паров удаляемого на последней стадии имидизации растворителя и выделяемой внутримолекулярной воды.

Проводимое по стандартной методике определение прочности полиимидной пленки ПМ при температуре 297 К показывает, что средняя величина напряжения при разрушении составляет 120–130 МПа, а относительное удлинение при разрыве – 30–40 %. Величина истинного напряжения, рассчитанная по уравнению 1, составляет 143,4–163,4 МПа. Эти значения входят в первую моду распределения прочности. Следовательно, дефекты, вызвавшие появление первой моды, ограничивают техническую прочность полиимидной пленки ПМ, применяемую при расчетах инженерных конструкций из полиплексов на ее основе.

Принимая во внимание значительный размер макротрещины на первом уровне прочности (см. табл. 1), можно предположить, что в результате резкого повышения температуры в зоне имидизации может одновременно испаряться большое количество растворителя, неуспевающего продиффундировать через имидизированный поверхностный слой пленки. Второй причиной появления макротрещины такого размера может быть наличие включений воздуха в растворе ПАК, не удаленных при фильтрации и деаэрировании.

Размеры раковин на 1–4 уровнях прочности относят к группе макротрещин (3,25, 2,32, 1,61 и 1,10 мкм для 1, 2, 3 и 4 уровней прочности соответственно). Природа образования таких раковин, по-видимому, связана с процессом удаления растворителя в газовой фазе при термической циклизации полимера. Суммарная вероятность появления раковин на 1–4 уровнях прочности достаточно велика и составляет $W_{1-4} = 0,427$.

Следует отметить, что макротрещины являются наиболее опасными дефектами в полимерных пленочных материалах. Их наличие сви-

детельствует об отклонениях технологических режимов производства от оптимальных. В качестве оптимизируемых параметров в производстве полиимидной пленки ПМ, позволяющих устранить макротрещины, можно рекомендовать снижение содержания остаточного растворителя в ПАК-пленке при съеме с сушильного барабана до 15–25 %, а также увеличение продолжительности низкотемпературной ступени имидизации. Устранение макротрещин, являющихся причинами появления 1–4 уровней прочности, позволит повысить прочность полиимидной пленки ПМ в 2 раза: прочность на 1 уровне составляет 176 МПа, а на 5 уровне – 341 МПа.

Размеры раковин для остальных выявленных уровней прочности (5–9) уменьшаются с 790 до 390 нм, поэтому их следует отнести к группе микротрещин. Можно сделать предположение об общем механизме их образования. Скорее всего такие раковины могут возникать из соединившихся молекул воды в газовой фазе, выделившихся в процессе термической имидизации пленки. При имидизации на каждое элементарное звено полимера выделяются две молекулы воды. Вероятность появления уровней прочности от 5 до 9 понижается с 0,188 до 0,058, при этом суммарная вероятность появления 5 и 6 уровней прочности составляет 0,366, а 7–9 уровней – всего 0,207.

Можно полагать, что оптимизация скорости среднетемпературной ступени имидизации позволит, как минимум, устранить образование микротрещин, приводящих к появлению 5 и 6 уровней прочности. При этом прочность может быть повышена до 400 МПа. На сегодняшний день такая прочность не достижима для неориентированных полимерных пленок. Но для полиимидной пленки ПМ прочность может быть еще выше за счет процесса ориентации.

Заключение

Результаты проведенных исследований показывают, что выпускаемый в промышленных масштабах представитель полигетероариленов – полиимидная пленка ПМ, является исключительно перспективной основой для полиплексов – материалов конструкционного назначения с необыкновенным для полимеров диапазоном рабочих температур от 73 до 573 К. Совершенствование технологии производства пленки позволит повысить прочность полиплексов в неориентированном состоянии до 400–500 МПа, что в настоящее время

недостижимо для других полимеров. И эта прочность может быть значительно повышена за счет дальнейшей ориентации.

Очевидным фактом является то, что в сочетании с разработанными теоретическими и практическими основами создания многослойных полиплексных материалов на базе полиимидных пленок открывается новое направление получения инновационных конструкций с принципиально новыми, недостижимыми ранее эксплуатационными свойствами, химически устойчивых к воздействию разнообразных агрессивных газовых и гидравлических сред. Это – легкие, прочные, надежные, устойчивые к виброперегрузкам корпусные, теплозащитные, теплоизоляционные, уплотнительные детали летательных аппаратов, автомобилей, водного транспорта, новые виды упаковки пищевых продуктов, полуфабрикатов, готовых блюд и др. [18–22].

Список литературы

1. Ефремов Н.Ф., Северцев С.А., Гудимов М.М. Полиплексные материалы в авиационном агрегатостроении // Авиационная промышленность. 1999. № 2. С. 50–60.
2. Ефремов Н.Ф. Высокотермоморозостойкие полиплексные пленочные материалы на основе поли(дифенилоксид)пиромеллитимида: автореф. дис. доктора техн. наук. М.: МГАТХТ им. М.В. Ломоносова, 1997. – 47 с.
3. Полиимиды – класс термостойких полимеров / М.И. Бессонов, М.М. Котон, В.В. Кудрявцев, Л.А. Лайус. Л.: Наука, 1983. – 328 с.
4. Сазанов Ю.Н. Прикладное значение полиимидов // Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74. Вып. 8. С. 1217–1233.
5. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. С.-Пб.: Профессия, 2006. – 623 с.
6. Светличный В.М., Кудрявцев В.В. Полиимиды и проблема создания современных конструкционных композиционных материалов // Высокомол. соединения. 2003. Т. 45. № 6. С. 47–51.
7. Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р., Глоба А.И. Химическая модификация полипиромеллитимида // Полимерные материалы и технологии. 2017. Т. 3, № 1. С. 33–46.
8. Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. Перспективные пути создания новых термостойких материалов на основе полиимидов // Труды БГТУ. 2013. № 4. С. 145–149.
9. Babman T., Hamid Y. Preparation and properties of novel polyimides derived from 4-aryl-2,6-bis(4-aminophenyl)pyridine // J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem. 2001. Vol. 39. No 21. С. 3826–3831.
10. Мацевич Т.А., Попова М.Н., Аскадский А.А. Температура стеклования и модуль упругости нанокмполитов на основе полиимидов // Вестник МГСУ. 2015. № 6. С. 50–63.
11. Механические и термические свойства нанокмполитионных пленок на основе ароматического полиимида и углеродных наноконусов / И.В. Гофман, И.В. Абалов, В.Е. Юдин, В.Г. Тиранов // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. Вып. 7. С. 1433–1439.
12. Цой Б., Лаврентьев В.В. Основы создания материалов со сверхвысокими физическими характеристиками. М.: Энергоатомиздат, 2004. – 400 с.
13. Степнов М.Н. Статистическая обработка результатов механических испытаний. М.: Машиностроение, 1972. – 232 с.
14. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984. – 280 с.
15. Цой Б. Дискретные уровни прочности и долговечности полимерных пленок и волокон (динамика, прогноз): автореф. дисс. доктора хим. наук. – М.: МГАТХТ им. М.В. Ломоносова, 2000.
16. Уровни прочности и релаксационные явления в полиимиде / Б. Цой, С.Н. Каримов, В.К. Князев, П.В. Сидякин, Ю.В. Когай, В.В. Лаврентьев // ВМС. 1985. Б. 27. № 3. С. 176–182.
17. Основы технологии переработки пластмасс: учеб. для вузов / С.В. Власов, Э.Л. Калинин, Л.Б. Кандырин и др. М.: Химия, 1995. – 528 с.
18. Исследования полиимидных пленок с защитными покрытиями для космических аппаратов / В.Н. Черник, С.Ф. Наумов и др. // Перспективные материалы. 2000. № 6. С. 14–21.
19. Fridman A., Chirokov A., Gutsol A. Non-thermal atmospheric pressure discharges // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. № 38. P. 1–24.
20. Образование зарядовых состояний в полиимидных пленках под действием разряда и их роль в гидрофилизации поверхности / А.И. Драчев, А.Б. Гильман, А.А. Кузнецов,

- В.К. Потапов* // Пластические массы. 2003. № 5. С. 35–42.
21. Рекристаллизация полиэтилена низкой плотности как способ записи информации на многослойных пленках / *И.В. Нагорнова, Е.Б. Баблюк, А.Н. Утехин, В.П. Кондратов* // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. 2015. № 5. С. 37–46.
22. *Efremov N.* Innovations in manufacturing of flexible Packaging // *Materials, Methods & Technologies*. 2014. Vol. 8. P. 100–107.

**ЕФРЕМОВ
Николай Федорович**

E-mail: nf.efremov@mail.ru
Тел.: (915) 250-59-88

Доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Технологии и управление качеством в полиграфическом и упаковочном производстве», Московский политехнический университет. Сфера научных интересов: теоретические и экспериментальные исследования материалов и технологии упаковочного производства. Автор 220 публикаций.

**УТЕХИН
Александр Николаевич**

E-mail: alutekhin@yandex.ru
Тел.: (968) 948-45-88

Доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Технологии и управление качеством в полиграфическом и упаковочном производстве», Московский политехнический университет. Сфера научных интересов: теоретические и экспериментальные исследования материалов полиграфического и упаковочного производства. Автор 240 публикаций.