

## Термостойкие углеволокнистые композиционные материалы на основе плавкого олигоимида

### Heat-resistant carbon fiber composite materials based on fusible oligoimide

Г.В. ВАГАНОВ, Л.А. МЯГКОВА, Л.С. ЛИТВИНОВА, Е.Н. ПОПОВА,  
В.Е. СМЕРНОВА, В.В. ВАГАНОВ, В.М. СВЕТЛИЧНЫЙ, В.Е. ЮДИН

G.V. VAGANOV, L.A. MYAGKOVA, L.S. LITVINOVA, E.N. POPOVA,  
V.E. SMIRNOVA, V.V. VAGANOV, V.M. SVETLICHNY, V.E. YUDIN

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия  
Institute of Macromolecular Compounds RAS, St. Petersburg, Russia  
glebvaganov@mail.ru

В работе получены олигоимидные порошковые связующие типа ИДА на основе 4,4'-оксидафталевого ангидрида и бис-(4-ацетамидо)дифенилоксида с различной молекулярной массой. Методом электростатического напыления на углеродную ткань порошкового олигоимидного связующего с последующим высокотемпературным каландрированием и горячим прессованием препрегов получены углепластики. Определены термические и механические характеристики полученных углепластиков.

*Ключевые слова:* углепластики, олигоимидное связующее, термостойкость, трещиностойкость, механические свойства

In this work, oligoimide powder binders of the IDA type based on 4,4'-oxydiphthalic anhydride and bis-(4-acetamido)diphenyl oxide with different molecular weights were obtained. CFRPs were obtained by electrostatic spraying of a powdered oligoimide binder onto a carbon fabric, followed by high-temperature calendaring and hot pressing of prepregs. The thermal and mechanical characteristics of the obtained carbon composites are determined.

*Keywords:* carbon composites, oligoimide binder, heat resistance, crack resistance, mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-14-16

#### Введение

В настоящее время востребованы углеволокнистые композиционные материалы, способные длительно сохранять работоспособность при высоких (более +200°C), а также низких температурах. Сочетание высокой теплостойкости, прочности, жесткости и вязкости разрушения делает углепластики на основе полиимидных (ПИ) связующих перспективными для изготовления деталей конструкций высокоскоростных транспортных средств и т.п. [1, 2].

На сегодняшний день термостойкие углепластики получают на основе термореактивных полиимидных связующих, главным образом, по традиционной технологии, т.е. с использованием раствора форполимера, полиамидокислоты (ПАК) с последующим термическим отверждением [3, 4]. Однако данные углепластики являются достаточно пористыми вследствие невозможности полного удаления высококипящего растворителя, используемого при растворении ПАК. Кроме того, обладая высокой стабильностью размеров, термостойкостью и стойкостью к различным внешним воздействиям окружающей среды, углепластики на основе термореактивных ПИ связующих относятся к хрупким материалам с невысокими значениями трансверсальной и сдвиговой прочности [5].

Одним из привлекательных методов получения полиимидных связующих для углепластиков является их синтез из диангидридов и диацетильных производных ароматических диаминов [6, 7], так называемые плавкие связующие типа имидацетильного (ИДА). Среди достоинств использования связующих типа ИДА – получение термо- и теплостойких углеволокнистых композиционных материалов и возможность получения углепластиков без использования высококипящих растворителей.

Материалы, получаемые на основе дисперсии полимеров, обладают улучшенным качеством при меньшей себестоимости по сравнению с материалами, полученными традиционными способами – с использованием растворов полимеров. Такие процессы получения композиционных материалов характеризуются макси-

мальной эффективностью использования полимеров, могут быть легко автоматизированы, минимально загрязняют биосферу, при этом отсутствуют затраты на специальное хранение [8].

В данной работе получены углепластики на основе олигоимидного связующего ИДА с различной молекулярной массой. Представлены результаты исследований влияния молекулярной массы олигоимида на термические и механические свойства углепластиков.

#### Материалы и методы

В качестве армирующего наполнителя для получения углепластика была использована однонаправленная углеродная лента ЭЛУР П-0,08 (ГОСТ 28006-2023, ООО «Арагон», Россия) с линейной плотностью 15 г/м.

В качестве матрицы углепластика использовалось олигоимидное связующее ИДА (Имид ДиАцетильный), разработанное в ИВС РАН [7] на основе 4,4'-оксидафталевого ангидрида (диангидрид ДФО) и бис-(4-ацетамидо)дифенилоксида (диацетильное производное диамина ДАДФЭ). Синтез олигоимида осуществляли в расплаве мономеров при 300°C с различной степенью удаления летучих (от 8 до 20%). Степень удаления летучих соответствует степени конверсии реакции получения полиимида. Получение связующего ИДА протекает по реакции переацилирования 1,4-бис-(ацетамидо)ариленов диангидридами тетракарбоновых кислот. На первых стадиях реакции образуется набор олигомеров, содержащих ангидридную и N-ациламинную группу, который используется в качестве форполимера для пропитки углеткани (рис. 1). Химическая структура полученных олигомеров была доказана в наших более ранних публикациях [7].

Для получения углепластика синтезированное олигоимидное связующее ИДА измельчалось до порошкообразного состояния и просеивалось через сито 125 мкм. Далее методом электростатического напыления порошок олигоимида был нанесен на углеродную ленту ЭЛУР П 0,08 с дальнейшим каландрированием при температуре от 115 до 280°C (в зависимости от степени конверсии

олигоимида). Полученные препреги полиимидов прессовали при температуре 350°C в течение 1 часа и давлении 0,3 МПа по технологии, описанной в наших более ранних публикациях [9, 10]. При такой температуре в связующем типа ИДА происходило раскрытие ацильного производного диаминоного фрагмента и превращение в полиимид при взаимодействии с диангидридом.

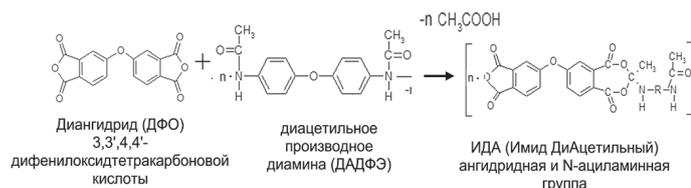


Рис. 1. Схема получения олигоимида ИДА.

Определение молекулярных масс (ММ) олигоимида проводили с использованием жидкостного хроматографа Agilent Technologies 1260 Infinity с рефрактометрическим детектором. Для определения ММ приготавливали раствор олигоимида в диметилформамиде.

Образцы углепластиков для определения вязкости межслоевого разрушения (или критической скорости высвобождения энергии деформирования)  $G_{1c}$  имели характерные размеры: ширина ~ 15 мм, длина – 120 мм, толщина – 3 мм,  $l_0 = 30$  мм ( $l_0$  – начальная длина трещины, т.е. расстояние от ее вершины до оси приложения усилий). Образцы углепластиков испытывались на разрывной машине 1958У-10-1 (Россия) при комнатной температуре по методу «двойной консольной балки». Скорость нагружения образца за берега трещины составляла 10 мм/мин. Детальное описание метода исследования на межслоевое разрушения углепластика приведено в [9].

Испытания на прочность при изгибе ( $\sigma_b$ ) углепластиков проводились методом трехточечного изгиба согласно ГОСТ Р 56810 на разрывной машине 1958У-10-1 при комнатной температуре. Образцы для испытания на трехточечный изгиб представляли собой пластины толщиной 1 мм и шириной 12 мм. Расстояние между опорами 25 мм, скорость нагружения образца составляла 2 мм/мин.

Термические свойства образцов исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 (NETZSCH, Германия). Испытания проводили в интервале температур от 30 до 450°C при скорости нагрева 10°C/мин в инертной атмосфере (аргон). По кривым ДСК определяли температуру стеклования и плавления, а также энтальпию плавления кристаллической фазы. Для определения содержания связующего и температуры начала процесса термического разложения в углепластике использовали метод термогравиметрического анализа (ТГА) с применением прибора TG 209 F1 (NETZSCH, Германия). Испытания проводили в диапазоне температур от 30 до 700°C при скорости подъема температуры 10°C/мин в инертной среде (аргон) и на воздухе (для определения содержания связующего).

Температурные зависимости модуля накопления ( $E'$ ) и потерь ( $E''$ ) определяли методом динамического механического анализа (ДМА) на установке DMA 242 C (NETZSCH, Германия) в режиме трёхточечного изгиба. Измерения проводились при частоте 1 Гц, амплитуде деформации 0,1%, скорости подъема температуры 5°C/мин.

#### Обсуждение результатов

В результате синтеза связующего ИДА с разной степенью удаления летучих (степень конверсии реакции) были получены олигоимида с различной молекулярной массой (таблица 1). При повышении степени конверсии растет молекулярная масса вследствие увеличения длины молекул олигомера (таблица 1).

В соответствии с данными ТГА содержание волокна в углепластике изменяется от 83 до 69 масс.% в зависимости от степени

конверсии. При увеличении степени конверсии реакции поликонденсации снижается концентрация волоконного наполнителя (таблица 2), так как снижается доля летучих, удаляемая в процессе превращения олигоимида в полиимид.

Данные ДСК и ТГА анализа углепластиков на основе связующего ИДА с различной молекулярной массой олигомера приведены в таблице 2. При возрастании молекулярной массы олигоимида температура стеклования немного увеличивается, только в случае образца углепластика на основе олигоимида ИДА 4, имеющего самую высокую молекулярную массу. Кроме того, следует отметить, что для данного образца углепластика появляется кристаллическая фаза, которая плавится при температуре 381°C.

На основе полученных ТГА данных можно сделать вывод, что все исследуемые полиимидные углепластики стабильны до температуры ~ 578°C, после чего начинают активизироваться процессы термодеструкции (таблица 2). Увеличение молекулярной массы олигоимида практически не оказывает влияния на температуру, при которой происходит потеря 5% массы полимера.

Таблица 1. Результаты измерения молекулярной массы олигомеров ИДА с различной степенью конверсии.

Наименование образца	Степень конверсии, %	$M_n^*$	$M_w^*$	$M_w/M_n$
ИДА 1	8	1500	1800	1,2
ИДА 2	12	2700	3700	1,4
ИДА 3	18	4700	6700	1,6
ИДА 4	20	4900	7200	1,5

\* $M_n$  – среднечисловая молекулярная масса;  $M_w$  – средневесовая молекулярная масса

Результаты исследований температурных зависимостей модулей упругости и потерь при изгибе образцов углепластиков представлены на рис. 2. Максимум модуля потерь для углепластиков проявляется при ~ 265–270°C (рис. 2б). Однако для углепластика на основе олигоимида с самой высокой степенью конверсии наблюдается максимум в области 355°C.

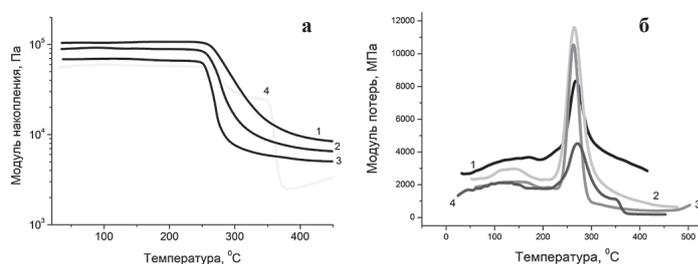


Рис. 2. Зависимости модуля накопления (а) и модуля потерь (б) от температуры для углепластиков для образцов олигоимида: 1 – ИДА 1; 2 – ИДА 2; 3 – ИДА 3; 4 – ИДА 4.

Присутствие второго максимума обусловлено наличием кристаллической фазы в углепластике на основе олигоимида ИДА 4.

Для температурной зависимости модуля упругости при изгибе для всех углепластиков, кроме углепластика на основе олигоимида ИДА 4, характерен одноступенчатый механизм снижения модуля с повышением температуры, который связан с началом процесса размораживания сегментальной подвижности полиимиды (выше 255°C). В случае углепластика на основе олигоимида ИДА 4 прослеживается двухступенчатый механизм снижения модуля, что обусловлено присутствием кристаллической фазы. После некоторого снижения модуля упругости выше 255°C, он остается на высоком уровне вплоть до температуры ~ 350°C, после чего идет окончательный спад модуля. С повышением степени конверсии

Таблица 2. Свойства углепластиков на основе олигоимида ИДА.

Образец углепластика	$T_c$ , °C	$t_5$ , °C	$T_{пл}$ , °C	$G_{1c}$ , Дж/м <sup>2</sup>	$\sigma_b$ , МПа	$E'$ , ГПа	$V_f$ , об.%
ИДА 1	271	585	-	396±20	1600±19	125±5,5	79
ИДА 2	272	582	-	543±35	1510±120	110±6,1	72
ИДА 3	272	578	-	1003±48	1315±63	91±7,3	69
ИДА 4	275	580	381	1227±51	1213±33	85±4,8	64

где  $T_c$  – температура стеклования,  $t_5$  – температура потери 5% массы полимера,  $T_{пл}$  – температура плавления,  $G_{1c}$  – межслоевая вязкость разрушения (трещиностойкость),  $\sigma_b$  – прочность при изгибе;  $E'$  – модуль упругости при изгибе,  $V_f$  – объемное содержание углеродного волокна.

реакции поликонденсации модуль упругости углепластика снижается, что обусловлено уменьшением содержания углеродного волокна.

Данные по исследованию механических свойств углепластиков приведены в таблице 2. При повышении степени конверсии наблюдается некоторое снижение прочности и модуля при изгибе, что обусловлено уменьшением концентрации армирующего наполнителя в углепластике.

С повышением степени конверсии полиимида наблюдается значительное повышение параметра трещиностойкости (таблица 2). Так, повышение степени конверсии с 8% до 20% приводит к повышению трещиностойкости ~ на 300%. Такое существенное возрастание значения трещиностойкости при снижении доли летучих в олигоимидном связующем связано как с возрастанием доли связующего в углепластике, так и, возможно, с образованием более длинных макромолекул полиимида.

#### Заключение

В работе были получены тепло- и термостойкие углепластики методом электростатического распыления порошкообразного олигоимида ИДА с различной степенью конверсии.

Исследование трещиностойкости углепластиков в широком температурном диапазоне испытаний показало, что увеличение температуры испытания от комнатной до 200°C приводит к значительному (в 2,5 раза) росту параметра  $G_{1C}$ .

Результаты проведенных исследований показали, что, повышая степень конверсии реакции образования полиимида, можно значительно изменять параметр трещиностойкости углепластиков. Установлено, что повышение степени конверсии приводит к значительному, более чем в 3 раза, повышению трещиностойкости.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда №2223-20117 (<https://rscf.ru/project/22-23-20117>) и гранта Санкт-Петербургского научного фонда в соответствии с соглашением от 13 апреля 2022 г. № 09/2022.

#### Литература

1. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров, М.: Наука, 1983, 328 с.
2. Liaw D.J., Wang K.L., Huang Y.C., Lee K.R., Lai J.Y., Ha C.S. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications // Prog. Polym. Sci. 2012, Vol. 37, P. 907–974.
3. Chen J., Yang S., Tao Z., Hu A., Fan L. Processing and Properties of Carbon Fiber-reinforced PMR Type Polyimide Composites // High Performance Polymers. 2006. V. 18. P. 377–396.
4. Meng X., Yan J., Fan W., Liu J., Wang Z., Lid G. Thermosetting polyimides and composites based on highly soluble phenylethynyl-terminated isoimide oligomers // RSC Adv. 2014. V.4. P. 37458–37469.
5. Бабаевский П.Г., Кулик С.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций. М.: Химия. 1991. 336 с.
6. Popova E.N., Yudin V.E., Myagkova L.A., Svetlichnyi V.M., Tatari-nova E.A., Muzafarov A.M., Saprykina N.N., Elokhovskii V.Yu., Vaganov G.V. // Rus. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. №12. P. 1873–1879.
7. Светличный В.М., Мягкова Л.А., Нестеров В.В., Бельникович Н.Г., Гофман И.В., Губанова Г.Н., Юдин В.Е., Костерева Т.А., Панов Ю.Н., Григорьев А.И., Суханова Т.Е., Кудрявцев В.В. Синтез пленкообразующих полиимидов по реакции переацилирования 1,4-бис(ацетамидо)ариленов диангидами тетракарбоновых кислот // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44, №3. С. 373–381.
8. Довгяло В.А., Юркевич О.Р. Композиционные материалы и покрытия на основе дисперсных полимеров. Технологические процессы. Минск: Наука и техника, 1992. 256 с.
9. Ваганов Г.В., Юдин В.Е., Елоховский В.Ю., Мягкова Л.А., Светличный В.М., Иванькова Е.М. Углепластики на основе порошковых полиимидных связующих, модифицированных углеродными наноконусами // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т. 1, №1. С. 38–44.
10. Ваганов Г.В., Диденко А. Л., Мягкова Л. А., Елоховский В.Е., Попова Е.Н., Юдин В.Е. Вязкоупругие свойства углепластиков на основе порошковых полиимидных связующих // Письма в Журнал технической физики. 2023. Т. 49, № 10. С. 21–23.