

06 Вязкоупругие свойства углепластиков на основе порошковых полиимидных связующих

© Г.В. Ваганов, А.Л. Диденко, Л.А. Мягкова, В.Ю. Елоховский, Е.Н. Попова, В.Ю. Юдин

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: glebvaganov@mail.ru

Поступило в Редакцию 21 октября 2022 г.

В окончательной редакции 21 марта 2023 г.

Принято к публикации 22 марта 2023 г.

Получены углепластики на основе термопластичного частично кристаллического плавкого полиимида Р-ОДФО и олигоимида ИДА (имид диацетильный). Исследованы термические, термомеханические и механические свойства углепластиков на основе полиимидов. Показано, что углепластики на основе используемых полиимидных связующих обладают повышенной трещиностойкостью, что позволяет эксплуатировать их при температурах до $\sim 400^\circ\text{C}$.

Ключевые слова: углепластик, полиимидное связующее, электростатическое распыление, межслоевая вязкость разрушения.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.10.55429.19403

В настоящее время востребованы полимерные волокнистые композиционные материалы (ВКМ), способные длительно сохранять высокую работоспособность при высоких (более $+200^\circ\text{C}$), а также при низких температурах. Сочетание оптимальных параметров теплостойкости, прочности, жесткости и вязкости разрушения делает углепластики на основе полиимидных связующих перспективными для изготовления деталей конструкций высокоскоростных транспортных средств и т.п. [1].

Известной проблемой при создании ВКМ, в том числе углепластиков на основе полиимидных связующих, является преодоление объективно существующего противоречия между высокой теплостойкостью и трещиностойкостью. Большинство применяемых в настоящее время полиимидных полимерных матриц для ВКМ относится к реактивным связующим [2,3]. Обладая высокой термостойкостью, полиимиды на основе реактивных связующих относятся к хрупким материалам с невысокими значениями трещиностойкости (трещиностойкость G_{1C} не превышает 500 J/m^2). Напротив, термопластичные матрицы в составе ВКМ обеспечивают высокие показатели трещиностойкости, но имеют при этом невысокие значения термостойкости композита [4]. В связи с отмеченным выше актуальной задачей является поиск химических структур, позволяющих достичь компромиссного варианта, снижающего остроту указанного противоречия.

В качестве армирующего наполнителя для получения углепластика были использованы углеродные волокна типа ЭЛУР П-0.08 в виде ленты шириной 200 мм с линейной плотностью 15 г/м. Создание кристаллизуемых полиимидов может служить эффективным подходом для улучшения теплостойкости, стойкости к растворителям и механических свойств композитов на их основе.

В связи с этим для получения углепластика были использованы два полиимидных связующих, разработанных в Институте высокомолекулярных соединений РАН: 1) частично кристаллический плавкий полиимид Р-ОДФО на основе отечественного резорцинового диангида Р (1,3-бис(3,3',4,4'-дикарбоксифенокси)бензол) и четырехъядерного диамина ОДФО (4,4'-бис(4''-аминофенокси) бифенил) [5]; 2) плавкий олигоимид ИДА (имид диацетильный) на основе диангида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и бис(4-ацетамидо)дифенилоксида.

Синтез термопластичного частично кристаллического полиимида Р-ОДФО описан в [5]. Связующее типа ИДА было получено при взаимодействии указанных выше исходных компонентов в расплаве при $280\text{--}290^\circ\text{C}$ с удалением 18% летучих веществ [6]. Для получения углепластика связующее в виде порошка (полиимида Р-ОДФО или олигоимида ИДА) было нанесено методом электростатического напыления на углеродную ленту ЭЛУР П 0.08 с дальнейшим каландрированием при температуре 210°C для связующего ИДА и 360°C для полиимида Р-ОДФО. Полученные препреги полиимидов пакетировались по 36 слоев и прессовались при температуре 360°C и давлении 1 МПа в течение часа с дальнейшим охлаждением в пресс-форме под давлением. При этом содержание волокна в углепластике на основе Р-ОДФО составляло 61 vol.%, а в углепластике на основе олигоимида ИДА — 65 vol.%.

Межслоевая вязкость разрушения и прочность при изгибе образцов углепластиков исследовались на разрывной машине 1958У-10-1 (Россия) при 20°C . Межслоевая вязкость разрушения испытывалась по методу „двойной консольной балки“ в соответствии с ASTM D 5528-01. Детальное описание метода исследования и образцов

для испытания на межслоевое разрушение углепластика и трехточечный изгиб приведено в [6].

С помощью прибора MCR-301 фирмы Anton Paar (Австрия) были измерены модули упругости G' и потерь G'' при сдвиге углепластиков в режиме вынужденных крутильных колебаний при частоте 1 Hz, амплитуде 0.1% и изменении температуры от 20 до 500°C со скоростью нагрева 5°C/min. Термические свойства образцов были исследованы с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе NETZSCH (Германия) DSC 204 F1. Испытания проводились в интервале температур от 30 до 400°C при скорости нагрева 10°C/min в инертной атмосфере (аргон).

Анализ ДСК-кривых показал, что температура стеклования углепластика (УП) на основе Р-ОДФО составляет 203°C, а УП на основе олигоимида ИДА – 272°C. Оба углепластика имели эндотермические пики, соответствующие плавлению кристаллитов: для углепластика на основе Р-ОДФО при 320°C, для углепластика на основе олигоимида ИДА при 403°C (рис. 1). Для расчета степени кристалличности углепластика на основе Р-ОДФО использовалась энтальпия плавления, которая для Р-ОДФО, состоящего полностью из кристаллической фазы, составляет 90 J/g [5]. В связи с этим степень кристалличности углепластика на основе Р-ОДФО по данным ДСК составляет ~ 36%.

Результаты исследований температурных зависимостей модулей упругости и потерь при сдвиге полученных углепластиков представлены на рис. 2. Температура максимума пика модуля потерь при сдвиге для углепластиков на основе Р-ОДФО составляет 230°C, а для углепластиков на основе олигоимида ИДА – 254°C. В диапазоне данных температур наблюдается некоторое снижение модуля упругости при сдвиге для УП на основе Р-ОДФО. Однако величина модуля упругости остается на достаточно высоком уровне

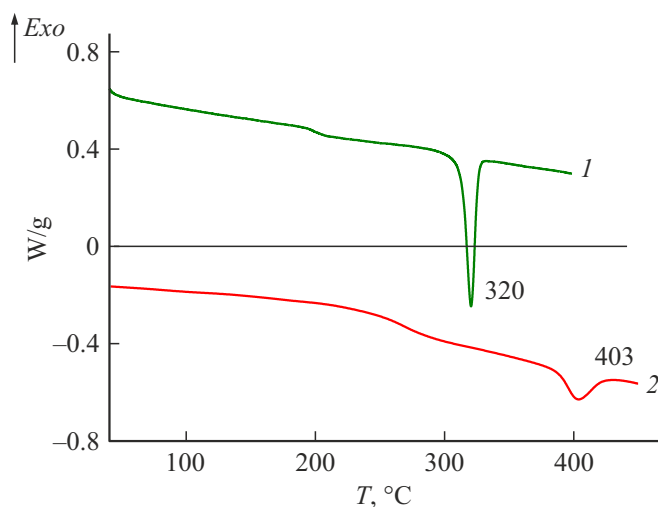


Рис. 1. ДСК-кривые углепластиков на основе Р-ОДФО (1) и олигоимида ИДА (2).

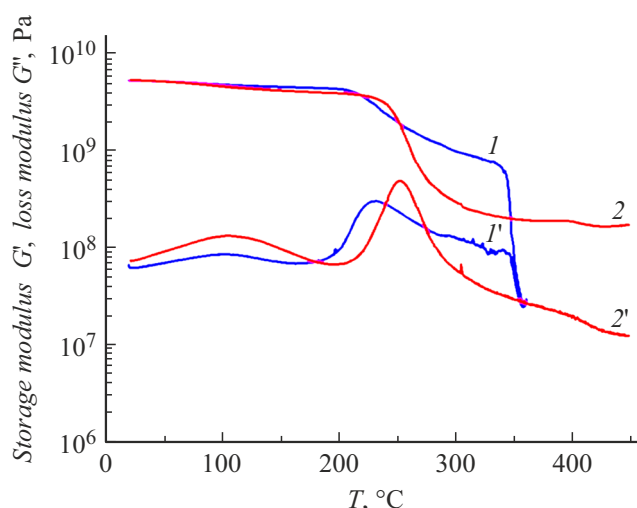


Рис. 2. Зависимости модулей упругости G' (1, 2) и потерь G'' (1', 2') при сдвиге углепластиков на основе Р-ОДФО (1, 1') и олигоимида ИДА (2, 2').

вплоть до температуры ~ 337°C благодаря наличию кристаллической фазы Р-ОДФО. При температурах выше 340°C в УП на основе Р-ОДФО начинается плавление кристаллической фазы, что приводит к резкому снижению модуля упругости (рис. 2). Для УП на основе олигоимида ИДА на термомеханической кривой прослеживается снижение величины модуля упругости после максимума модуля потерь (до ~ 0.2 GPa). Тем не менее значение этого модуля при сдвиге после температуры 254°C остается на достаточно высоком уровне и в дальнейшем практически не изменяется вплоть до температуры 400°C. Возможное объяснение данного явления связано с тем, что в полиимиде, полученном из олигоимида ИДА, присутствует кристаллическая фаза, которая плавится при температуре выше 403°C. Таким образом, максимальная температура эксплуатации УП на основе Р-ОДФО составляет 320–330°C, а эксплуатация УП на основе олигоимида ИДА может осуществляться до температуры ~ 400°C.

Наиболее высокие значения межслоевой вязкости разрушения демонстрируют углепластики, полученные на основе частично кристаллического связующего Р-ОДФО (~ 1800 J/m²) (см. таблицу). Значение данного показателя для углепластика на основе связующего ИДА несколько ниже и составляет ~ 1100 J/m².

Таким образом, получены углепластики на основе термостойких полиимидных связующих. Исследованы их вязкоупругие свойства: модули упругости и потерь при сдвиге, вязкость межслоевого разрушения углепластиков при 20°C. УП, сформированные на основе синтезированных полиимидов, обладают одновременно высокими значениями межслоевой вязкости разрушения (до 1800 J/m²) и высокой термостойкостью (до ~ 400°C).

Термомеханические свойства углепластиков на основе полиимидных связующих

Полиимидное связующее	G_{1C} , J/m ²	σ_b , МПа	E' , GPa	G' , GPa
Р-ОДФО	1800 ± 100	1310 ± 50	83 ± 8	5.35
ИДА	1080 ± 50	1260 ± 60	120 ± 10	5.30

Примечание. G_{1C} — межслоевая вязкость разрушения (трещиностойкость), σ_b — прочность при изгибе, E' — модуль упругости при изгибе, G' — модуль упругости при сдвиге.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] М.И. Бессонов, М.М. Котон, В.В. Кудрявцев, Л.А. Лайус, *Полиимиды — класс термостойких полимеров* (Наука, Л., 1983). <https://es.lib.mx/book/3170634/12ff0b>
- [2] H.Y. Zhang, L.L. Yuan, W.J. Hong, S.Y. Yang, *Polymers*, **14** (5), 965 (2022). DOI: 10.3390/polym14050965.
- [3] H. Ke, L. Zhao, X. Zhang, Y. Qiao, G. Wang, X. Wang, *Polym. Test.*, **90**, 106746 (2020). DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106746
- [4] Г.Н. Петрова, С.А. Ларионов, М.М. Платонов, Д.Н. Перфилова, *Авиационные материалы и технологии*, № S, 420 (2017). DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-420-436
- [5] G. Vaganov, A. Didenko, E. Ivan'kova, E. Popova, V. Yudin, V. Elokhovskii, I. Lasota, *J. Mater. Res.*, **34** (16), 2895 (2019). DOI: 10.1557/jmr.2019.161
- [6] Г.В. Ваганов, В.Е. Юдин, В.Ю. Елоховский, Л.А. Мягкова, В.М. Светличный, Е.М. Иванькова, *Полимерные материалы и технологии*, **1** (1), 38 (2015). <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26324422>