

УДК 541.64:542.954

ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИИМИДЫ В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ УГЛЕПЛАСТИКОВ¹

© 2002 г. В. Е. Юдин, В. М. Светличный, Г. Н. Губанова, А. И. Григорьев,
Т. Е. Суханова, И. В. Гофман, А. Л. Диденко, Е. Н. Попова,
Г. Н. Федорова, В. В. Кудрявцев

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

Поступила в редакцию 13.02.2001 г.

Принята в печать 28.02.2001 г.

Осуществлен синтез плавкого полиимида – поли{[4,4'-бис-(4"-N-феноксидифенил)имида-1,3-бис-(3,4-дикарбоксифеноксидифенил)бензола]}, способного кристаллизоваться при охлаждении расплава. Показано, что кристаллизация полиимида усиливается в смеси с бисимидами, моделирующими строение его элементарного звена или одного из фрагментов – диаминного или кислотного. Получены частично кристаллические полиимидные композиции, которые могут служить связующими для углепластиков. Использование кристаллизующегося полиимида, по сравнению с аморфным, приводит к увеличению теплостойкости углепластика почти на 100°C и позволяет повысить в 2 раза модуль упругости на сдвиг.

Особая привлекательность частично кристаллических ПИ заключается в их превосходной термической и термоокислительной стабильности, высоких механических и адгезионных характеристиках, повышенной стойкости к растворителям [1]. Создание частично кристаллического связующего позволяет существенно увеличить теплостойкость композита, поскольку в этом случае она будет определяться не температурой стеклования T_g , а температурой плавления $T_{пл}$ связующего. Отличительной чертой этих связующих должна быть возможность кристаллизоваться как из расплава так и в композите.

Ряд ПИ-связующих для композитов, которые способны вновь кристаллизоваться после плавления, были разработаны за рубежом в последние годы. К таким связующим относятся LARC-CPI [2–4], LARC CPI-2 [5], PI-2 [6, 7]. Своей способностью кристаллизоваться из расплава эти ПИ существенно отличаются от хорошо известного

также частично кристаллического ПИ-связующего LARC-TPI [8–11], который после плавления при 270–290°C при охлаждении остается аморфным и практически не способен перейти в кристаллическое состояние в результате термического отжига, если только дополнительно не обработан амидным растворителем [12].

Цель настоящей работы – исследование нового частично кристаллического ПИ поли[4,4'-бис-(4"-N-феноксидифенил)имида на основе 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифеноксидифенил)бензола – ПИ(Р-ОФ₂О)], разработанного нами в качестве полимерной матрицы для композита, изучение особенностей кристаллизации ПИ-матрицы из расплава и способов повышения ее кристаллизруемости в композите.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

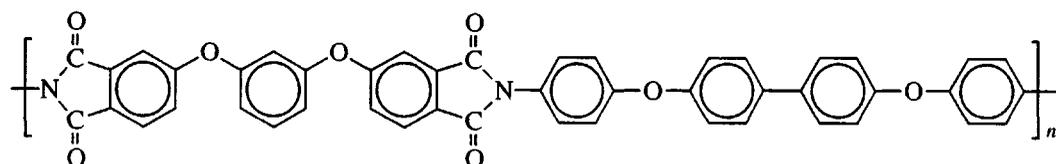
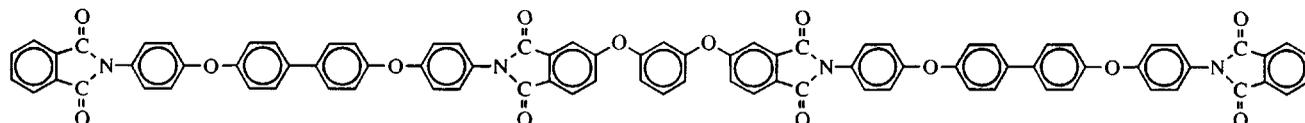
В качестве объектов исследования использовали полиимидные связующие на основе как индивидуального ПИ(Р-ОФ₂О), так и его смесей с низкомолекулярными бисимидами (олигоимидами – ОИ) ОИ-1 или ОИ-2, близкими по химической структуре повторяющемуся звену макромолекулы ПИ(Р-ОФ₂О) или его диаминной части.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 00-15-97297 и 01-03-32415).

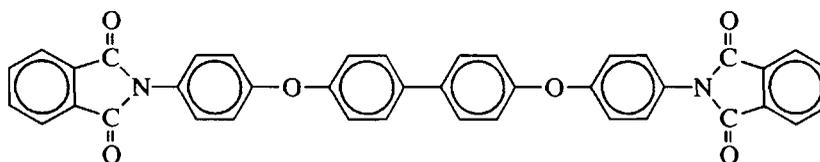
E-mail: valentin@unitel.spb.ru (Светличный Валентин Михайлович).

Также изучали смеси олигоимида ОИ-1 с олигоимидом ОИ-3, повторяющим химическую структуру диангидридного фрагмента, и олигоимидом ОИ-4, не повторяющим ни диангидридный, ни ди-

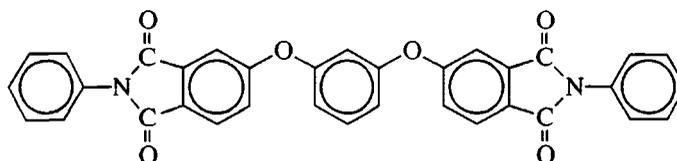
аминный фрагмент ПИ(Р-ОФ₂О). Химические формулы соединений представлены ниже.

ПИ(Р-ОФ₂О)

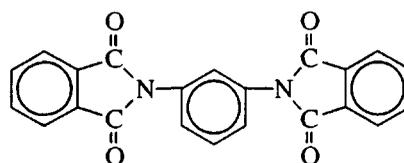
ОИ-1



ОИ-2



ОИ-3



ОИ-4

Синтез ПИ и ОИ

В качестве мономеров использовали диангидрид 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифенокси)бензола с $T_{пл} = 163-164^\circ\text{C}$, перекристаллизованный из обезвоженного уксусного ангидрида, и 4,4'-бис-(4'-аминофенокси)дифенил с $T_{пл} = 193-194^\circ\text{C}$, перекристаллизованный из изопропилового спирта.

ПИ(Р-ОФ₂О) получали стандартным двустадийным методом [13]. На первой стадии в растворе в N-метилпирролидоне (МП) получали поли-

амидокислоту (ПАК). Стехиометрическое количество диангидрида вносили в раствор 4,4'-бис-(4'-аминофенокси)дифенила в МП при перемешивании и 20°C . Концентрация реакционного раствора ПАК составляла 20 мас. %, продолжительность синтеза в МП 4 ч.

Раствор полиамидокислоты наносили либо на стеклянную подложку, либо на углеткань для получения после сушки (80°C , 12 ч) соответственно образцов пленок или препрегов. Имидизацию образцов проводили ступенчатым нагреванием до

Таблица 1. Свойства пленок ПИ(Р-ОФ₂O), полученных при различных условиях термообработки ПАК (T = 20°C)

Образец, №	Условия термообработки ПАК T, °C/время, мин	σ, МПа	E, ГПа	ε _p , %	A, МПа	ΔH, Дж/г	T _{пл} , °C
1	140/600	90	2.2	30	30	0	Нет
2	140/600 + (150–270)/10	90	2.8	12	8	30	317
3	100/20 + 120/20 + 150/20 + 200/15 + + 250/30	100	3.1	5	3	38	315
4	100/20 + 120/20 + 150/20 + 200/15 + + 250/30 + 280/30	120	3.2	8	6	44	313
5	100/20 + 120/20 + 150/20 + 200/15 + + 250/30 + 280/30 + 310/10	180	5.0	6	6	44	317

Примечание. σ – прочность, E – модуль, ε_p – деформация при разрыве, A – работа разрушения, ΔH – теплота плавления.

280°C с выдержкой по 30 мин при 100, 120, 160, 200, 250 и 280°C. Другие режимы имидизации указаны в табл. 1.

Олигоимид ОИ-1 получали трехстадийным синтезом. При взаимодействии двукратного избытка 4,4'-бис-(4"-аминофеноксидифенила с ангидридом 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифеноксидифенила) в МП синтезировали соответствующую олигомерную диаминоамидо-кислоту, к которой затем прибавляли фталевый ангидрид в количестве, эквивалентном количеству аминогрупп. Образовавшуюся олигомерную амидокислоту имидизовали в растворе термически (удаляя из раствора воду в виде азеотропа толуол-вода) или химически (добавляя имидизующую смесь пиридин-уксусный ангидрид) с образованием имидсодержащего олигомера.

Найдено, %: C 75.48; H 3.53; N 4.09.
Для C₈₆H₅₀O₁₄N₄ (ОИ-1)
вычислено, %: C 75.77; H 3.67; N 4.11.

Бисимиды ОИ-2 и ОИ-4 получали термической имидизацией бис-фталъамидокислот, образующихся соответственно при взаимодействии 4,4'-бис-(4"-аминофеноксидифенила и м-фенилендиамина с фталевым ангидридом в МП.

Найдено, %: C 76.3; H 4.05; N 4.41.
Для C₄₀H₂₄N₂O₆ (ОИ-2)
вычислено, %: C 76.43; H 3.82; N 4.49.

Найдено, %: C 71.68; H 3.23; N 7.58.
Для C₂₂H₁₂N₂O₄ (ОИ-4)
вычислено, %: C 71.73; H 3.26; N 7.61.

Бисимид ОИ-3 синтезирован термической имидизацией дианилида-1,3-бис-(3,4-дикарбоксифеноксидифенила)бензола.

Найдено, %: C 73.87; H 3.58; N 5.01.
Для C₃₄H₂₀N₂O₆ (ОИ-3)
вычислено, %: C 73.91; H 3.62; N 5.07.

В ИК-спектрах продуктов имидизации присутствуют интенсивные полосы 1720 и 1780 см⁻¹, характерные для пятичленного имидного цикла.

Методики и приборы

Кривые ДСК полиимида, бисимидов и их смесей (композиций) регистрировали на микрокалориметре ДСМ-2М при скорости нагревания 10 град/мин.

Кривые ТГА были получены на модифицированном дериватографе МОМ (Венгрия) в воздушной атмосфере при скорости подъема температуры 10 град/мин.

ИК-спектры образцов снимали на спектрофотометре "Spesord M-80", использовали пленки ОИ на КВг.

Рентгенографические измерения осуществляли на дифрактометре ДРОН-2. Использовали медное излучение CuK_α, фильтрованное Ni. Образцами служили пленки или таблетки, спрессованные из ПИ-порошка при комнатной температуре и давлении 2 атм.

Динамический механический анализ углепластиков осуществляли в диапазоне температур 20–400°C на крутильном маятнике, разработанным в ИВС РАН [14, 15].

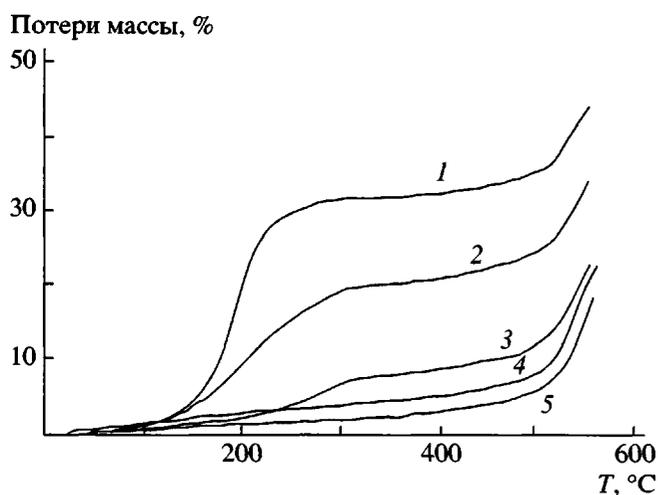


Рис. 1. Зависимость потери массы ПАК(Р-ОФ₂О) на разных стадиях имидизации от температуры и времени прогрева: 1 – 100°C – 1 ч; 2 – 100°C – 1 ч, 140°C – 1 ч; 3 – 100°C – 1 ч, 140°C – 1 ч, 200°C – 1 ч; 4 – 100°C – 1 ч, 140°C – 1 ч, 200°C – 1 ч, 250°C – 0,5 ч; 5 – по 1 ч при 100, 140, 200°C и по 0,5 ч при 250 и 270°C.

Межслоевую вязкость разрушения G_{IC} (старт трещины расслоения) углепластиков толщиной около 3 мм определяли по методу двойной консольной балки [16, 17] с использованием приведенной в работе [17] методики расчетов.

Получение углепластиков

Углепластики на основе волокна ЭЛУР и матрицы ПИ(Р-ОФ₂О) получали следующим образом. Однонаправленную ткань ЭЛУР пропитывали 20%-ным раствором ПАК(Р-ОФ₂О) в МП (с добавкой или без добавки бисимидов) и далее для удаления растворителя использовали режим сушки: 120°C/2 ч + 150°C/3 ч + 180°C/2 ч. Полученные таким образом препреги укладывали в стопку, состоящую из 24–25 слоев. Прессование препрегов осуществляли при давлении не более 0,5 МПа и температуре 330°C в течение 10 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термомеханические свойства полиимидной матрицы

Синтезированный ПИ(Р-ОФ₂О) имеет $T_c = 197^\circ\text{C}$ и $T_{пл} \sim 315^\circ\text{C}$, что позволяет уверенно использовать его как полимерную матрицу при получении композита, поскольку, по данным ТГА

(рис. 1), деструкция начинается при $\sim 470^\circ\text{C}$. Также, по данным ТГА, переход ПАК в ПИ практически завершается после прогревания при температуре 270°C в течение 30 мин.

На основе ПИ(Р-ОФ₂О) были получены пленки, механические характеристики которых приведены в табл. 1. Следует отметить общую тенденцию – увеличение прочностных и упругих характеристик и понижение деформируемости и работы разрушения ПИ-пленок при переходе от аморфных к кристаллическим образцам и по мере увеличения степени кристалличности (пропорционально теплоте плавления ΔH) ПИ. Работа разрушения ПИ(Р-ОФ₂О) при переходе от аморфной пленки (образец 1) к частично кристаллической (образец 4) уменьшается в 5 раз. В то же время в результате дополнительного отжига пленки при 310°C, что, вероятно, способствует ее структурной упорядоченности, существенно повышается модуль упругости пленки и прочность (образец 5).

По данным рентгеновского рассеяния, для всех исследованных частично кристаллических пленок ПИ(Р-ОФ₂О), независимо от условий термической обработки, характерным является наличие одной и той же структурной модификации (рис. 2а), соответствующие межплоскостные расстояния для которой приведены в табл. 2.

Как уже было отмечено, достаточно важным свойством для ПИ-матрицы является сохранение способности кристаллизоваться в композите после ее плавления и последующего охлаждения. Чтобы оценить способность ПИ к кристаллизации после его переработки в матрицу композита, был поставлен следующий эксперимент. Пленку ПИ плавил в ячейке ДСК в течение 5 мин при температуре выше $T_{пл}$ и охлаждали. T_x на диаграмме термообработки образца – это величина максимальной температуры, до которой нагревали образец в процессе термообработки (рис. 3, кривая 1). Далее образец охлаждали до температуры 300°C, при которой выдерживали в течение 45 мин, и затем охлаждали до комнатной температуры. После такой термообработки образец нагревали вторично и при повторном сканировании определяли его $T_{пл}$ и ΔH .

Результаты анализа ДСК пленки ПИ(Р-ОФ₂О) в проведенном эксперименте (табл. 3) показывают, что максимальная температура, до которой можно нагреть полимер с тем, чтобы при охлаждении в нем сохранилась способность к кристаллизации, не должна превышать 320°C, что совершенно недостаточно для равномерной пропитки волокон связующим в объеме композита. При этом в реальных условиях прессования довольно

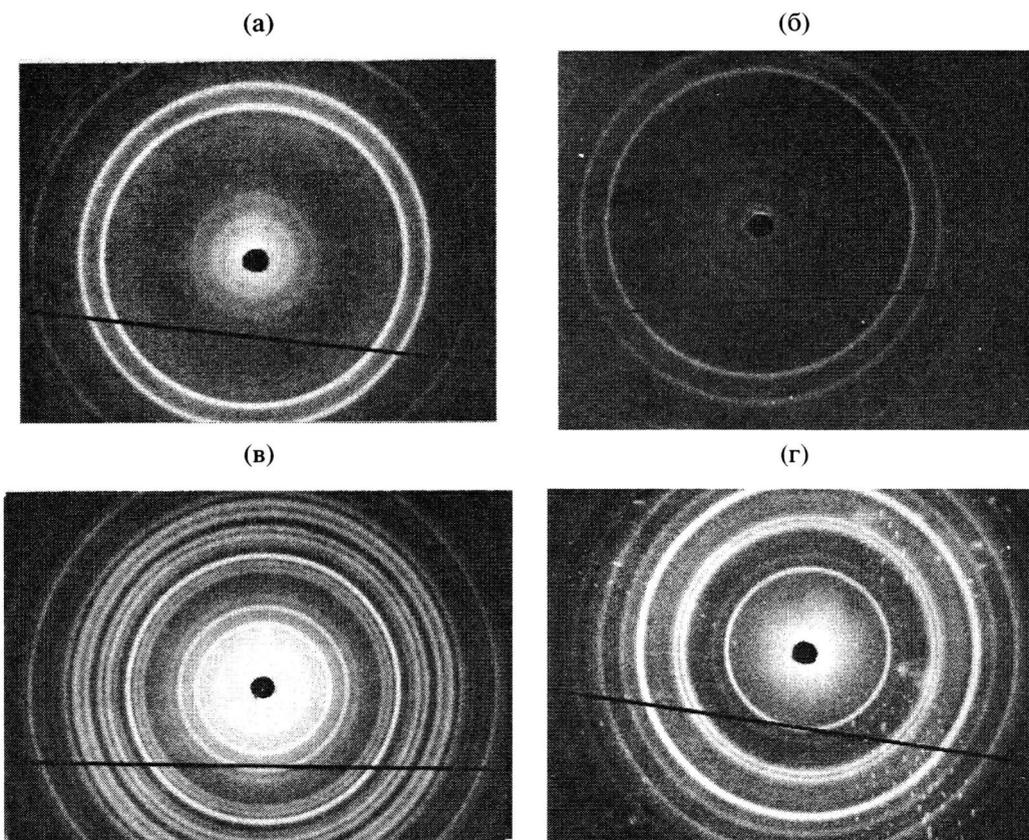


Рис. 2. Рентгенограммы образцов ПИ(Р-ОФ₂О) (а), ОИ-1 (б), ОИ-2 (в, г) (в – первая модификация, г – вторая).

трудно поддерживать температуру в узком диапазоне около 5° (между 320°С и $T_{пл}$ полимера), чтобы не перегреть полимер и не потерять таким образом способность его к кристаллизации. По данным поляризационной микроскопии, в указанном температурном диапазоне еще сохраняется структурная организация расплава полимера.

Этот эксперимент показывает, что, используя в качестве матрицы для композита только полимер ПИ(Р-ОФ₂О), довольно трудно получить в результате плавления связующего равномерную пропитку волокон углеткани и при последующем

охлаждении системы композит с частично кристаллической ПИ-матрицей. Для повышения степени кристалличности ПИ-матрицы в композите мы провели ее модификацию олигоимидами в расплаве.

Совмещение полиимидной матрицы ПИ(Р-ОФ₂О) с олигоимидами

Олигоимид ОИ-1 является кристаллическим с $T_{пл} = 275^\circ\text{C}$ ($\Delta H = 45$ Дж/г). По данным рентгеноструктурного анализа (рис. 2б, табл. 2), кристаллическая модификация ОИ-1 подобна кристалли-

Таблица 2. Межплоскостные расстояния d для образцов ПИ и ОИ

Образец	Значения d , Å
ПИ	17.9; 11.4; 9.09; 5.69; 5.16; 4.70; 4.49; 4.28; 4.15; 3.35; 3.19; 3.08
ОИ-1	40.1; 25.8; 19.6; 15.8; 11.3; 8.87; 7.18; 5.67; 5.14; 4.62; 4.42; 4.21; 4.01; 3.27; 3.11; 3.02
ОИ-2*	13.3; 10.8; 9.10; 8.24; 7.11; 6.50; 5.69; 5.41; 5.05; 4.70; 4.30; 4.01; 3.80; 3.42; 3.34
ОИ-2**	8.43; 7.30; 5.91; 5.52; 5.29; 4.24; 3.87; 3.53

* Первая и ** вторая модификации.

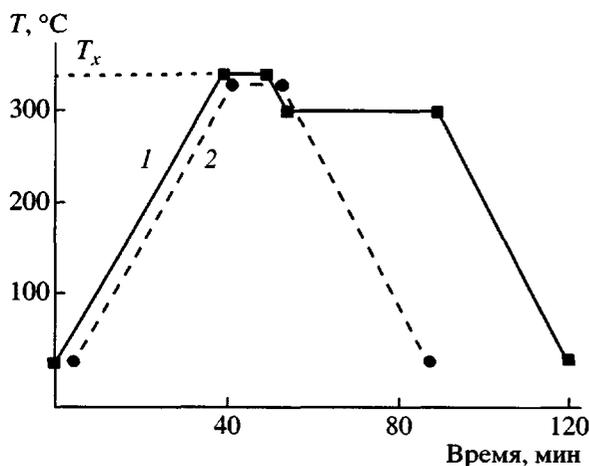


Рис. 3. Схема режима термообработки образцов связующего ПИ(Р-ОФ₂О): 1 – без добавки, 2 – с добавкой олигоимидов.

ческой модификации, характерной для основного ПИ(Р-ОФ₂О). Олигоимид ОИ-1 легко кристаллизуется при 235°C и при втором сканировании ΔH не понижается (табл. 4, образец 6).

Смешение ПИ(Р-ОФ₂О) с олигоимидом ОИ-1, содержащим в своей структуре диангидридный и диаминный фрагменты повторяющегося звена макромолекулы ПИ, приводит к усилению эффекта рекристаллизации матрицы. РСА пленок подтверждает, что межплоскостные расстояния d , характеризующие кристаллические структуры исходного ПИ(Р-ОФ₂О), ОИ-1 и смесей ПИ(Р-ОФ₂О) с ОИ-1 в соотношении 60 : 40% (по массе), как в исходном состоянии, так и после плавления при 330°C и охлаждения, совпадают. Отсюда следует, что кристаллические структуры ПИ(Р-ОФ₂О), ОИ-1 и их смесей подобны.

Данные ДСК (табл. 4) подтверждают возможность увеличения кристалличности ПИ (Р-ОФ₂О)

Таблица 3. Температура и теплота плавления пленки ПИ(Р-ОФ₂О) по данным ДСК при втором сканировании

T_x , °C	$T_{пл}$, °C	ΔH , Дж/г	T_c , °C
310	324	24.5	–
320	314	7.8	–
330	Нет	Нет	–
350	Нет	Нет	198

Примечание. Первое сканирование до T_x (схему режима термообработки см. на рис. 3).

матрицы с добавкой ОИ-1 после термообработки в режиме, представленном на рис. 3 кривой 2. Так, добавка ОИ-1 к ПИ (Р-ОФ₂О) в количестве, превышающем 30 мас. %, позволяет существенно увеличить степень кристалличности матрицы (табл. 4, образцы 3–5) после плавления при 330°C и охлаждения до комнатной температуры.

По мере увеличения содержания ОИ-1 в смеси с ПИ(Р-ОФ₂О) почти по линейному закону понижается температура стеклования от 198°C для чистого ПИ(Р-ОФ₂О) до 167°C для композиции состава ПИ (Р-ОФ₂О) : ОИ-1 = 60 : 40 (рис. 4). Температура плавления также понижается от 315°C для чистого ПИ до 300°C в случае смеси состава 60 : 40 (табл. 4). Согласно работам [18, 19], такое понижение T_c и $T_{пл}$ свидетельствует о пластифицирующем, а не нуклеационном характере влияния олигоимида ОИ-1 на кристаллизацию ПИ(Р-ОФ₂О).

Таким образом, добавка ОИ-1 с подобной основному ПИ(Р-ОФ₂О) кристаллической структурой позволяет усилить эффект рекристаллизации в ПИ(Р-ОФ₂О) и получить в обычном технологическом режиме прессования углепластика материал с частично кристаллической матрицей.

Таблица 4. Данные ДСК для ОИ-1 и образцов ПИ(Р-ОФ₂О) в смеси с олигоимидами ОИ-1 и ОИ-2

Образец, №	Массовое соотношение ПИ : ОИ	$T_{пл}$, °C	ΔH , Дж/г
ПИ + ОИ-1			
1	90 : 10	302/–	29/–
2	80 : 20	307/308	34/4
3	70 : 30	302/306	41/7
4	60 : 40	297/300	47/24
5	50 : 50	288/299	52/30
6	0 : 100	272/276	32/45
ПИ + ОИ-2			
7	90 : 10	312/310	39.0/35.8
8	80 : 20	296/300	48.2/40.0
9	60 : 40	280/285	55.2/48.2
10	0 : 100	285/285	98/93

Примечание. В числителе – первое нагревание, в знаменателе – второе.

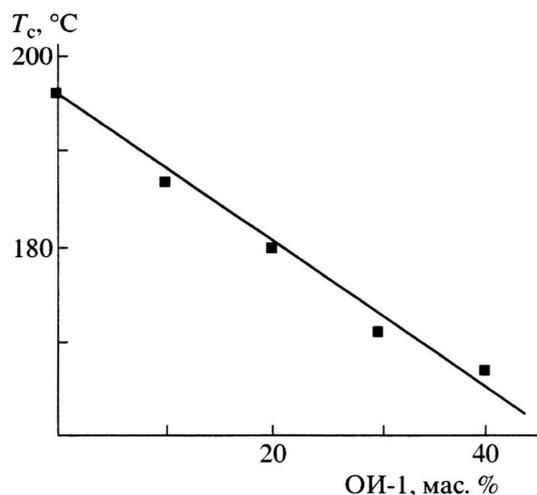


Рис. 4. Зависимость температуры стеклования смеси ПИ(Р-ОФ₂О)/ОИ-1 от содержания в ней олигоимида.

При наблюдении в поляризованном свете расплава ОИ-1 была обнаружена шлирен-текстура (рис. 5а), характерная для нематических ЖК-полимеров [20]. Детальное исследование морфологии и структурных превращений в этих системах является предметом дальнейших исследований.

Для олигоимида ОИ-2 характерно наличие двух кристаллических модификаций с $T_{пл}$ 230 и 285°C, переходящих одна в другую в зависимости от условий термической обработки. Первая кристаллическая модификация с $T_{пл} = 230^\circ\text{C}$ возникает при прогревании образца ОИ-2 до 330°C с последующей закалкой при охлаждении до комнатной температуры и прогревании от комнатной температуры до 150°C (температура кристаллизации первой модификации). В поле поляризационного микроскопа можно наблюдать структуру, подобную сферолитам (рис. 5б), которая соответствует первой модификации. При 230°C первая модификация плавится и переходит во вторую модификацию с $T_{пл} = 285^\circ\text{C}$ и характерной для этой модификации морфологией (рис. 5в), напоминающей “паркетную” укладку. Рентгенограммы для первой и второй модификаций представлены на рис. 2в, 2г, а соответствующие межплоскостные расстояния – в табл. 2.

Смешение ПИ(Р-ОФ₂О) с олигомером ОИ-2 приводит, как и в случае ОИ-1, к повышению степени кристалличности основной ПИ-матрицы после ее плавления и охлаждения, что отражается в увеличении ΔH смеси при втором сканировании по температуре (табл. 4). Следует отметить, что в этом случае основную роль может играть вторая модификация, которая возникает при нормаль-

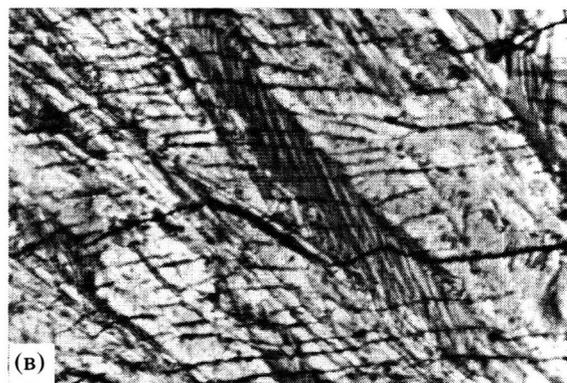
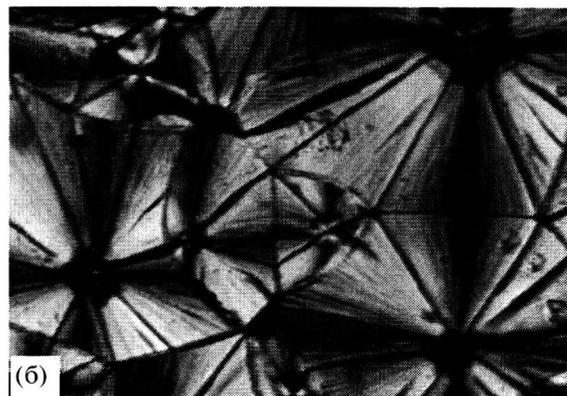
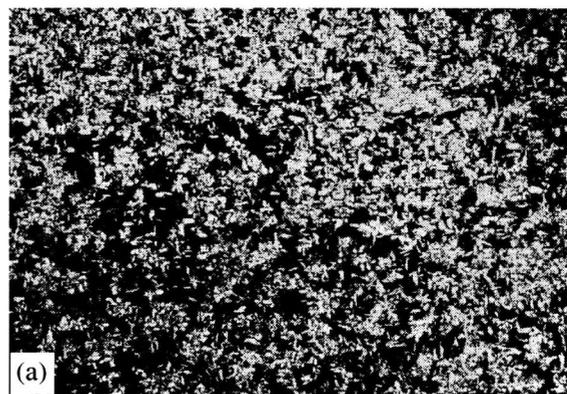


Рис. 5. Оптические текстуры расплавов олигоимида ОИ-1 (а) и олигоимида ОИ-2 (б, в). а – шлирен-текстура расплава ОИ-1 при 288°C; б – первая модификация ОИ-2, расплав при 200°C; в – вторая модификация ОИ-2, расплав при 260°C; скрещенные поляроиды. $\times 100\%$.

ном охлаждении (без закалки) олигоимида ОИ-2 от температуры расплава до комнатной. Поэтому в табл. 4 приведена только $T_{пл}$, свойственная второй модификации ОИ-2.

Таким образом, смешение ПИ(Р-ОФ₂О) с олигоимидом ОИ-2, как и в случае с ОИ-1, – эффективное средство для повышения степени кристалличности ПИ, используемого в качестве матрицы

Таблица 5. ДСК смесей олигоимидов в массовом соотношении 60 : 40

Смесь олигоимидов	Сканирование	$T_{пл,1},$ °С	$\Delta H_1,$ Дж/г	$T_{пл,2},$ °С	$\Delta H_2,$ Дж/г
ОИ-1/ОИ-2	Первое	220	6.5	260	28.3
	Второе	215	5.0	250	30.0
ОИ-1/ОИ-3	Первое	–	–	245	44.0
	Второе	–	–	255	28.8
ОИ-1/ОИ-4	Первое	272	28.0	305	28.3
	Второе	270	28.8	305	27.9

в композите. Однако природа этого явления оказалась не совсем понятной, поскольку на рентгенограмме смеси ПИ(Р-ОФ₂О) с ОИ-2 в соотношении 60 : 40 наблюдаются рефлексы с межплоскостными расстояниями d , соответствующими таковым для исходного ПИ(Р-ОФ₂О). Это означает, что в случае смешения ПИ(Р-ОФ₂О) с ОИ-2 образующаяся в расплаве кристаллическая структура соответствует кристаллической структуре исходного ПИ(Р-ОФ₂О), а кристаллическая структура ОИ-2 никак не проявляется ни в виде первой, ни в виде второй модификации.

Для выяснения природы данного явления были поставлены опыты по изучению кристаллизации смесей олигоимида ОИ-1 соответственно с олигоимидами ОИ-2, ОИ-3 и ОИ-4. Поскольку кристаллические модификации ПИ и ОИ-1 совпадают, выводы, сделанные при изучении смешения ОИ-1 с другими олигоимидами, будут аналогичны выводам, которые можно было бы получить в случае смешения ПИ(Р-ОФ₂О) с теми же олигомерами.

Подготовку образцов для анализа ДСК проводили следующим образом. При 330°С происходило смешение в расплаве ОИ-1 с другими олигоимидами. После тщательного перемешивания в расплаве двух выбранных олигоимидов его охлаждали до комнатной температуры и полученный образец использовали для анализа ДСК.

Олигоимид ОИ-3 с $T_{пл} = 278^\circ\text{C}$ повторяет химическую структуру диангидридного фрагмента звена ПИ(Р-ОФ₂О). Олигоимид ОИ-3 плохо кристаллизуется из расплава, т.е. становится практически аморфным после плавления. Олигоимид ОИ-4 имеет $T_{пл} = 325^\circ\text{C}$ и очень хорошо кристаллизуется ($\Delta H = 110$ Дж/г). Химическая структура ОИ-4 не повторяет ни диаминный, ни диангидрид-

ный фрагмент повторяющегося звена макромолекулы ПИ(Р-ОФ₂О). В исследованных смесях содержание ОИ-1 составляло 60 мас. % во всех случаях. Результаты анализа ДСК приведены в табл. 5.

Анализ данных табл. 5 показывает, что смешение ОИ-1 с ОИ-4 приводит к фазовому разделению и появлению на кривой ДСК пиков плавления индивидуальных олигоимидов ОИ-1 и ОИ-4.

В случае смешения ОИ-1 с ОИ-3 происходит, вероятно, их совмещение на молекулярном уровне, причем ОИ-3 облегчает кристаллизацию ОИ-1. Наблюдающееся понижение $T_{пл}$ при переходе от чистого ОИ-1 к смеси ОИ-1/ОИ-3 с 275 до 245–255°С свидетельствует в пользу пластифицирующего эффекта добавки ОИ-3 [19]. Действительно, теплота плавления ΔH смеси при добавке аморфного ОИ-3 не понижается, а остается на прежнем уровне (около 45 Дж/г), как и в случае чистого ОИ-1.

Совмещение ОИ-1 с ОИ-2 носит более сложный характер. Это отражается в исчезновении на кривой ДСК пика плавления с высокой ΔH , свойственной ОИ-2, т.е. фазового разделения на индивидуальные кристаллические структуры в данном случае не происходит. Для смеси ОИ-1 – ОИ-2 небольшой (по величине ΔH_1) пик плавления при 215–220°С может быть обусловлен частичной кристаллизацией ОИ-2 в первую модификацию и ее выделением в отдельную фазу. Наличие же более интенсивного ($\Delta H_2 = 30$ Дж/г) пика плавления при 250°С соответствует, вероятнее всего, плавлению кристаллической модификации ОИ-1.

Таким образом, анализ результатов ДСК смесей ОИ-1 с другими олигоимидами показывает, что при смешении подобных химических структур, независимо от того, становится олигомер кристаллическим (ОИ-2) или аморфным (ОИ-3) после плавления и охлаждения, происходит кристаллизация основного олигоимида ОИ-1, а роль ОИ-2, как и ОИ-3, сводится к облегчению кристаллизваемости ОИ-1. Вероятно, этот эффект будет более заметным при смешении олигоимида ОИ-2 или ОИ-3 с полиимидами ПИ(Р-ОФ₂О), кристаллизация которого крайне затруднена вследствие высокой вязкости расплава полимера. Добавка олигомера ОИ-3 может оказаться предпочтительнее из-за его растворимости, что позволяет провести совмещение ОИ-3 с полиимидом в растворе на стадии получения полиамидокислоты.

Термомеханические свойства углепластиков на основе частично кристаллических полиимидных матриц

На основе ПИ(Р-ОФ₂О) и его композиций с ОИ-1 в соотношении 60 : 40 и 90 : 10 были получены углепластики, что позволило оценить влияние кристаллизруемости ПИ-матрицы на термомеханические свойства углепластика. По данным РСА углепластиков (рис. 6), оказалось, что для ПИ-матриц с добавками ОИ-1 характерно наличие рефлексов, подобных тем, которые имеют место в случаях ПИ(Р-ОФ₂О) и олигоимида ОИ-1 (рис. 2а, 2б). Кроме того, на рис. 6 отчетливо наблюдаются экваториальные рефлексы, характерные для ориентированных аморфных волокон ЭЛУР.

Матрица с добавкой ОИ-1 в количестве 40% имеет в композите $T_{пл} = 305^{\circ}\text{C}$, что примерно соответствует ПИ-связующему без волокон (табл. 4, образец 4). Кроме того, теплота плавления композита ΔH_k составляет 8.3 Дж/г, что в пересчете на вес чистой матрицы в композите равна ~ 25 Дж/г (объемная доля волокна 0.6, плотность волокна 1.75, плотность матрицы 1.4), а эта цифра соответствует теплоте плавления матрицы ΔH_m в виде пленки (табл. 4, образец 4). Таким образом, степень кристалличности матрицы в композите соответствует примерно степени кристалличности чистой матрицы, полученной в виде пленки и закристаллизованной в тех же условиях. По всей видимости, углеродные волокна типа ЭЛУР являются достаточно инертным наполнителем, не влияющим на кристаллизацию полиимидной матрицы.

На рис. 7 представлены температурные зависимости модулей упругости на сдвиг G' и потерь G'' исследуемых углепластиков. Видно, что в композите с частично кристаллической матрицей модуль упругости на сдвиг G' (рис. 7, кривая 1) сохраняет высокое значение на уровне 1 ГПа вплоть до температуры плавления (305°C). Для композита с аморфной матрицей (ПИ Р-ОФ₂О без добавки ОИ) резкое падение модуля G' (рис. 7, кривая 2) происходит при 200°C . Таким образом, за счет кристаллизации матрицы удается повысить температурный предел работоспособности пластика почти на 100° , доведя его до температуры плавления матрицы.

В табл. 6 приведены термомеханические характеристики для углепластиков с аморфизованной (образец 1) и частично кристаллическими (образцы 2 и 4) матрицами на основе ПИ(Р-ОФ₂О) с добавкой ОИ-1 в количестве 10 и 40% по массе.

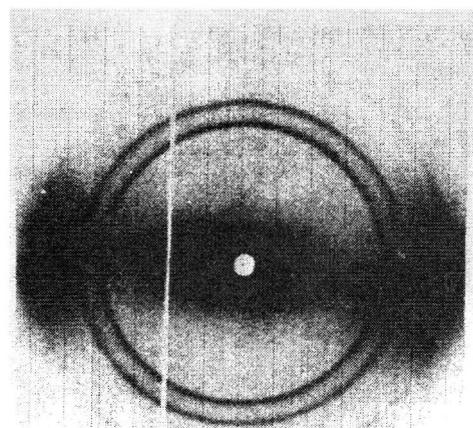


Рис. 6. Рентгенограмма образца углепластика на основе волокна ЭЛУР и связующего ПИ(Р-ОФ₂О) : ОИ-1 = 60 : 40.

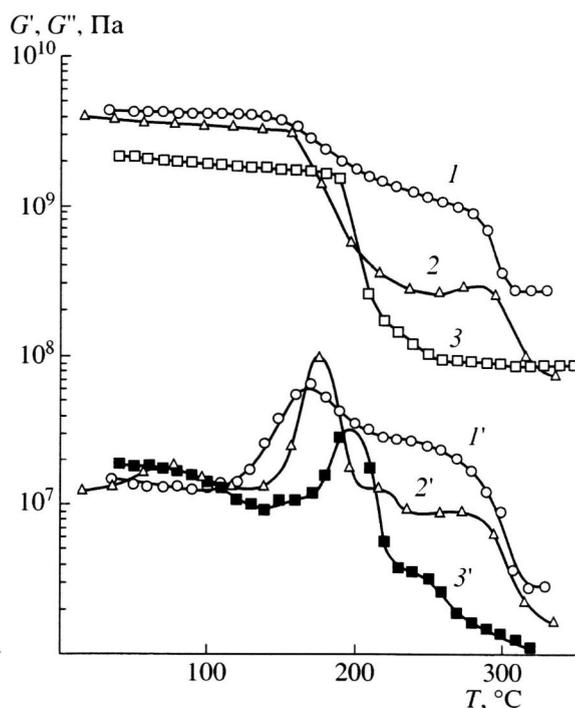


Рис. 7. Температурные зависимости модулей упругости G' (1–3) и модулей потерь G'' (1'–3') на сдвиг углепластиков на основе связующего ПИ(Р-ОФ₂О) с содержанием ОИ-1. Массовое соотношение ПИ : ОИ-1 = 60 : 40 (1, 1'), 90 : 10 (2, 2') и 100 : 0 (3, 3').

Анализ табл. 6 показывает, что при добавке ОИ-1 повышается объемное содержание волокна V_v в углепластике, вероятно, из-за понижения вязкости расплава смеси ПИ(Р-ОФ₂О)–ОИ-1 и тем в большей степени, чем больше содержание ОИ-1. Это отражается, в частности, и на увеличении мо-

Таблица 6. Некоторые характеристики композитов на основе связующего ПИ(Р-ОФ₂О) с добавкой и без добавки ОИ-1.

Образец, №	Связующее	V _в , %	T _с , °С	T _{пл} , °С	G', ГПа	G _{1С} , Дж/м ²
1	ПИ	48	204	Нет	2.1	1600
2	ПИ : ОИ = 90:10	55	–	317	3.9	400
3	ПИ : ОИ = 90:10 (аморфизован)	55	185	Нет	–	710
4	ПИ : ОИ = 60:40	60	–	305	4.3	70
5	ПИ : ОИ = 60:40 (аморфизован)	60	169	Нет	–	200

дуля упругости углепластиков на сдвиг для частично кристаллических ПИ-матриц.

Межслоевая вязкость разрушения композита G_{1С} с частично кристаллической матрицей в ~4 раза ниже для ПИ(Р-ОФ₂О) матрицы с добавкой 10% ОИ-1 и в 20 раз ниже для ПИ(Р-ОФ₂О) матрицы с добавкой 40% ОИ-1, чем у композита с чистой аморфной ПИ-матрицей. Аморфизация при прогревании выше 330°С частично кристаллической матрицы композиций с 10 и 40%-ным содержанием ОИ-1 приводит к повышению G_{1С} почти в 2 раза (табл. 6, образец 5). Тем не менее даже для аморфизованных матриц величина G_{1С} ниже там, где выше содержание ОИ-1. Иными словами, понижение G_{1С} в углепластике на основе ПИ-матрицы обусловлено, вероятно, не только кристаллизацией этой матрицы, но и добавкой низкомолекулярного бисимида ОИ-1.

Таким образом, нами осуществлен синтез новых полиимидных частично кристаллических связующих для композитов, которые способны к кристаллизации после плавления.

Эффект кристаллизации ПИ-матрицы в композите можно усилить, если совмещать ее на стадии получения полиамидокислоты с олигоимидами, подобными по химической структуре диангидридной или диаминной части макромолекулы или повторяющемуся звену макромолекулы. Кристаллизация ПИ(Р-ОФ₂О) матрицы на ~100° повышает теплостойкость углепластика. Однако это повышение теплостойкости сопровождается понижением межслоевой вязкости разрушения углепластика минимум в 4 раза. Добавка олигоимида в ПИ-матрицу для усиления ее кристаллизации при охлаждении после плавления не должна превышать 10 мас. %, поскольку при большем

содержании олигоимида существенно увеличивается хрупкость матрицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sroog C.E.* // Prog. Polym. Sci. 1991. V. 16. P. 561.
2. *Hergenrother P.M., Havens S.J.* // SAMPE J. 1988. V. 24. № 4. P. 13.
3. *Teverovsky J.B., Rich D.C., Aihara Y., Cebe P.* // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 54. P. 497.
4. *Brillhart M.V., Cheng Y.-Y., Nagarkar P., Cebe P.* // Polymer. 1997. V. 38. № 12. P. 3059.
5. *Brandom D.K., Wilkes G.L.* // Proc. 5 Conf. on Polyimides. New York, 1994. P. 395.
6. *Cheng S.Z.D., Mittleman M.L., Janimak J.J., Shen D., Chalmers T.M., Lien H.-S., Tso C.C., Gabori P.A., Harris F.W.* // Polym. Preprints. San Francisco, 1992. V. 33. P. 449.
7. *Zhang R., Mattice W.L.* // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 6100.
8. *Clair A.K.St., Clair T.L.St.* // SAMPE Quart. 1981. Oct. P. 20.
9. *Burks H.D., Clair T.L.St.* // SAMPE Quart., 1986. Oct. P. 1.
10. *Hou T.-H., Bai J.-M., Clair T.L.St.* // SAMPE Quart. 1987. July. P. 20.
11. *Burks H.D., Clair T.L.St.* // SAMPE Quart. 1992. Oct. P. 50.
12. *Wang J., DiBenedetto A.T., Jonson J.F., Huang S.J., Cercena J.L.* // Polymer. 1989. V. 30. P. 718.
13. *Bessonov M.I., Koton M.M., Kudryavtsev V.V., Laius L.A.* Polyimides – Thermally Stable Polymers. New York: Consultant Bureau, 1987.

14. Юдин В.Е., Лексовский А.М., Суханова Т.Е., Володин В.П., Кенунен И.В. // Механика композит. материалов. 1989. № 1. С. 166.
15. Юдин В.Е., Володин В.П., Кенунен И.В. // Механика композит. материалов. 1991. № 3. С. 542.
16. Межслойные эффекты в композитных материалах / Под ред. Пэйгано Н. М.: Мир, 1993.
17. Friedrich K., Walter R., Carlsson L.A., Smiley A.J., Gillespie J.W. // J. Mater. Sci. 1989. V. 29. P. 3387.
18. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978.
19. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
20. Цукрук В.В., Шилов В.В. Структура полимерных жидких кристаллов. Киев: Наукова думка, 1990.

Semicrystalline Polyimides as Matrices for Carbon-Fiber Reinforced Plastics

V. E. Yudin, V. M. Svetlichnyi, G. N. Gubanova, A. I. Grigor'ev, T. E. Sukhanova,
I. V. Gofman, A. L. Didenko, E. N. Popova, G. N. Fedorova, and V. V. Kudryavtsev

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Peterburg, 199004, Russia*

Abstract—A fusible poly(imide), poly{[4,4'-bis-(4"-N-phenoxy)diphenyl]imido-1,3-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)benzene}, capable of crystallization upon cooling from melt was synthesized. The crystallization of poly(imide) was shown to be enhanced in its blends with *bis*(imides) which model the structure of its repeating unit or one of its fragments, diamine or acidic. Semicrystalline poly(imide) compositions which may serve as matrices for carbon-fiber reinforced plastics were obtained. As compared with an amorphous poly(imide), the use of a crystallizable poly(imide) leads to an increase in the heat resistance of a carbon-fiber reinforced plastic by almost 100°C and allows one to achieve a twofold increase in the elastic shear modulus.