

УДК 541.64.542.954

ПОЛИИМИДЫ И ПРОБЛЕМА СОЗДАНИЯ СОВРЕМЕННЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2003 г. В. М. Светличный, В. В. Кудрявцев

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

Обзор посвящен анализу работ в области высокотермостойких композиционных материалов на основе углеродного волокна с использованием полииimidов в качестве связующих. Показана связь химического строения полииimidов (природа и число "шарнирных" групп) с их способностью образовывать текучие расплавы. Особое внимание уделено частично кристаллическим плавким полииimidам, полииimidным связующим со структурой полузаимопроникающих сеток и перспективным путям синтеза полииimidных связующих на основе кислых эфиров ароматических тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов, а также ди- и тетраацетильных производных ароматических диаминов и диангидридов тетракарбоновых кислот.

ВВЕДЕНИЕ

Термостойкие композиционные полимерные материалы нашли широкое применение в таких областях, как авиастроение, кораблестроение, космическая техника, высокоскоростной транспорт и т.д. Эти материалы используют для изготовления различных силовых элементов, термостойких панелей, уплотнителей и других изделий, от которых требуется сочетание высокой прочности, легкости, термостойкости и долговечности при эксплуатации.

Обладая высокой удельной прочностью, углеволокнистые конструкционные материалы (углепластики), согласно устоявшимся представлениям, считаются базовыми для создания энерго- и ресурсосберегающих технологий.

В качестве связующих для современных композиционных материалов (КМ) важную роль играют полииimidные связующие.

Термостойкие полииimidные связующие – это термопласти, которые обладают текучестью при температурах ниже температуры начала их термодеструкции, или реактопласти, содержащие ацетиленовые, норборненовые или малеинимидные концевые реакционноспособные группы. Особую группу составляют полииimidы со струк-

турой полузаимопроникающих сеток. Интерес также представляют высокотеплостойкие полииimidы, образующиеся в расплаве из диангидридов и ацилированных производных ароматических диаминов; на основе этих полимеров могут быть получены как эластичные, так и жесткие полииimidные связующие.

В начале 90-х годов появились сведения о разработках, проводимых в США (NASA) по созданию полииimidных композитов для гиперзвуковых авиационных конструкций, в том числе для высокоскоростного коммерческого транспорта. В указанных целях используют так называемые частично кристаллические полииimidы. Особенности морфологии и кристаллической структуры этих полииimidов позволяют сочетать высокий уровень теплостойкости и механической прочности композитов с высокой вязкостью их межслойного разрушения.

В настоящем обзоре обобщен большой фактический материал, накопленный к настоящему времени по синтезу и свойствам полииimidов, используемых в качестве связующих для получения современных конструкционных композиционных материалов.

Однако авторы считают необходимым отметить универсальный характер ароматических полииimidов: время показывает, что на их основе

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

действительно можно получать практически все виды технических материалов (пленки, покрытия, волокна и т.п.), которые способны к длительной эксплуатации в экстремальных условиях.

ПОЛИИМИДНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛНОСТЬЮ АРОМАТИЧЕСКИХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИИМИДОВ

Важным условием для использования полииамида в качестве связующего, кроме растворимости, является его способность к течению или образованию расплава при температурах, превышающих температуру размягчения полимера. Применительно к полииимида анализ зависимости строение макромолекул – плавкость в значительной мере затруднен из-за различий у разных авторов в методах синтеза полииимидов, условиях проведения циклизационных процессов, приложения температурно-силовых полей при переработке полимеров и т.д.

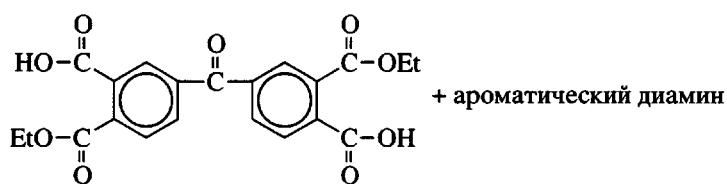
Тем не менее, как показали исследования [1–4], наиболее эффективным методом придания полииимида термопластичных свойств является введение в их макромолекулы "шарнирных" группировок. Подобная структурная модификация обуславливает уменьшение энергии внутреннего

вращения в цепях, которое в свою очередь приводит к снижению температур стеклования и плавления полимеров [5, 6]. В ряде случаев такую модификацию удается осуществить без значительного уменьшения термостойкости полимеров. Известен целый ряд "шарнирных" групп, позволяющих достичь такого желаемого результата – метиленовая, карбонильная [6, 7], сульфоновая, изопропилиденовая [6], гексафторизопропилиденовая [7, 8] и другие.

Синтез и свойства термопластичных плавких полииимидов на основе мономеров, содержащих различные "шарнирные" группы

Первые, выпущенные за рубежом, термопластичные полииимиды конденсационного типа Skybond ("Monsanto Plastic and Resins") и Piralin ("DuPont") были синтезированы на основе диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонетракарбоновой кислоты (БЗФ), а NR-150 ("DuPont") при использовании диангидрида 2,2-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)гексафторпропана (6F-диангидрида).

При этом полииимиды Skybond марок 700, 703, 709 и 710 получали из ароматического диамина и бис-(алкилэфирокислоты), образующейся при взаимодействии диангидрида БЗФ с алифатическим спиртом, например этанолом



Считается, что в полииамиде Skybond 703 в качестве диамина использован 4,4'-диаминодифенилметан. Существенно, чтобы в процессе термообработки проходила полная циклизация всех амидокислотных звеньев, так как межмолекулярные сшивки, образующиеся в результате взаимодействия карбонильных групп БЗФ и аминов, приводят к образованию пустот, что весьма затрудняет процесс переработки смолы [9]. Полииамид Skybond 701 имеет прочность при растяжении 69.0 МПа, модуль упругости 4.1 ГПа и температуру стеклования 330°C [10].

Смолы типа NR-150, представляющие собой растворы олигоамидокислот, переходят в процес-

се термообработки в линейные аморфные полииамиды, образующие расплавы выше температуры стеклования. Пустоты, возникающие в материале при выделении летучих, могут быть удалены при использовании давления с одновременным нагреванием выше температуры стеклования. Поскольку гексафторизопропилиденовая группа не взаимодействует с аминами, это исключает в смолах NR-150 межмолекулярные сшивки, существующие в полииамидах на основе диангидрида БЗФ.

Исследования по модификации структуры полииамидов путем введения "шарнирных" групп для снижения вязкости расплава привели к разра-

ботке аморфного термопласта LARC-TPI [2], полииамида, получаемого из диангидрида БЗФ и 3,3'-диаминобензофенона.

Этот полииамид имел относительно низкую $T_c \sim 264^\circ\text{C}$ и довольно высокую вязкость расплава – 10^5 Па с при 400°C . Значения прочности при растяжении, модуля упругости и разрывного удлинения тонких пленок LARC-TPI при 25°C составляли 135.8 МПа, 3.72 ГПа и 5% соответственно [3]. Фирма “Rogers Corp.” разработала улучшенный вариант полииамидной смолы LARC-TPI, появившейся под торговым названием Durimid® [4]. Это полимер с температурой стеклования 256°C , получаемый в виде полукристаллического порошка с $T_{\text{пл}} = 292^\circ\text{C}$, обладает более низкой вязкостью расплава, но становится аморфным при охлаждении расплава. Модуль упругости при растяжении полииамида Durimid® на 20% выше модуля упругости LARC-TPI.

Замена в диаминном компоненте LARC-TPI карбонильной группы на сульфоновую привела к образованию плавкого аморфного так называемого полииамидсульфона (PISO₂), обладающего при 25°C прочностью 62.7 МПа, модулем упругости 4.96 ГПа и $T_c = 273^\circ\text{C}$ [11]. Однако расплав с вязкостью $\eta_{\text{распл}} > 10^5 \text{ Па с}$ в случае PISO₂ образовывался при температуре выше 371°C .

Для понижения вязкости расплава полииамидов был использован предложенный в работах [12, 13] метод, заключающийся в добавке в раствор полииамидокислоты 1–3% от массы сухого полимера низ-

комолекулярного бисимида. Эти добавки уменьшают межцепное взаимодействие и носят характер пластификаторов [14]. Добавка N,N'-дифенилпиромеллитимида в количестве 2 мас. % позволила понизить вязкость расплава LARC-TPI до 10^3 Па с при 400°C [13]. Отмеченный выше прием был использован для улучшения текучести расплава ряда других полимеров: полииамида на основе диангидрида БЗФ и 3,3'-диаминодифенилсульфона, а также сополимеров на основе диангидрида 4,4'-бис-(3,4"-дикарбоксиенокси)дифенилсульфида, 4,4'-диаминодифенилового эфира и *m*-фенилендиамина [13].

Gannet с сотрудниками [15–17] провели важное исследование, касающееся полииамидов Avimids® (“DuPont”) на основе пиромеллитового диангидрида (ПМДА) и смесей диаминов, содержащих “шарнирные” группы. Так, при использовании смеси 1,3-бис-(3'-аминофенокси)бензола и 2,2-бис-[4-(4'-аминофенокси)фенил]пропана в соотношении до 50 : 50 были получены способные к течению полииамиды. Значения T_c этих полииамидов не превышали $\sim 260^\circ\text{C}$, а температура текучести $T_t \sim 350^\circ\text{C}$. Изменение соотношения используемых диаминов при получении полииамидов в этой группе до 75 : 25 привело к понижению как T_c до 222°C , так и T_t до 308°C [16].

Модификация диангидридного фрагмента также приводит к образованию полииамидов с низкой вязкостью расплава. Полииамид LARC-I-TPI (Isomeric Thermoplastic Polyimide) [18], содержащий в диангидридном фрагменте две карбонильные группы

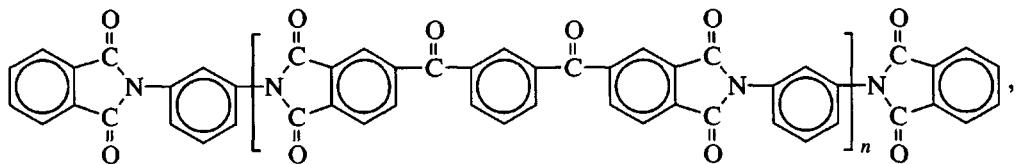


Таблица 1. Сравнительная характеристика свойств полииимидов серии Avimid [4, 9, 26–28]

| Марка связующего | T_c , °C | σ_p , МПа (23°C) | E , ГПа (23°C) | ϵ , % (23°C) | G_{1C} , кДж/м ² |
|------------------|------------|-------------------------|------------------|-----------------------|-------------------------------|
| Avimid®N | 340–370 | 110 | 4.2 | 6 | 2.4 |
| Avimid K-I | 210 | 106 | 2.4 | 7 | 6.3 |
| Avimid K-II | 277 | 109 | 2.9 | 11 | 1.4 |

3,4'-диаминодифенилового эфира (3,4'-ДАДФЭ) в N-метил-2-пирролидоне (МП); он имеет $T_c \sim 242^\circ\text{C}$ и $T_t = 330^\circ\text{C}$.

Полииимида LARC-IAX на основе диангидрида ДФО и смеси 3,4'-ДАДФЭ и *n*-фенилендиамина в соотношении 90 : 10 представляют собой олигоимииды с $M = (9–16) \times 10^3$, $T_c \sim 217–238^\circ\text{C}$ и T_t в пределах 280–338°C.

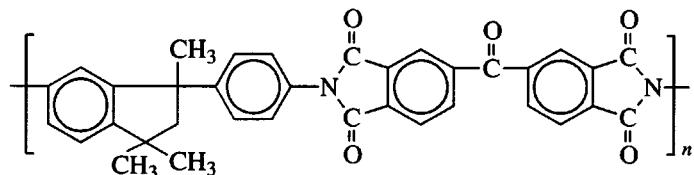
ПИ LARC-IAX2 были разработаны для повышения стойкости к действию растворителей. С этой целью при синтезе LARC-IA 20% диангидрида ДФО было заменено на диангидрид БЗФ.

Многочисленные сочетания с различными диаминами диангидрида 6F, содержащего в качестве "шарнирной" гексафтторизопропилиденовую группу, придавали полииимида плавкость и текучесть [24]. Структура 6F-диангидрида оказывает влия-

ние на появление текучести и понижение вязкости расплава у полииимида на основе таких диаминов, как *n*- и *m*-фенилендиамины.

На основе смеси этих диаминов и 6F-диангидрида "DuPont" разработала полиимидный продукт Avimid®N (полииимида серии NR-150B2), который обладает текучестью расплава в температурном диапазоне 350–370°C, что значительно выше T_c .

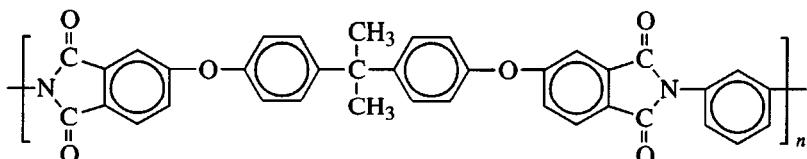
Значения величин T_c для большого числа полимеров имидной структуры – потенциальных кандидатов в качестве связующих для КМ приведены в работе [25]. Sroog [4] выделил из этой группы "К-полимеры" с $T_c = 210$ и 277°C ("DuPont") на основе 6F-диангидрида и смеси диаминов, полиимид XU 218 с $T_c = 320^\circ\text{C}$ ("Ciba-Geigy") на основе диангидрида БЗФ и 1,4-фенилиндиамина



и полииамиодиимид Torlon® с $T_c \sim 300^\circ\text{C}$ ("Amoco").

Фторсодержащие термопласти серии Avimid K-I и K-II имеют уникально высокую трещиностойкость (табл. 1) [26–28].

Большой интерес в группе термопластов представляет разработанный фирмой "General Electric" полиефиримид Ultem® [29, 30]



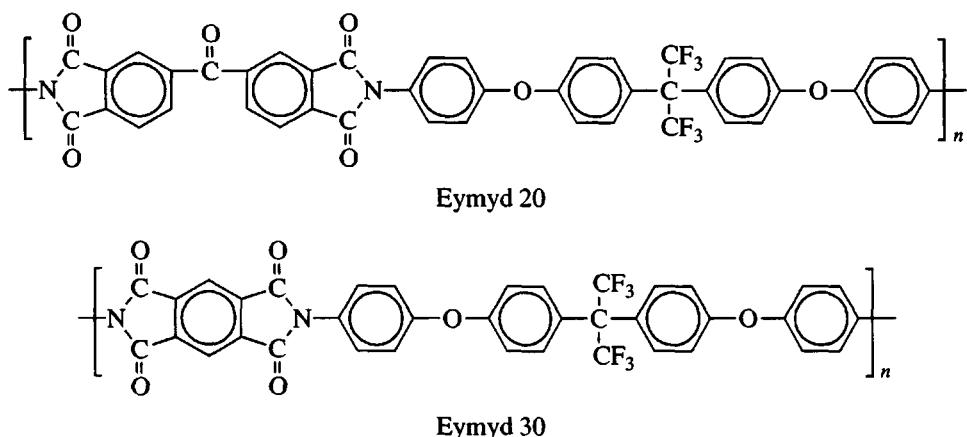
Ultem® является аморфным полиимидом ($T_c = 215^\circ\text{C}$) с высокой термостойкостью (по данным

ТГА 1%- и 5%-ная потеря массы на воздухе наблюдается соответственно при 446 и 534°C), лег-

ко переходит в вязкотекучее состояние и находит применение в электротехнической промышленности как в виде ненаполненного полимера, так и в композиционных материалах [30].

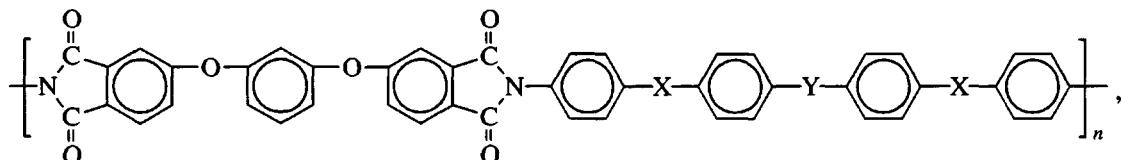
Интересной с точки зрения приготовления препаров для композитов с высоким значением величины энергии межслойного разрушения G_{IC} , харак-

теризующей трещиностойкость композиционного материала [31], также является разработанная фирмой "Ethyl Corporation" группа полиэфиримидов Eymyd (Eymyd 20 и Eymyd 30) на основе 2,2'-бис-[4-(4'-аминофеноксифе-нил)]гексафторпропана и диангидридов БЗФ и ПМДА соответственно [32]



Температура стеклования этих полимеров составляет 310 (Eymyd 20) и 350°C (Eymyd 30) [33].

Группа плавких полиэфиримидов [34–38] была разработана на основе диангидрида 1,3-бис-(3',4-ди-карбоксифенокси)бензола и четырехъядерных диаминов, содержащих различные "шарнирные" группы



где X = O, Y = O и SO₂; X = S, Y = O, S и SO₂. Эти полиэфиримиды имеют высокую термостойкость (начало термодеструкции и 5%-ная потеря массы наблюдались соответственно при 430–440 и 500–530°C); величина T_c изменяется в зависимости от химической структуры в пределах 174–205°C. Указанные полиэфиримиды образуют расплавы при 300°C с вязкостью 10³–10⁴ Па·с, стабильные в течение 30–60 мин [34, 38].

Введение таких "шарнирных" групп, как (CH₃)₂, CF₃, O, S, SO₂, в основную цепь и использование мета-замещенных диаминов часто приводят к улучшенной термопластичности полимерных материалов. Другие подходы включают допирование высокоплавких полиимидов низкомолекуляр-

ными бисимидами, приготовление смесей различных полимеров.

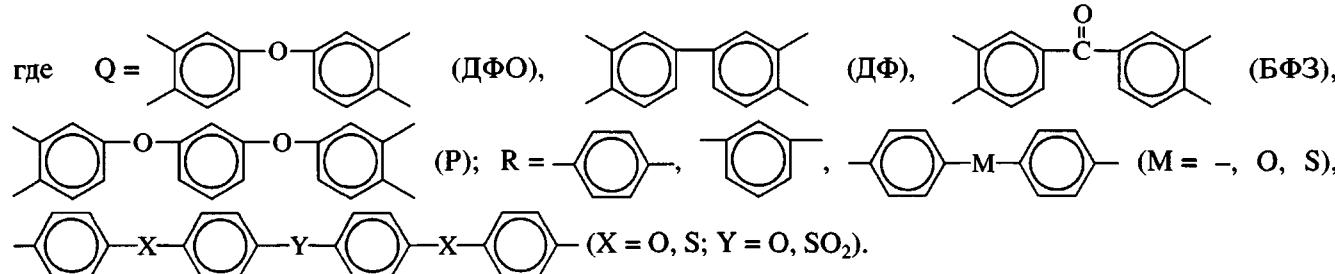
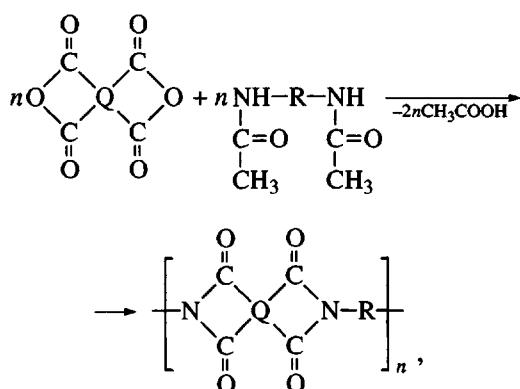
Синтез и свойства ароматических линейных полиимидов, получаемых по реакции переацилирования ацетильных производных ароматических диаминов диангидридами тетракарбоновых кислот

Среди известных методов синтеза ПИ обращает на себя внимание их получение из диангидридов и ацилированных ароматических диаминов [39–46]. Этот способ позволяет синтезировать ПИ с высоким выходом путем прямой термической обработки как смеси диангидрида и ацилированного диамина [39–42], так и олигоамидокислот, содержащих концевые ацетильные группы [43, 44].

Интерес к указанному способу связан с возможностью использования его для синтеза термостойких ПИ-связующих и получения на их основе высокотеплостойких композиционных материалов [39, 40, 42, 47].

Синтез ПИ осуществляют сплавлением эквимольного количества мономеров: диангидридов

ДФО, 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты (ДФ), БЗФ или диангидрида 1,3-бис-(3',4-дикарбоксифенокси)бензола (Р) с бис-(4-ацетамидо)производными ароматических диаминов и последующим прогреванием реакционной смеси при 300–350°C [42, 48, 49]



Поликонденсационный механизм этого процесса подробно рассмотрен в работах [41, 48, 49]. Форполимеры, образующиеся при сплавлении исходных мономеров, обладают низкой вязкостью расплава – 10²–10³ Па с при 270°C. Отверждение форполимеров при 300–350°C приводит к образованию нехрупких пленкообразующих полиимидов (табл. 2).

Следует, однако, отметить, что все аморфные линейные полиимиды имеют существенные недостатки – невысокий уровень теплостойкости: область их использования ограничивается температурой стеклования. Переработка термопластов в КМ при пропитке наполнителя растворами форполимеров (полиамидокислот), как правило, требует высоких температур и давлений, при этом выделяется большое количество летучих продуктов. Использование образующих расплавы термопластичных полиимидов позволяет существенно уменьшить количество летучих при переработке.

Свойства композиционных материалов (углеволокнистых пластиков) на основе линейных полностью ароматических термопластичных полиимидов

Вследствие относительно высоких значений температуры стеклования и низкой текучести расплава линейных ароматических высокомолекулярных полиимидов процесс получения КМ, связанный с диспергированием армирующего на-

Таблица 2. Свойства ПИ-пленок, полученных на основе диангидридов ДФО, Р, ДФ, БЗФ и бис-(4-ацетамидо)дифенилоксида [48]

| ПИ на основе | E , ГПа | σ_p , МПа | ε_p , % | T_c , °C |
|--------------|-----------|------------------|---------------------|------------|
| Р | 2.40 | 126 | 9 | 216 |
| ДФО | 2.48 | 152 | 35 | 297 |
| ДФ | 2.65 | 140 | 9 | 315 |
| БЗФ | 3.86 | 132 | 6 | 324 |

Таблица 3. Термостарение на воздухе однонаправленных углепластиков на основе ПИ NR-150B2 и углеродных волокон “Геркулес магнамит-HMS” (I) и “Геркулес магнамит-46” (II) [50] (объемная доля волокна 52 (I) и 55% (II), массовая доля волокна 38 (I) и 40% (II))

| Углепластик, связующее ПИ NR-150B2 | Прочность при изгибе, МПа | | | | Прочность при межслоевом сдвиге, МПа | | | | Потери массы, % |
|---------------------------------------|------------------------------|-------|---------|-------|---|-------|-------|-------|--------------------|
| | 23°C | 260°C | 316°C | 343°C | 23°C | 260°C | 316°C | 343°C | |
| Образец на основе волокна I* | 870/- | 650/- | 680/563 | 500/- | 51/- | 30/- | 32/41 | 32/- | -/2.5 |
| Образец на основе волокна II* | - | - | 670/- | -/- | - | - | 44/29 | -/- | -/6.0 |

* В числителе показатели для исходных образцов, в знаменателе – для образцов после термостарения при 310°C в течение 3000 ч (образцы на основе I) и 500 ч (II).

полнителя (например, волокна), обычно проводят в растворе на стадии образования форполимера – полиамидокислоты. Последующая сушка от растворителя и обработка полученных препретов при повышенной температуре в процессе прессования переводят связующее в имидную форму. Однако большое количество летучих продуктов из-за остаточного растворителя и выделяющейся в процессе имидизации воды приводит к пористости КМ и понижению его прочностных свойств.

Несмотря на создание большого числа превосходных технологических процессов, получить углекомпозиты на основе полиимидных смол Skibond и Piralin с низким содержанием пустот не удалось. В результате проведенных исследований было сделано заключение, что минимально достижимая объемная доля пор (пустот) в композиционном материале лежит в пределах 5–10%. Такое содержание пустот нельзя считать удовлетворительным для получения конструкционных КМ, работающих при больших нагрузках. В связи с этим интерес к использованию полиимидных растворов типа Skibond и Piralin при получении углепластиков резко понизился.

В противоположность ПИ Skibond и Piralin, смолы NR-150 пригодны для изготовления препретов пропиткой наполнителя раствором или расплавом полимера. При этом пустоты, которые возникают при удалении летучих веществ, могут быть ликвидированы при использовании давления с одновременным нагреванием получаемого КМ при температуре выше T_c .

В табл. 3 приведены свойства углепластиков на основе полиимидной смолы NR-150B2, армированных углеродными волокнами “Геркулес магнамит-HMS” и “Геркулес магнамит-46” [50]. Данные табл. 3 показывают, что полученные ма-

териалы обладают уникальной способностью сохранять свои характеристики при повышении температуры. Более высокая скорость потери массы углепластиков на основе волокна “Геркулес магнамит-46” связана с более низкой окислительной стабильностью этого волокна.

Получение и свойства углекомпозитов на основе LARC-TPI и полиимидсульфона (PISO₂) рассмотрены ниже в разделе, посвященном частично кристаллическим полиимидным матрицам.

Была проведена отработка условий получения композиционного материала на основе LARC-I-TPI и углеродного волокна Hercules IM7 12K [20]. Использовали 30%-ные растворы полиамидокислот в МП, полученные при избытке диамина от 2 до 5% с последующей блокировкой свободных аминных групп фталевым ангидридом. После подбора оптимальных режимов пропитки и прессования были получены углепластики с прочностью при растяжении вдоль оси волокон 2370 МПа (23°C), модулем упругости при растяжении 137.8 ГПа, модулем упругости при сдвиге 17.09 (23°C) и 12.06 ГПа (177°C); прочности при межслоевом сдвиге 91.7 (23°C) и 59.3 МПа (177°C); межслойной вязкости разрушения 1214 Дж/м².

Свойства имидоуглепластиков на основе связующих Avimid K-I и K-II, формуемых при температуре 340°C и давлении 1.5 МПа в течение 3 ч (подготовительные операции требуют использования вакуума), приведены в табл. 4.

В отличие от растворного метода приготовления препретов большой интерес привлек способ формирования препретов при нанесении связующего на углекань в виде порошка [22, 51], что позволяет избежать проблем, связанных с удалением большого количества растворителя в технологическом процессе приготовления КМ.

Таблица 4. Механические свойства углепластиков на основе Avimid K-I и K-II и углеродного волокна AS-4 [26, 27] (объемная доля волокна 60%)

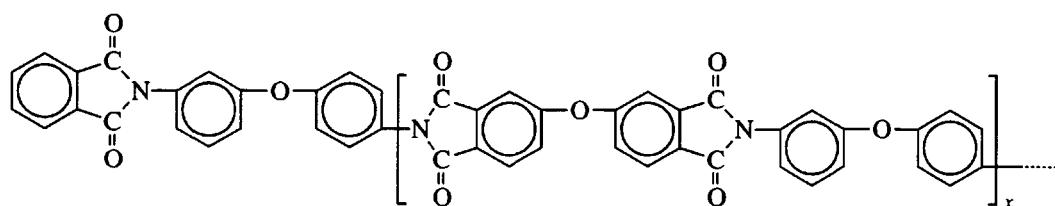
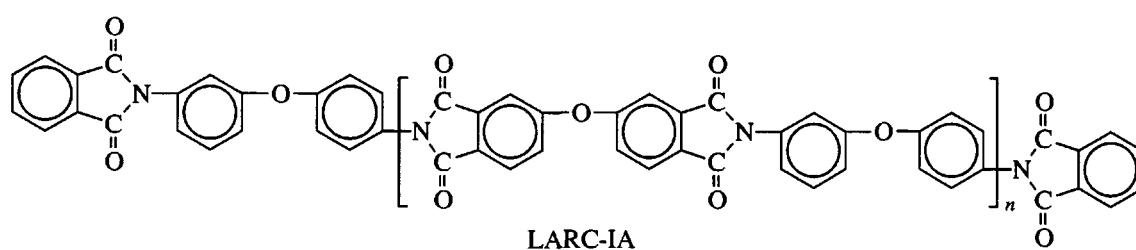
| Связующее | Прочность при изгибе, МПа | | | | Модуль упругости при изгибе, МПа | | | T_c , °C |
|-------------|---------------------------|-------|-------|-------|----------------------------------|-------|-------|------------|
| | 23°C | 150°C | 180°C | 230°C | 23°C | 180°C | 230°C | |
| Avimid K-I | 139 | 115 | 106 | — | 119 | 119 | — | 208 |
| Avimid K-II | 156 | 126 | 107 | 93 | 126 | 126 | 126 | 264 |

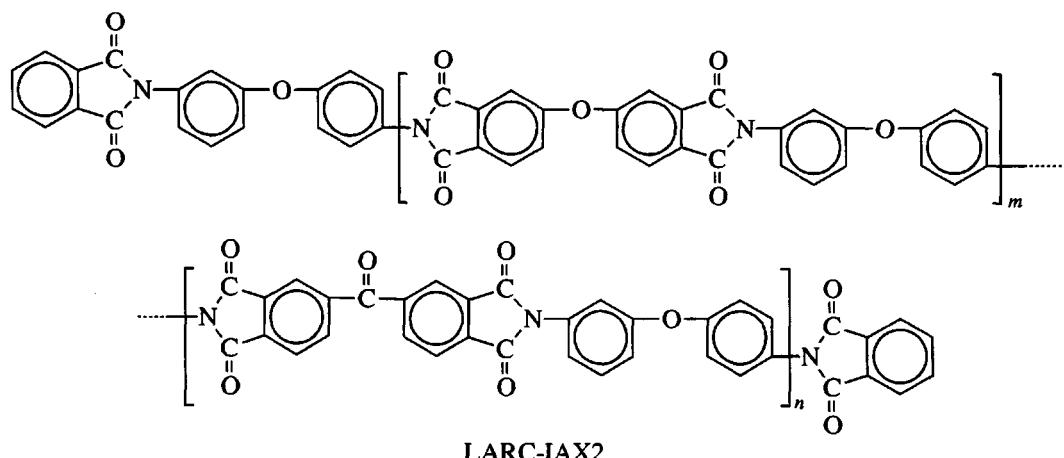
Таблица 5. Свойства ПИ-композитов на основе углеродного волокна Hercules IM7 12K и связующих LARC-IA, LARC-IAX и LARC-IAX2, полученных при 4%-ном избытке диаминокомпонента [23, 52] (объемная доля волокна 60%)

| Связующее | Прочность при растяжении, МПа | | Модуль упругости при растяжении, ГПа | | Прочность при межслойном сдвиге, МПа | | G_{IC} , Дж/м ² |
|--------------------------|-------------------------------|-------|--------------------------------------|-------|--------------------------------------|-------|------------------------------|
| | 23°C | 177°C | 23°C | 177°C | 23°C | 177°C | |
| Нанесение из раствора | | | | | | | |
| LARC-IA | 1553 | 1048 | 98 | 105 | 133 | 66 | 1870 |
| LARC-IAX | 1465 | 720 | 128 | 104 | 109 | 54 | — |
| LARC-IAX2 | 1467 | 928 | 130 | 123 | 89.5 | 44.5 | — |
| Нанесение в виде порошка | | | | | | | |
| LARC-IAX | 2162 | 1466 | 135 | 136 | 152 | 61 | 1870 |

В табл. 5 представлены свойства углепластиков, полученных как по растворному, так и по порошко-

вому методам при использовании в качестве ПИ-связующих LARC-IA, LARC-IAX и LARC-IAX2 [23, 52]:





Видно, что КМ на основе препрогоў, сформированных при использовании порошкового метода нанесения связующего, имеют более высокие характеристики.

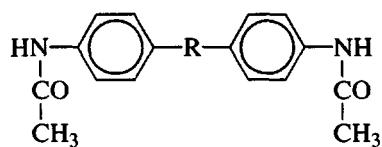
Для исключения растворителей в технологическом процессе получения КМ и уменьшения

их пористости в работах [34, 53, 54] была реализована идея использования плавких полиимидов в качестве пленочных связующих. Так, углекомпозит на основе углеродной ленты ЭЛУР П-01 и пленки полиимida



с $T_c = 240^\circ\text{C}$ при объемном содержании волокна 50% имел прочность на изгиб при 20 и 350°C соответственно 1024 и 1420 МПа. Величина трещиностойкости $G_{IC} = 1100 \text{ Дж}/\text{м}^3$.

Таблица 6. Прочностные характеристики углепластиков на основе углеродной ленты ЭЛУР П-01 [39, 42] и ПИ, синтезированных из диангидрида БЗФ и диакетильных производных формулы



| R | Объемное содержание волокна, % | Прочность при изгибе, МПа | | | |
|-----------------|--------------------------------|---------------------------|-------|-------|-------|
| | | 20°C | 200°C | 300°C | 330°C |
| CH ₂ | 50 | 1380 | 1050 | 670 | — |
| SO ₂ | 50 | 1380 | 1350 | 1150 | — |
| O | 50 | 950 | — | — | 550 |
| O | 50 | 950* | — | — | 770* |
| O | 50 | 860** | — | — | 730** |

* Значения получены на образцах, прошедших термостарение в течение 5 ч при 400°C и ** при 450°C .

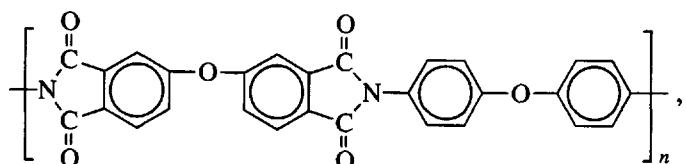
На основе диакетильного производного 4,4'-диаминодифенилметана и диангидрида БЗФ было разработано полиимидное связующее QX-13 [47], растворимое в ацетоне, причем вязкость 50%-ного раствора при 20°C составляла 13 сП. При пропитке углеволокна таким раствором количество твердой смолы, удерживаемое на ткани, составляет 59–62%. Углепластик имел предел прочности при изгибе 840 МПа при 20°C и 770 МПа после термостарения (300°C , 25 ч).

В работах [39, 42, 48] форполимеры связующих из бис-(4-ацетамидо)производных ароматических диаминов и диангидридов ДФО, Р, ДФ, БЗФ получали по специальной методике в виде порошков и наносили на углеткань. Низкая вязкость расплавов форполимеров (10^2 – 10^3 Па с при 270°C) позволяет легко проводить пропитку наполнителя (волокна) связующим. Препреѓи перерабатывали в углепластики методом горячего прессования. Свойства углепластиков на основе

углеродного волокна ЭЛУР П-01 и связующих из диангидрида БЗФ и ряда ацетамидных производных ароматических диаминов представлены в табл. 6.

В отличие от традиционного метода синтеза полииimidов из диаминов и диангидридов применение диацетильных производных диаминов и ди-

ангидридов обеспечивает предварительное образование в расплаве олигомеров, пригодных для приготовления препрегов. Именно это позволяет использовать для получения углекомпозитов в качестве связующего термопластичный полииimid ДФО [48]



который ранее применять в качестве связующего углекомпозитов было невозможно. Углепластик при объемном содержании углеродного волокна ЭЛУР П-01 60% показал прочность на изгиб и модуль при сдвиге при 20°C (1000–1200 МПа) и 2.36 ГПа соответственно и величину $G_{1C} \sim 650$ Дж/м².

Следует особо отметить, что композиционные материалы на основе линейных термопластичных полииimidов имеют высокую устойчивость к микрорастрескиванию.

ТЕРМОРЕАКТИВНЫЕ МАТРИЧНЫЕ ПОЛИИМИДЫ

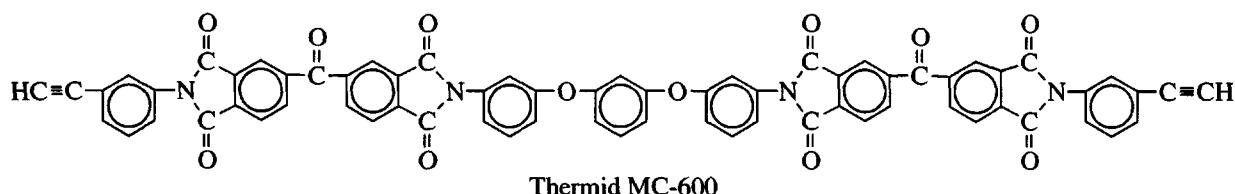
Разработка растворимых и легкоплавких олигоГИМидов, способных к высокотемпературной сшивке, позволила преодолеть проблемы, связанные с необходимостью приложения высоких температур и давления при использовании линейных термопластичных полииimidов в качестве связующих для КМ. Были получены растворимые низкоплавкие связующие, которые при термообработке сшивались без выде-

ления летучих продуктов и переходили в неплавкие и нерастворимые термоРеактивные полииimidы, обладающие высокой теплостойкостью.

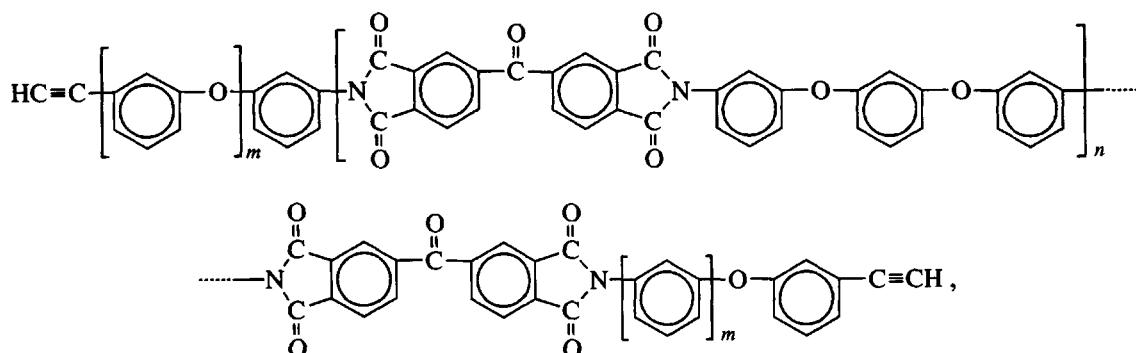
Наиболее распространенными олигоГИМидами, используемыми для получения сшитых полииimidов, являются ацетилен-замещенные имидные олигомеры, бисмалеинимиды и эндометилентетрагидрофталимиды [9]. Хороший результат дает последующее отверждение продуктов взаимодействия в расплаве диангидридов с тетраацетильными производными ароматических диаминов [41, 42, 46].

Синтез и свойства термопроРеактивных связующих на основе полииimidов с концевыми ацетиленовыми группами

ОлигоГИМиды с концевыми ацетиленовыми группами представлены в литературе [55, 56] материалами под торговой маркой Thermid MC, составными компонентами которых являются 1,3-бис-(3'-аминофенокси)бензол, диангидрид БЗФ и 3-этиланилидин:



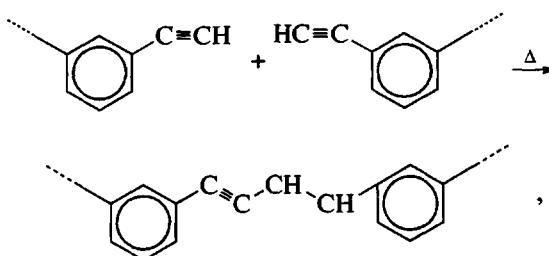
Несмотря на большие вариации в химической структуре привели к получению целой серии олигоимидов Thermid [56]:



где $m = 0, n = 2$ (HR-602); $m = 0, n = 3$ (HR-603); $m = 1, n = 1$ (HR-650).

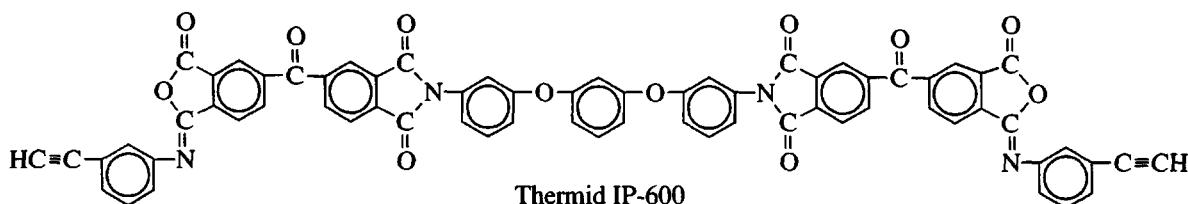
Исследование отверждения образца Thermid MC-600 методом ДСК позволило проследить за удалением остаточного растворителя в области 175°C ; далее наблюдали резкий экзотермический пик при 283°C , свидетельствующий о прохождении реакции по этинильным группам. После нагревания образца Thermid MC-600 до 371°C и выдержке при этой температуре в течение 5 ч (в атмосфере азота) была зафиксирована $T_c = 278^{\circ}\text{C}$. Однако дальнейшее прогревание при 400°C в течение 40 ч повышало T_c до 340°C [57].

Процесс отверждения включает сложный механизм сшивания [58, 59]. Часть этинильных групп тримеризуется в бензольные циклы, но большая их часть димеризуется, образуя ениновые структуры [60]



которые, вероятно, при дальнейшем нагревании трансформируются в циклоароматические фрагменты.

Амидокислотный форполимер Thermid MC-600 (Thermid LR-600) используют для приготовления препрегов [4]. Замена в Thermid MC-600 диангидрида БЗФ на 2,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)гексафторпропан (диангидрид 6F) повышает растворимость полимера в ряде растворителей. Необходимое понижение температуры плавления Thermid MC-600 с 202 до 160°C было достигнуто приготовлением изоимидного варианта MC-600

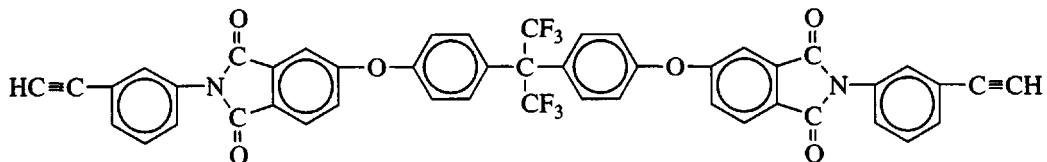


После отверждения при давлении 13.8 МПа (2 ч при 250°C и 16 ч при 316°C) полимер имел $T_c \sim 300^{\circ}\text{C}$ и хорошие механические свойства [61]: предел прочности при растяжении 96.5 МПа, модуль упругости при растяжении 3.79 ГПа, удлинение при разрыве 2–6%, прочность при

изгибе 124 МПа и модуль упругости при изгибе 4,48 ГПа. Однако применение Thermid-600 в качестве связующего для КМ осложнялось, с одной стороны, необходимостью применения высокой температуры для образования расплава, а с другой, – высокой скоростью отверждения,

что резко уменьшало текучесть расплава [56]. Для улучшения перерабатываемости, понижение температуры образования расплава и уве-

личения времени его жизни предложено использовать реакционноспособные разбавители [62]

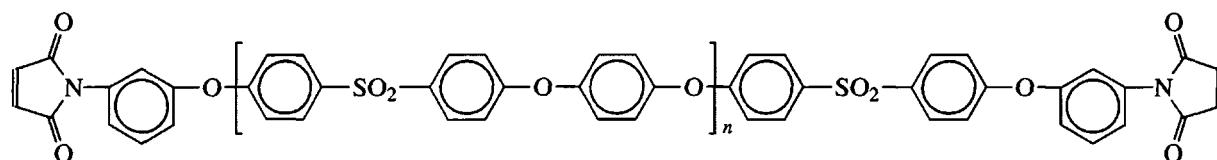
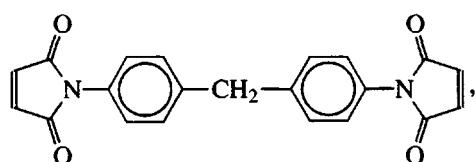


или бис-[2-(4-этинилфенокси)этил]эфир [63], которые входили в состав связующего при проведении реакции отверждения.

Следует также отметить, что концевые ацетиленовые группы в реакции сшивки реализуются не более, чем на 30% их первоначального количества, что связано с пространственными затруднениями [64]. Это обстоятельство приводит к тому, что оставшееся значительное число ацетиленовых групп при повышенных температурах деструктирует, ухудшая свойства композиционного материала. Все это значительно снизило интерес к этой группе полиимидов.

Синтез и свойства термореактивных связующих на основе бисмалеинимидов

Среди большого ряда бисмалеинимидов (**БМИ**), применяемых в качестве связующих для КМ, благодаря высоким эксплуатационным характеристикам [65–68] наиболее широко используемым является 4,4'-бис-малеинимидодифенилметан



для придания растворимости неотверженным преполимерам [74] и бисмалеинимидные олиго-

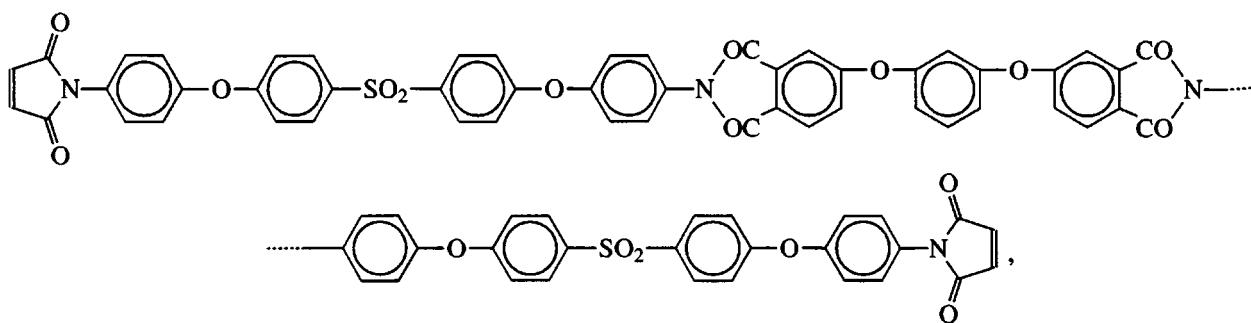
который входит в состав материала, выпущенного фирмой "Rhone-Poulenc" под торговой маркой Kerimid®.

При нагревании выше температуры плавления БМИ полимеризуются по свободнорадикальному механизму из-за высокой реакционной способности двойных связей, обусловленной действием двух электроноакцепторных карбонильных групп [68–70]. Исследование кинетики полимеризации БМИ [68, 71] показало, что в процессе структурирования могут образовываться сшивки линейного, лестничного или циклического строения [72].

Низкомолекулярные бисмалеинимиды на основе ароматических диаминов, содержащие мостиковые бифенильные, эфирсульфоновые, ариленэфиркетонные фрагменты, являются кристаллическими соединениями с $T_{\text{пл}} = 60\text{--}250^{\circ}\text{C}$ [73]. После отверждения при 200–300°C БМИ образуют хрупкие, сшитые системы, способные к эксплуатации вплоть до 230°C.

Кроме низкомолекулярных БМИ были синтезированы эфирсульфоновые олигомеры с концевыми малеинимидными группами

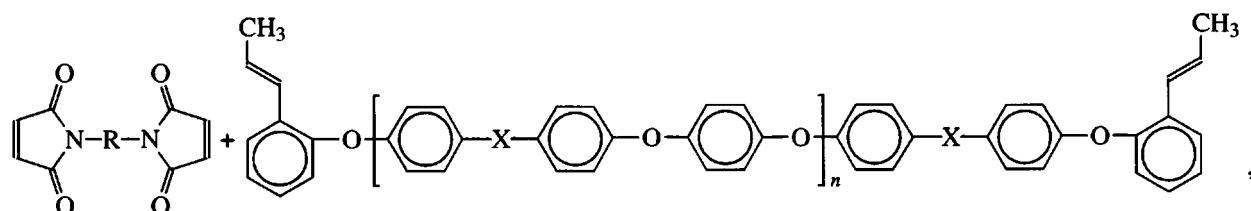
миды, содержащие эфирсульфоновые и имидароматические фрагменты [75]



а также полиимидные связующие на основе малеинаминоимидных олигомеров марки ПАИС [76]. С целью повышения устойчивости к действию растворителей были получены олигоариленэфиркетоны с концевыми малеинимидаными группами [77].

В дополнение к полимеризации малеинимиды могут также участвовать в ряде химических реакций: например, реакции Дильса–Альдера в присутствии подходящих диенов, реакции с двойными связями аллильного типа, во взаимодействии с первичными и вторичными аминами, с цианатами, изоцианатами, азометинами и эпоксидами. Способность бисмалеинимидов к такому множеству реакций привела к разработке большого ря-

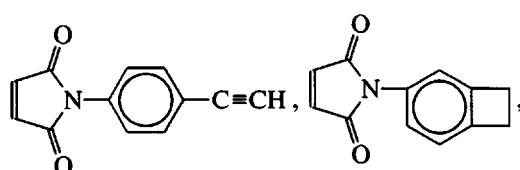
да промышленных олигомеров. При этом гомополимеры на основе БМИ оказались чрезвычайно хрупкими и поэтому нашли весьма ограниченное использование. Однако много отверждаемых систем на основе бисмалеинимид/аллилфенильных (аллилфенольных), бисмалеинимид/бис(пропенилфенокси) сополимеров образуют весьма гибкие материалы и находят применение в качестве связующих в перспективных КМ [78–81]. Примером может служить ряд коммерческих продуктов фирм “Shell/Technochemie” под торговой маркой COMPIMIDE 796 на основе сополимеров БМИ с бис-(*o*-пропенилфенокси)сульфоном или бис-(*o*-пропенилфенокси)бензофенононом

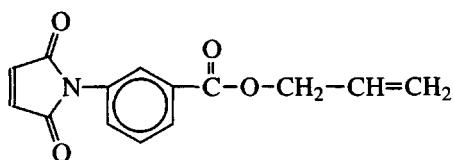


где X = CO или SO₂, широко используемых в качестве матриц для КМ на основе углеродного волокна.

При введении в связующие COMPIMIDE 796 до 40% бис-(пропенилфенокси)дифенильных фрагментов прочность на изгиб при 250°C варьировалась в пределах 70–83 МПа, модуль упругости – в интервале 1.7–2.9 ГПа, а величина вязкости разрушения G_{1C} , характеризующая трещиностойкость связующего, составляет 180–460 Дж/м² [82].

Интерес также представляет ряд синтезированных мономеров, содержащих одновременно с малеинимидаными другие способные к сшивке функциональные группы – ацетиленовую [83], бензоциклобутановую [84] или аллильную [85]

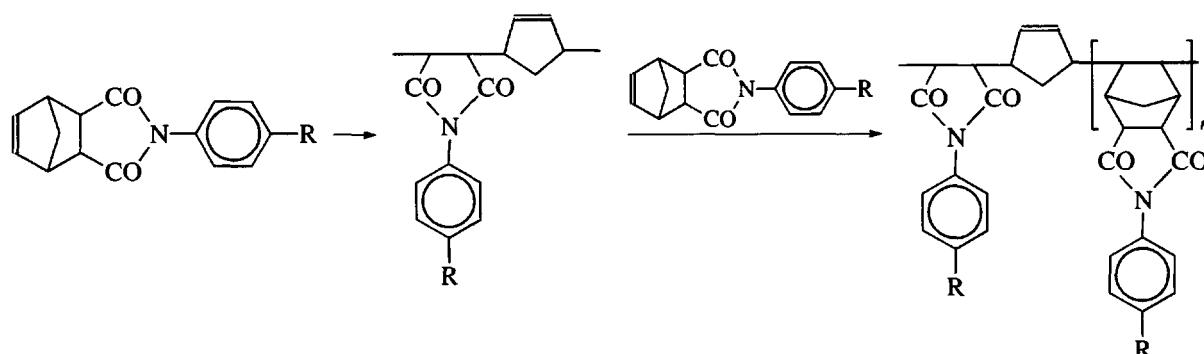




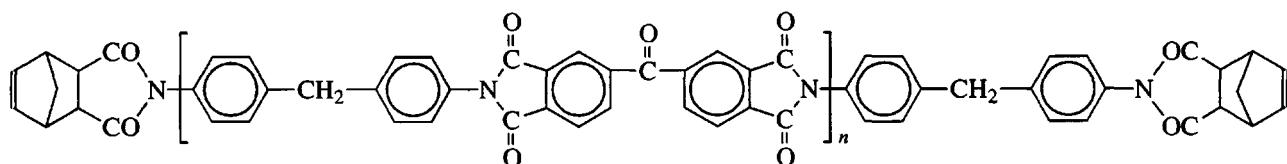
Представленные мономалеинимиды имеют довольно низкие температуры плавления ($70\text{--}130^\circ\text{C}$), что делает их удобными для приготовления различных сшивающихся олигоимидов при синтезе связующих для КМ.

*Синтез и свойства полиимидов
с концевыми норборненовыми группами,
PMR-полиимиды*

Имидные олигомеры с норборненовыми группами на концах получают по реакции эндикового ангидрида с диамином; образовавшийся продукт при повышенной температуре ($275\text{--}350^\circ\text{C}$) претерпевает превращение, обратное реакции Дильтса–Альдера, которое приводит к формированию макромолекул [86]

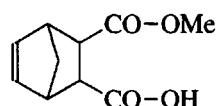


Этот процесс был положен в основу получения полиимидов серии P13N [87]



В случае полиимидов серии P13N образование олигоимидных форполимеров с концевыми норборненовыми группами происходит в результате термической дегидроциклизации амидокислоты, содержащей эти же концевые фрагменты. Такой путь проведения реакции предполагает использование высококипящих растворителей. Замена 20% 4,4'-диминодифенилметана в P13N на 4,4'-диаминодифенилсульфид привела к получению связующего P105AC, обладающего повышенной текучестью расплава [88]. Отечественным аналогом связующих P105AC являются имидные связующие АПИ-1 с $M = (10.5\text{--}11.0) \times 10^2$ [89]. Дальнейшие исследования по синтезу полиимидов с участием норборненовых групп привели к развитию нового класса аддитивных полиимидов, известных как PMR-полиимиды, образование которых происходит из мономеров [87, 90]. При получении полиимидных связующих типа PMR ис-

пользуют диалкиловый эфир ароматической тетракарбоновой кислоты, ароматический диамин иmonoалкиловый эфир 5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты (ЭНДК)



Эти мономеры растворяют в алифатическом спирте (метанол, этанол), и полученным раствором пропитывают волокнистые материалы.

Первой смолой из серии поколения связующих PMR является смола PMR-15 на основе ЭНДК, диметилового эфира 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты (ДЭБТК) и 4,4'-метилендиамина (МДА), имеющая расчетную молекулярную массу $M_{\text{расчет}} = 1.5 \times 10^3$. PMR-связующие, при получении которых используют ДЭБТК, рассматривают как “первое поколение” материалов.

Таблица 7. Соотношение исходных компонентов при синтезе PMR-связующих на основе диаминов МДА и БАФФП и данные T_c углекомпозитов на их основе [91]

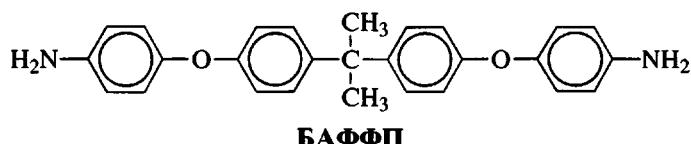
| Связующее | n^* | Диамин | $M_{\text{расчет}}$ | $T_c, ^\circ\text{C}$ |
|-----------|-------|---------------------------|---------------------|-----------------------|
| PMR-15 | 2.09 | МДА | 1500 | 373 |
| PMR-15/50 | 3.74 | То же | 2300 | 342 |
| PMR-50 | 9.32 | » | 5000 | 331 |
| PMR-1 | 1.36 | МДА + БАФФП (1 : 1, моли) | 1400 | 308 |
| PMR-2 | 3.74 | То же | 2800 | 296 |

* Значение n в соотношении 2 ЭНДК : n ДЭБТК : $n + 1$ диамин.

При получении любого PMR-олигомера применяют мольное соотношение между исходными мономерами $n : (n + 1) : 2$, где n , $(n + 1)$ и 2 – число молей соответственно диалкилового эфира ароматической тетракарбоновой кислоты, ароматического диамина и ЭНДК. При этом оптимальное количество молей ДЭБТК для проведения процесса, при котором достигается наилучшая термоокислительная стабильность композита, оказалось равным 2.09. Это соответствует PMR-имидному олигомеру с $M_{\text{расчет}} = 1.5 \times 10^3$. Отверженный чистый олигомер PMR-15 имел следующие показатели (при комнатной температуре) [8]:

прочность при растяжении 55.8 МПа, модуль упругости при растяжении 3.2 ГПа, предел текучести при сжатии 114 МПа и предел прочности при сжатии 187 МПа. Понижение средней молекулярной массы от 1500 до 1000 приводит к повышению текучести смолы на ~20%. Однако связующие, получаемые на основе смол PMR с повышенной текучестью, обладали более низкой термоокислительной стабильностью.

Влияние ММ и введения гибкого многошарнирного диамина – 2,2'-бис-[4-(4'-аминофенокси)фенил]пропана



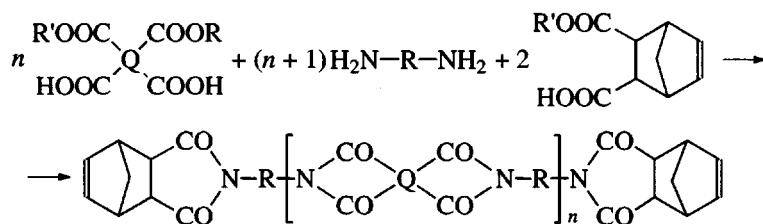
на перерабываемость PMR-связующих рассмотрено в работе [91]. Соотношение исходных компонентов, использованных при синтезе связующих PMR-15, PMR-50, смеси PMR-15/50 и T_c углекомпозитов, полученных на их основе, представлены в табл. 7.

Для PMR-1, имеющей $M_{\text{расчет}}$, сравнимую с PMR-15, введение в систему гибкого четырехъядерного диамина БАФФП привело к резкому понижению вязкости и соответственно к улучшению перерабываемости смолы. Замена МДА при синтезе PMR-15 на ароматический полиамин привела к получению связующего LARC-160 [92], обладающего повышенной текучестью расплава. В результате дальнейшей модификации структуры мономеров смолы PMR-15 заменой ДЭБТК на диметиловый эфир 2,2'-бис-(3,4-дикарбоксифенил)гексафтормапропана были получены смолы “второго поколения”, обладающие повышенной

термоокислительной стабильностью. При замене 4,4'-диминодифенилметана на *n*-фенилендиамин синтезированы связующие PMR-II с высокими прочностными характеристиками при повышенных температурах до 316°C. Как показали испытания, срок службы композитов на основе PMR-II при 316°C в 2 раза больше, чем в случае применения смолы “первого поколения” PMR-13, имеющей такую же расчетную ММ.

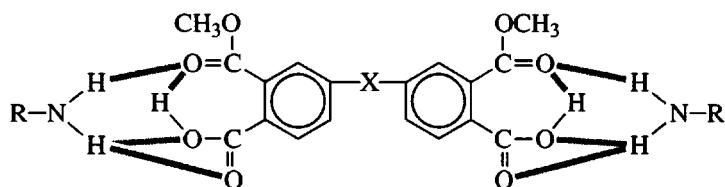
Синтез полиидов с использованием комплексов с водородными связями, образованных кислыми эфирами тетракарбоновых кислот и диаминами

В последние годы в ИВС РАН были разработаны имидные полимеризующиеся олигомеры (**ИПО**) с концевыми норборненовыми группами для эластичных пеноматериалов и углепластиков [93–97]:



В основе синтеза связующих типа ИПО, как и PMR, лежит ацилирование диаминов кислыми диэфирами. Отметим, что поликонденсация кислых эфиров с аминами – это второй по значимости (после ацилирования дianгидридами) способ синтеза полиимидов [4]. В отличие от существующих представлений о механизме ацилирования аминов

кислыми эфирами [98–100], механизм образования связующих ИПО включает стадию предварительного образования Н-комплексов [101–108], предполагающих сосуществование внутримолекулярной и межмолекулярной Н-связей. Схематично структуру Н-комплекса на основе дianгидрида и амина можно представить следующим образом:

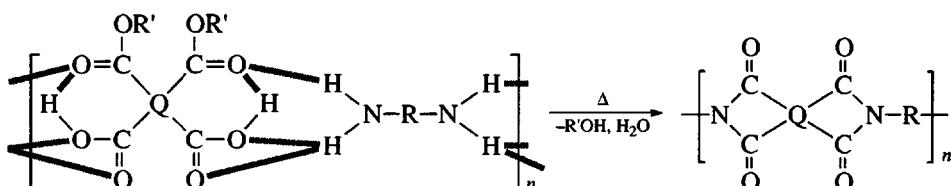


Наличие в ацилирующем агенте в *ортого*-положении карбоксильной и сложноэфирной групп, склонных к образованию внутримолекулярной Н-связи, предопределяет возможность образования при взаимодействии с ароматическими или алифатическими диаминами молекулярного Н-комплекса [101]. Такой механизм отличается от механизма образования PMR-смол.

При смешении кислых диэфиров с диаминами в спиртовых растворах происходит образование Н-комплексов, которые можно рассматривать как псевдофорполимеры, обладающие определенной надмолекулярной организацией. Образо-

вавшиеся в растворе Н-связи сохраняются после удаления растворителя, т.е. Н-комплексы существуют как единые молекулы и в твердом состоянии. Так, температура плавления Н-комплексов на основе МДА и диэтиловых эфиров различных тетракарбоновых кислот (пиromеллитовой кислоты ДФО, БЗФ) составляет 90–96, 108–115 и 89–95°C соответственно.

Процесс термической имидизации Н-комплексов или, что то же самое, процесс поликонденсации кислых диэфиров с диаминами может быть представлен так:



Иными словами, термическая обработка Н-комплекса приводит к образованию полиимida с выделением спирта и воды.

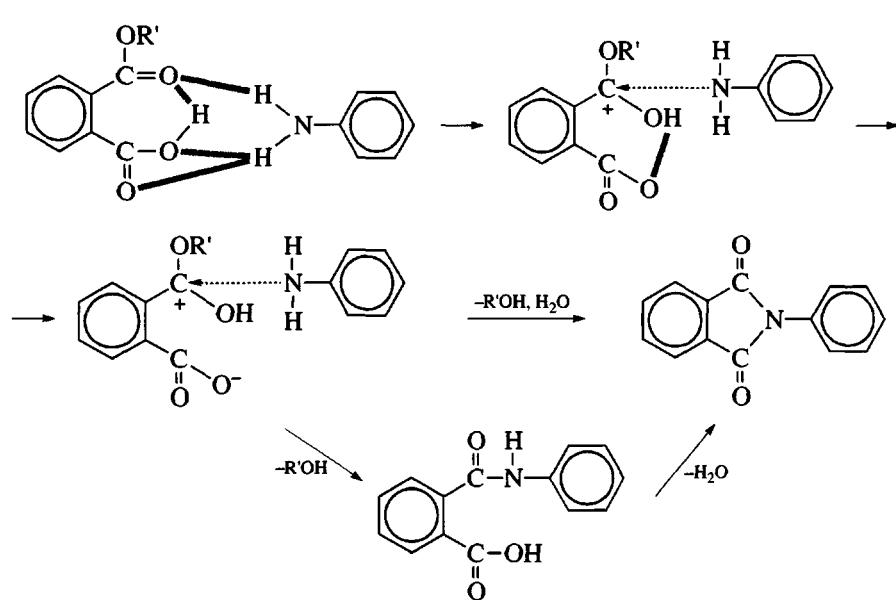
Начало реакции наблюдается при температурах выше 100–120°C, наиболее интенсивно процесс происходит при 150–200°C и заканчива-

ется при температурах ниже 250°C [103, 109, 110].

Образование псевдополимерных Н-комплексов при смешении в растворе исходных реагентов препятствует разложению исходного кислого эфира, которое может происходить уже при слабом нагревании (100–125°C), и направляет процесс по более энергетически выгодному пути образования связи C–N между атомом карбониль-

ного углерода сложноэфирной группы кислого диэфира и атомом азота амина.

Согласно предложенному механизму, скорость реакции лимитирует первая стадия – внутримолекулярный перенос протона от карбоксильной группы к атому карбонильного кислорода сложноэфирной группы Н-комплекса, за которой следует нуклеофильная атака атома азота по уже положительно заряженному атому карбоксильного углерода сложноэфирной группы:



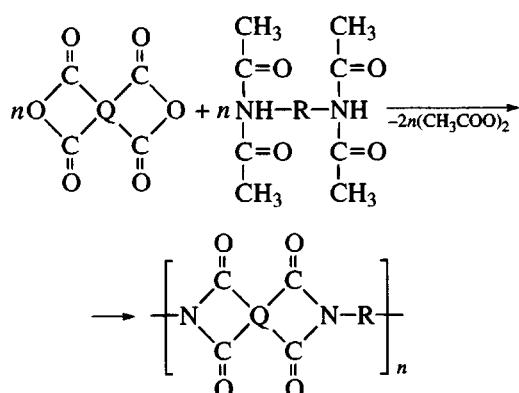
В условиях термообработки выделение спирта и воды происходит практически одновременно с образованием имида. В случае прерывания нагревания (процесса имидизации) возможно образование амидокислотных звеньев. При этом характерные для случая полiamидокислот побочные реакции разрыва цепи заметно конкурируют с основной реакцией роста цепи, и завершение процесса требует более жестких условий. Свообразие химизма рассмотренного процесса определяет постоянно меняющееся физическое состояние системы, в которой эта поликонденсационная реакция происходит: от расплава Н-комплексов до стеклообразного состояния полииамида.

Термическая имидизация Н-комплексов с концевыми норборненовыми группировками приводит к образованию ИПО с $M = 1 \times 10^3$ и больше в зависимости от содержания эфира норборнено-вой кислоты в исходной реакционной смеси.

Н-комплексы с концевыми норборненовыми группировками имеют низкую $T_{\text{пл}}$ (100–120°C) и дают расплавы с низкой вязкостью. Кроме того, олигоимида на основе этих комплексов имеют $T_c = 150$ –220°C в зависимости от их химического строения, ММ и степени имидизации. Раскрытие двойных связей норборненовой группировки, происходящее при более высокой температуре, позволяет использовать эти системы в качестве термореактивных связующих для углепластиков. Связующие ИПО являются отечественными аналогами известного имидного связующего PMR-15. Низкая вязкость расплава синтезированных олигоимидов 1–1000 Па с при 270°C [111] и продолжительное время жизни расплава (15–30 мин) способствуют хорошей пропитке углеткани связующим ИПО при приготовлении препрегов при получении КМ.

*Синтез и свойства
высокотеплостойких полиимидов
из диангидридов и тетраацетильных
производных ароматических диаминов*

При взаимодействии в расплаве диангидридов тетракарбоновых кислот с тетраацетильными производными ароматических диаминов образуются форполимеры, переходящие при нагревании в полиимиды [41, 42]



Однако эта реакция имеет ряд особенностей по сравнению с диацетильным методом при получении полиимидных связующих. Во-первых, при использовании тетраацетильных производных появляется возможность получать расплавы форполимеров, синтез которых невозможно осуществить из диацетильных производных диаминов из-за высокой температуры плавления последних. Во-вторых, более низкая температура плавления форполимеров на основе тетраацетильных производных ароматических диаминов позволяет проводить пропитку наполнителя и приготовление КМ при более низких температурах (200–230°C), в то время как большинство форполимеров на основе диацетильных производных при этих температурах не размягчаются.

При высокотемпературном прогревании (260°C и выше) полиииды, полученные из форполимеров на основе тетраацетильных производных диаминов и диангидридов тетракарбоновых кислот, переходят в нерастворимое и неплавкое состояние в связи с образованием сшитой структуры за счет реакции тримеризации ацетильных групп [112]. Другой механизм процесса отверждения связующего, включающий образование фениленфталимидных структур, изложен в работе [46].

При общем высоком уровне индексов термостабильности (температуры начала, 5%- и 10%-

ной потери массы) термостойкость ПИ, полученных при использовании тетраацетильных производных, как правило, несколько ниже, чем в случае диацетильных производных. Это может быть связано с тем, что в результате сшивки часть ацетильных групп оказывается замкнутой в "клетке" сшитых олигомерных молекул и не принимает участие в дальнейших реакциях. Термическая деструкция этих ацетильных групп, как наименее термостойких, и вызывает некоторое понижение термостабильности полимеров. Однако образование сшитой структуры при отверждении приводит к сохранению высокого уровня теплостойкости и длительной работоспособности КМ при повышенных температурах.

*Характеристика свойств углепластиков
на основе различных термореактивных
полииидных связующих*

Использование в качестве связующих растворимых или низкоплавких олигомеров с концевыми реакционноспособными группами или расплавов форполимеров, образующих при отверждении в процессе поликонденсации сшитые полиииды, потребовало разработки специальных технологий, предусматривающих как прессование под высоким давлением (прямое прессование), так и формование под низким давлением (автоклавное формование).

Приготовление препрегов на основе полимеризующихся олигомерных систем типа Thermid 600 осуществляли пропиткой углетканий концентрированными растворами олигоамидокислот с концевыми ацетиленовыми группами (до 53 мас. %) в ДМФА или МП, а FA-700 – в диглиме. Процесс отверждения связующего проходит без выделения летучих продуктов при подъеме температуры до 320–340°C, приложении давления 13.8 МПа, что способствует эффективному удалению следов растворителя и образованию композита с низкой пористостью. Углепластики на основе связующего Thermid 600 и углеродного волокна НТ-С показывают высокие значения прочностных характеристик при повышенных температурах (прочность на изгиб и на сдвиг при 316°C составляет соответственно 1.02 ГПа и 55.1 МПа). Однако в процессе термостарения (1000 ч при 316°C) прочность на изгиб уменьшается до 0.57 ГПа [109]. Вероятно, это связано с тем, что значительное число непрореагировавших ацетиленовых групп при повышенных

Таблица 8. Механические свойства углепластиков на основе связующего ТП-80 [115]

| Метод формования | Режим отверждения | Температура испытания, °C | Плотность, г/см ³ | Прочность, МПа | | | Модуль упругости при растяжении, ГПа |
|------------------------------------|-------------------------|---------------------------|------------------------------|----------------|------------|------------|--------------------------------------|
| | | | | при растяжении | при изгибе | при сжатии | |
| Прямое прессование* | 8 ч, 175°C, 0.8–1.0 МПа | 20 | 1.50 | 910 | 1650 | 860 | 140 |
| | | 300 | — | — | 1200 | — | — |
| Прямое прессование** | 4 ч, 220°C, 0.8–1.0 МПа | 20 | 1.50 | 700 | 1040 | — | 160 |
| | | 300 | — | — | 950 | — | — |
| Вакуумно-автоклавное прессование** | 8 ч, 175°C, 0.5–0.6 МПа | 20 | 1.45 | 870 | 800 | 630 | 180 |
| | | 300 | — | — | 660 | — | — |

* Углеродное волокно ЭЛУР-0.08 П.

** Углеродное волокно ЛУП-0.2.

температурах деструктируют, понижая свойства композиционного материала. Вообще говоря, на олигоимиды с концевыми этинильными группами возлагались большие надежды как на наиболее термостойкие имидореактопласти. Однако несмотря на высокие температуры отверждения (320–340°C) и термообработки (до 370°C в течение 4 ч), их верхний предел работоспособности как конструкционных материалов составил 288°C и оказался ниже ожидаемого.

Среди других типов олигоимидов с концевыми реакционноспособными группами большое практическое применение нашли БМИ на основе ароматических диаминов. При синтезе БМИ стадию дегидроциклизации проводят химически, и целевой продукт (бисмалеинимид) снова растворяют в высококипящем растворителе, например в МП или в ДМФА.

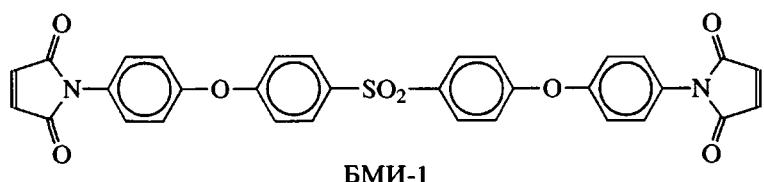
Композиционные материалы на основе малеинимидных олигомеров готовят в основном пропиткой наполнителя растворами в высококипящих растворителях. Применение расплавов требует решения ряда сложных технологических задач, связанных с высокими вязкостью и температурой плавления последних, возможностью совмещения расплава олигомера с наполнителем, с обеспечением необходимой смачиваемости волокна и жизнеспособности препрегов. Для снижения температуры плавления и вязкости расплава используют эвтектические смеси бисимидов (Kerimid 601, 653 с температурой размягчения 70–

125°C) и различных, в том числе алифатических диаминов, аминогидразидов, в которых гидразидная группа менее реакционноспособна в реакции Михаэля (материалы COMPIMIDE 796, 800), 3,3'-диаллилбисфенол-А (в связующем Matrimid 5292 Ciba Geigy [113]).

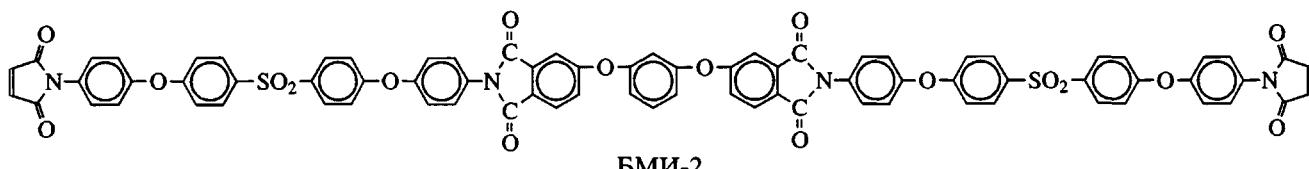
Общая характеристика свойств односторонненных имидоуглеволокнистых КМ на основе малеинимидных связующих представлена в работе [114].

Хорошие технологические характеристики связующих ПАИС [76], обусловленные высокой реакционной способностью концевых малеиновых групп в молекуле олигомера и наличием в его структуре имидных циклов, позволили успешно использовать ПАИС для получения стекло-, угле- и органопластиков. На основе олигомера ПАИС-104 было разработано модифицированное связующее ТП-80, предназначенное для получения КМ, способных (кратковременно) работать при 300°C [115]. Приготовление препрегов осуществляли пропиткой наполнителя раствором связующего и сушкой при 60–70°C до содержания летучих 8–12%. Режим отверждения в процессе приготовления углепластиков и их прочностные свойства приведены в табл. 8.

При использовании олигобисмалеинимидов [75]



БМИ-1



БМИ-2

были получены углепластики (углеродная лента ЭЛУР П-01), имеющие величину G_{1C} 90 (БМИ-1) и 320 Дж/м² (БМИ-2) и значения $\sigma_{изг}$ при 200°C соответственно 1400 и 1150 МПа.

Благодаря высоким прочностным показателям, огнестойкости, доступности, простоте переработки (отверждение при 170–220°C), низкой пористости малеинимидопласти заменяют эпоксисвязующие в углекомпозитах, работающих при 220–250°C.

Однако проблема понижения хрупкости БМИ-матрицы и повышения трещиностойкости КМ остается актуальной и по настоящее время [75, 116, 117]. Она решается за счет увеличения длины протяженных гибких участков цепи между малеинимидными группировками, синтезом сополимеров бисмалеинимидов с бис-(пропенилфенокси)соединениями [82, 118], олигомеров, содержащих уретановые фрагменты [117], смесей и систем со структурой взаимопроникающих сеток (раздел “Полиимиды со структурой полувзаимопроникающих сеток”).

На основе отечественных связующих АПИ-1 были получены карболоволокниты [89], характери-

зующиеся высокими прочностными показателями, низкой пористостью и длительной работоспособностью при 250–300°C (табл. 9). Формование пластиков на основе этих связующих включает следующие стадии: пропитка наполнителя и его сушка при температуре до 140°C, что обеспечивает получение нелипкого препрега; формование пластика при ступенчатом подъеме температуры от 260 до 320°C под давлением 1.0–2.0 МПа.

Для производства КМ на основе PMR-полииимида смолы были разработаны две технологии – прессование под высоким давлением и формование под низким давлением (автоклавное формование). Хотя отверждение смолы по концевым норборненовым группам происходит в интервале 275–350°C, практически во всех технологических процессах используют температуру 316°C. Время отверждения составляет, как правило, 1–2 ч с последующей выдержкой на воздухе при 316°C в течение 4–16 ч. При прямом прессовании обычно применяют быстрое нагревание (5–10 град/мин) и давление 3.45–6.90 МПа. Для получения материала, не содержащего пор, применяют вакуумное формование в автоклаве при медленном нагревании (2–4 град/мин) и давлении 1.38 МПа или ниже.

Таблица 9. Некоторые свойства углепластиков на основе связующего АПИ-1 [89] (содержание наполнителя 56%)

| Наполнитель | Прочность при изгибе, МПа | | | Модуль упругости при изгибе, ГПа | | | Прочность при сдвиге, МПа | | Плотность, г/см ³ | Пористость, об. % |
|--------------------------|---------------------------|-------|---------------|----------------------------------|-------|---------------|---------------------------|-------|------------------------------|-------------------|
| | 20°C | 300°C | 300°C (500 ч) | 20°C | 300°C | 300°C (500 ч) | 20°C | 300°C | | |
| Углеродная лента ЛУ-3 | 1600 | 1450 | 1200 | 170 | 160 | 155 | 65 | 50 | 1.4 | 2 |
| Углеродное волокно ВМН-4 | 1250 | 600 | 1000 | 163 | 99 | 147 | 40 | – | 1.4 | 3–7 |

Таблица 10. Механические свойства композитов на основе углеродного волокна марки (ST-2-6К, ТОНО) и PMR-олигомеров [119]

| Связующее | $M_{\text{расчет}} \times 10^{-3}$ | $T_c, ^\circ\text{C}$ | Прочность*, МПа | |
|-----------|------------------------------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|
| | | | при растяжении | при межслойном сдвиге |
| PMR-15 | 1.5 | 373 | 1739/1484 | 92.5/34.5 |
| PMR-15/50 | 2.3 | 342 | 1573/1090 | 88.0/26.9 |
| PMR-50 | 5.0 | 331 | 1614/1007 | 76.6/17.9 |

* В числителе – при 23°C, в знаменателе – при 316°C.

В случае PMR-полиимидов возможность применения автоклавного процесса формования обусловливается переходом этих связующих в вязкотекучее состояние в широком температурном интервале, который зависит от химической природы и стехиометрии исходных мономеров.

Первым олигомером из серии PMR было связующее PMR-15 [119]. При этом высокий уровень и стабильность свойств композитов на основе связующего PMR-15 оказались совершенно неожиданными, учитывая алифатическую природу полимерных сшивок в этом отверженном связующем. Так, прочность и модуль при растяжении и изгибе при 20°C для углепластиков на основе PMR-15 и углеродного волокна НТ-S составляли соответственно 1240, 1419 МПа и 153, 121 ГПа [8].

Теплостойкость и механические свойства углекомпозитов на основе связующих PMR (табл. 10) несколько понижаются с увеличением $M_{\text{расчет}}$ исходного олигомера, однако эти материалы сохраняют указанный уровень свойств при 343°C в течение более длительного периода времени вследствие их более высокой термоокислительной стабильности по сравнению с PMR-15 [120].

Углекомпозиты, полученные при использовании смол “второго поколения” PMR-II на основе ди-

метилового эфира 2,2-бис-(3',4'-дикарбоксифенил)гексафтпропана, значительно дороже, чем на основе смол PMR-15, но обладают более высокой термоокислительной стабильностью. Прочность при сдвиге для композитов на основе PMR-II, армированных углеродным волокном НТ-S-1, при 312°C сохраняется на уровне 37–38 МПа в течение 1000 ч, для PMR-13 – не более 300 ч [8] (для сравнения взяты олигомеры с одинаковой $M_{\text{расчет}}$).

Дальнейшее улучшение характеристик PMR-полиимидных композитов при повышенных температурах эксплуатации стало возможным в связи с появлением таких высокопрочных углеродных волокон, как HTS-2 и Celion [44]. Так, композит на основе PMR-15, армированный углеродными волокнами марки Celion 6000, обладает прочностью при изгибе 1.89 (23°C) и 1.10 ГПа (316°C), а при сдвиге – 103 и 51.7 МПа соответственно. В процессе термостарения (1000 ч при 316°C) прочность при изгибе незначительно понижается (до 1.01 ГПа), а прочность при сдвиге остается без изменения (51.7 МПа) [10]. Свойства углепластиков на основе связующего LARC-160 и углеродной ленты Celion 6000 [121] представлены в табл. 11.

Связующие типа PMR (LARC-160) явились основными [114] в США для изготовления более 30 крупногабаритных конструкций авиакосмического назначения, в том числе при конструировании воздушно-космического самолета “Спейс Шаттл”. При этом общее уменьшение массы воздушно-космического самолета составляло до 35%.

Для получения углекомпозитов на основе связующих ИПО (отечественный аналог связующих PMR-15) препреги готовили пропиткой углеткани ЭЛУР П-01 спиртовым раствором или расплавом соответствующих Н-комплексов и термообрабатывали сначала без давления при 100–120°C, а затем при 220–320°C и давлении 0.7–0.9 МПа. Прочность при изгибе полученных углепласти-

Таблица 11. Свойства углепластиков на основе имидного связующего LARC-160 и углеродной ленты Celion 6000 [121]

| $T, ^\circ\text{C}$ | Прочность, МПа | | Модуль упругости, ГПа | | Удлинение, % | |
|---------------------|----------------|------------|-----------------------|------------|--------------|------------|
| | при растяжении | при сжатии | при растяжении | при сжатии | при разрыве | при сжатии |
| 170 | 1760 | 1600 | 163 | 140 | 1.14 | 1.42 |
| 20 | 1720 | 1220 | 154 | 128 | 1.15 | 1.05 |
| 205 | 1560 | 1040 | 144 | 124 | 1.28 | 0.96 |
| 315 | 1460 | 785 | 147 | 126 | 0.97 | 0.64 |

ков [93, 97] изменялась в пределах 900–1200 МПа (20°C), а динамический модуль упругости составлял 3000–6000 МПа (20°C).

Для углекомпозитов, содержащих в качестве связующих расплавы форполимеров на основе тетраацетильных производных ароматических диаминов и ароматических диангидридов, которые при термоотверждении образуют структуру имида (ИТА) [42, 46], характерны высокий уровень и постоянство прочностных характеристик в диапазоне 20–350°C (табл. 12). Сопоставление свойств углекомпозитов (рис. 1) на основе эпоксидного ЭДТ-10, бисмалеинимидного ПАИС и полимида ИТА-31 (БЗФ-ДАДФЭ) связующих демонстрирует сохранение высокого уровня прочностных характеристик до 350°C и выше при использовании связующего ИТА.

Следует отметить, что доступность и относительно низкая стоимость мономеров для синтеза ИТА в сочетании с простотой получения форполимеров, обладающих низкой вязкостью расплава и высокими прочностными характеристиками композитов на их основе, открывают широкие возможности для практического применения материалов на основе связующего ИТА.

ПОЛИИМИДЫ СО СТРУКТУРОЙ ПОЛУВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ СЕТОК

Несмотря на все достоинства (высокая термоокислительная стабильность, прочностные характеристики, влагостойкость и т. д.) материалы, получаемые на основе аддитивных имидных олигомеров, обладают высокой хрупкостью и образуют микротрешины при термоциклировании.

Потенциальные возможности рассмотренных выше аддитивных полиимидов в качестве матриц для композитов значительно расширяются благодаря разработке полимеров со структурой полу-взаимопроникающих сеток (полу-ВПС).

Для получения полу-ВПС используют два (или более) полимера: один легко перерабатывается и образует при сшивке хрупкую структуру; второй – гибкий, но трудно перерабатываемый. Приготовленная таким образом смесь сохраняет перерабатываемость как у сшивавшегося полимера, а образующийся при отверждении полимер со структурой полу-ВПС приобретает свойства линейного термопласта. Полу-ВПС подразделяют на полу-1-ВПС и полу-2-ВПС в зависимости от того, является линейным или сшивавшимся первый компонент смеси [122]. При этом сшивавшийся компонент действует

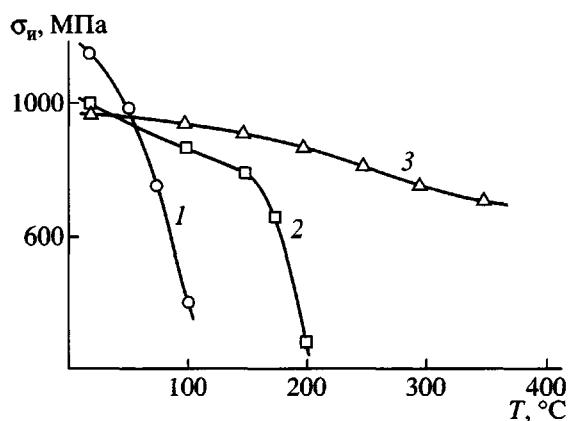


Рис. 1. Температурная зависимость прочности на изгиб σ_i однонаправленных углепластиков на основе углеродной ленты ЭЛУР и связующих ИТА-31 (1), ПАИС (2) и ИТА-31 (3).

как пластификатор для линейного термопласта, а термопласт придает гибкость сшитой системе.

Синтез, свойства и структурные особенности полиимидных связующих на основе смесей аддитивных полиимидов с линейными термопластичными полиимидами

Концепция объединения легко перерабатываемых, образующихся при сшивке, хрупких полиимидов с гибкими трудно перерабатываемыми линейными термопластичными полиимидами была успешно приложена к созданию различных имидодержащих полу-ВПС, включающих ацетилензамещенные полиимиды [56, 123–125], бисмалеинимиды [75, 126–128], PMR-полиимиды [129–131].

Таблица 12. Свойства углекомпозитов на основе связующих ИТА и углеродной ленты ЭЛУР П-01 [41, 42]

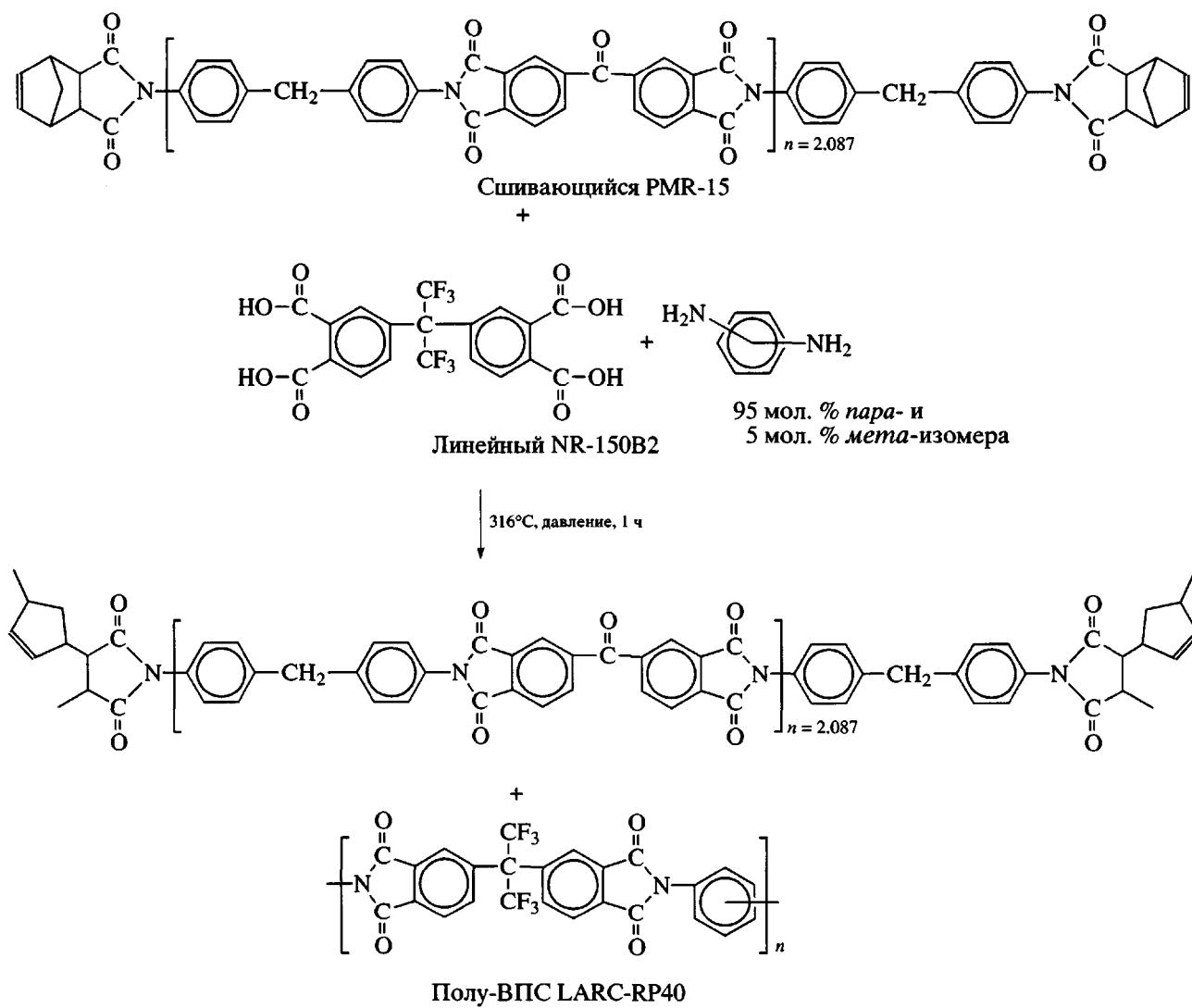
| Связующее на основе диангидрида | тетраацетильного производного диамина* | Прочность при изгибе, МПа | | |
|---------------------------------|--|---------------------------|-------|-------|
| | | 25°C | 300°C | 350°C |
| БЗФ | ПФДА | 980 | 605 | 550 |
| БЗФ | ДАДФМ | 990 | 650 | 640 |
| БЗФ | ДАДФЭ | 1000 | 950 | 880 |
| Пиромеллитовая кислота | МФДА | 1000 | 980 | 900 |

* ПФДА – *n*-фенилендиамин, ДАДФМ – 4,4'-диаминодифенилметан, ДАДФЭ – 4,4'-диаминодифенилоксид, МФДА – м-фенилендиамин.

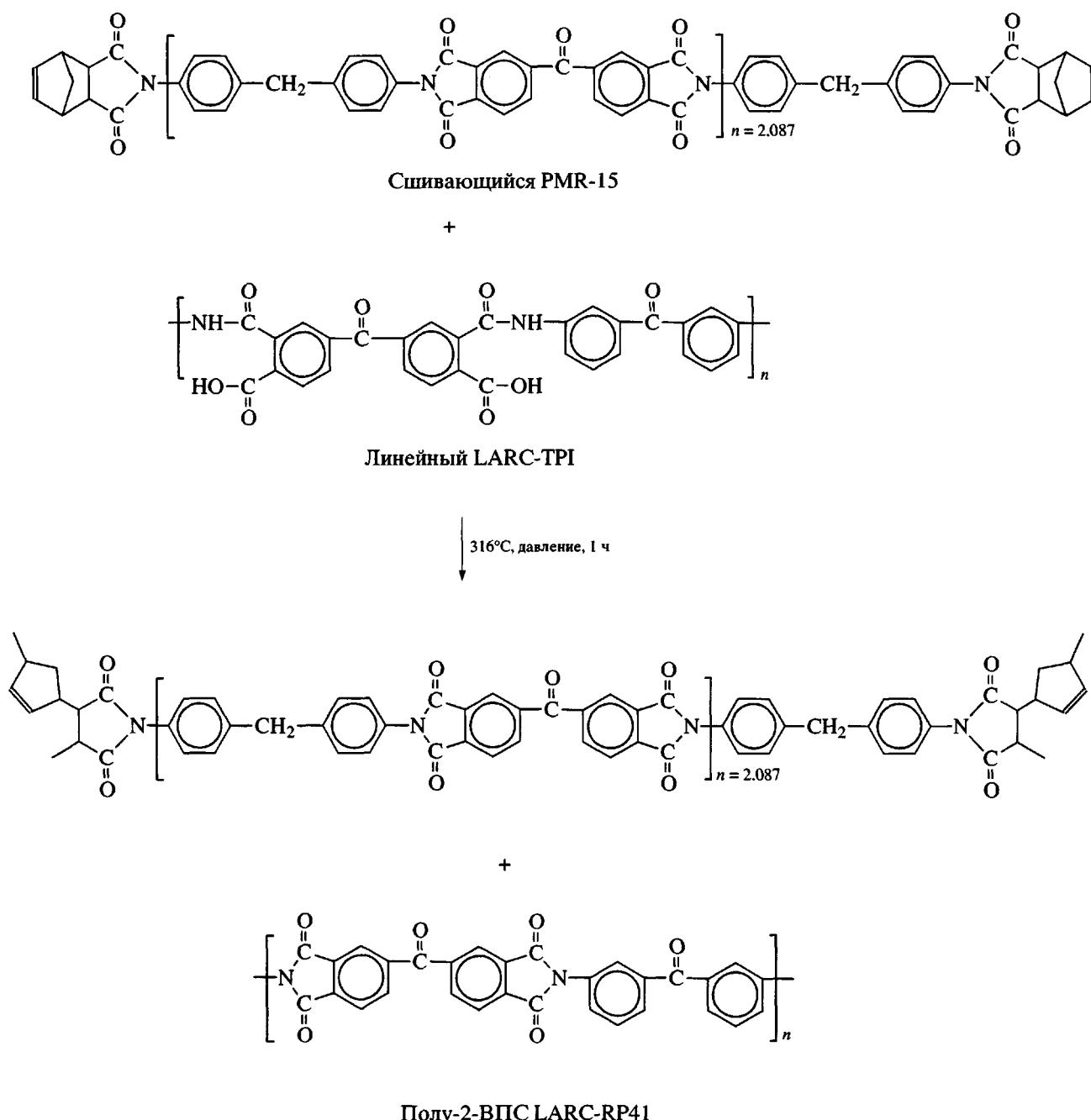
В случае обычных полу-ВПС полимерные компоненты образуются независимо, т.е. без химического взаимодействия между составными частями преполимеров. При этом требование растворимости исходных компонентов в одном и том же органическом растворителе и совместности условий отверждения диктует выбор методов синтеза: одновременный или последовательный. Первый (одновременный) метод представляет собой процесс, в котором один полимер сшивается в непосредственном присутствии другого – того, который одновременно линейно нарастает. Во втором (последовательном) методе один полимер синтезируется и(или) сшивается в присутствии другого предварительно полученного полимера.

Синтез полимерных систем со структурой полу-ВПС (LARC-RP40, LARC-RP41, LARC-RP49, LARC-RP71) на основе сивающихся имидсодержащих смол типа Thermid LR-600, PMR-15 и линейных полиимидов NR-150B2 или LARC-TPI рассмотрен в работах [56, 123–125, 129, 130]. Так, LARC-RP40 и LARC-RP49 являются примером одновременного синтеза полу-1-ВПС, а LARC-RP41 и LARC-RP71 – примером синтеза полу-2-ВПС.

Синтез LARC-RP40 осуществляли смешением концентрированных растворов в DMAA PMR-15 ($n = 2.087$) и мономерных реагентов для образования промежуточного полиамидокислотного преполимера полииамида NR-150B2. Образующуюся смолу затем подвергали термической обработке по ступенчатому режиму. При этом происходила сшивка PMR-15 и имидизация промежуточного полиамидокислотного преполимера с образованием полииамида NR-150B2 и формирование структуры полу-ВПС (LARC-RP40):

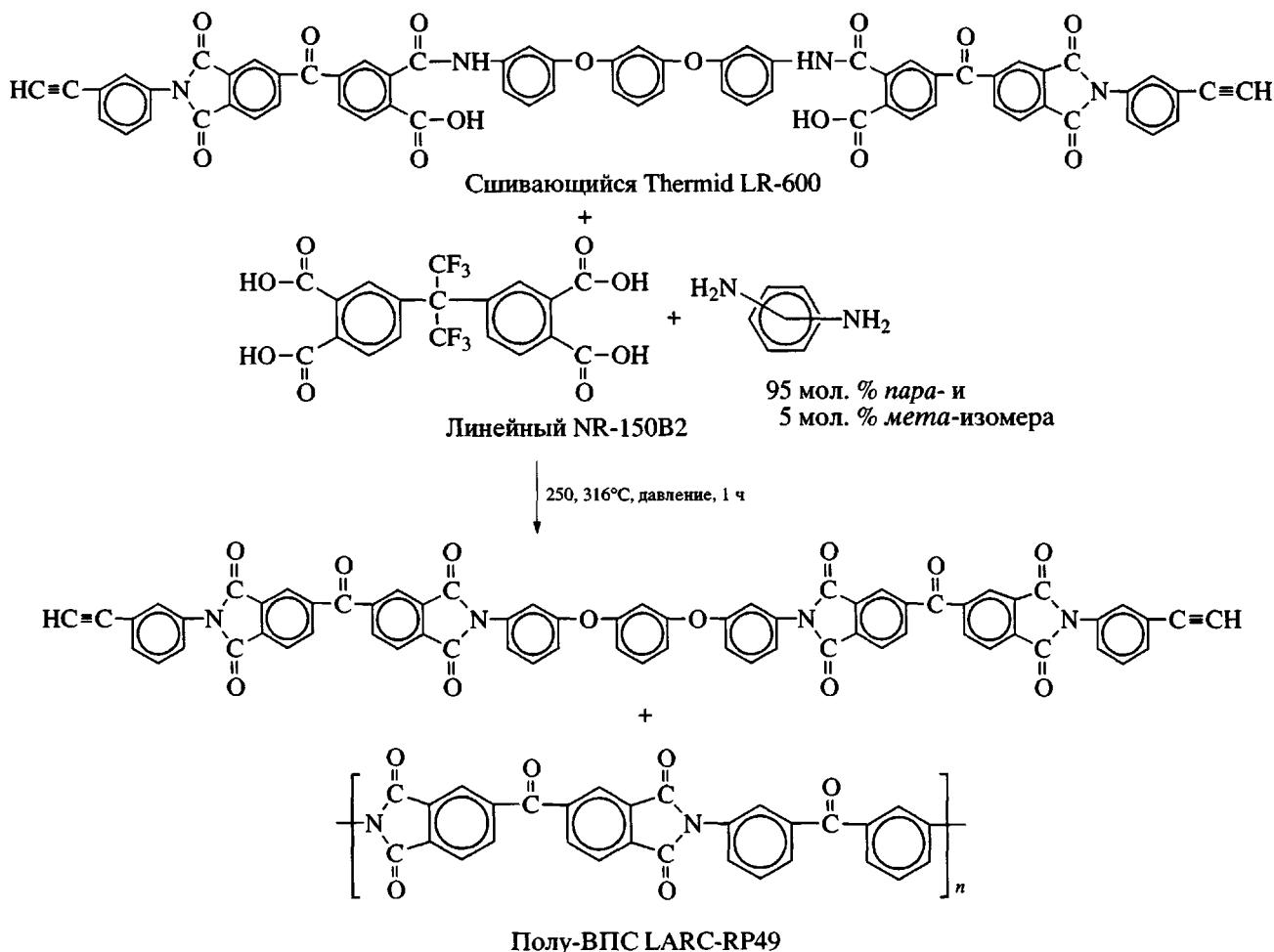


При термической обработке по ступенчатому режиму смеси PMR-15 и полиамидокислоты LARC-TPI проходит сшивка PMR-15 и термическая имидизация LARC-TPI с образованием полу-2-ВПС (LARC-RP41):



Подобно LARC-RP40, композиция LARC-RP49 была приготовлена имидизацией и сшиванием смолы Thermid LR-600 (амидокислотного оли-

гомера с концевыми ацетиленовыми группами) в присутствии мономерных реагентов для образования полиимида NR-150B2



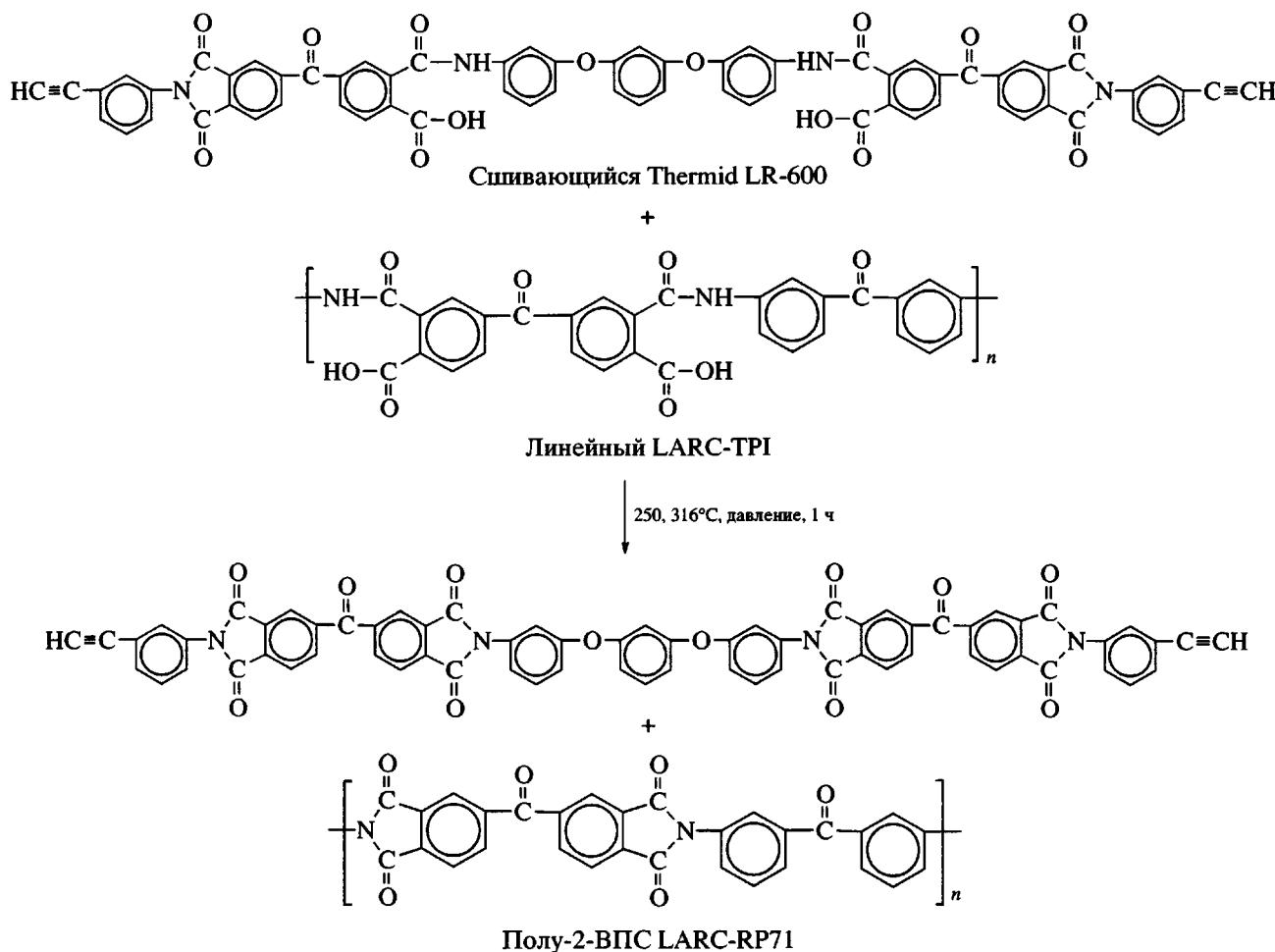
Имидацией и сшиванием Thermid LR-600 в присутствии полиамидокислоты LARC-TPI, подобно синтезу полу-2-ВПС (LARC-RP41), получали полу-2-ВПС (LARC-RP71).

Существенным различием в синтезе полу-ВПС на основе PMR-15 и Thermid LR-600 являлось то, что используемый для сшивания полностью

имидизованный преполимер PMR-15 не взаимодействовал химически с образующимся термопластичным полиимидом. В случае использования Thermid LR-600 в виде амидокислоты возможна (по мнению авторов [124]) реакция трансамидирования амидокислотных звеньев Thermid LR-600 и образующегося термопластичного полимера.

Таблица 13. Некоторые свойства связующих PMR-15, NR-150B2, LARC-TPI, Thermid LR-600 и полу-ВПС LARC-RP41, LARC-RP40, LARC-RP71, LARC-RP49 [123]

| Связующее | T_c , °C | Межслойная вязкость разрушения G_{1C} , Дж/м ² |
|----------------|------------|---|
| LARC-RP40 | 348, 381 | 368 |
| LARC-RP41 | 261, 325 | 476 |
| LARC-RP49 | 278, 325 | 283 |
| LARC-RP71 | 250, 295 | 368 |
| PMR-15 | 339 | 87 |
| NR-150B2 | 352 | 2555 |
| LARC-TPI | 257 | 1768 |
| Thermid LR-600 | 310 | 85 |



В табл. 13 представлены свойства четырех рассмотренных выше полу-ВПС, полученных при массовом соотношении сшитого и линейного полимеров 80 : 20. Наличие двух различающихся значений T_c указывает на двухфазную морфологию полу-ВПС. Различие в величинах T_c у полу-ВПС и у составляющих их компонентов авторы [2] объясняют различием в плотности сшивки за счет образования физической сетки вследствие разной степени взаимопроникновения компонентов. Более высокие значения T_c (348 и 381°C) для LARC-RP40, по сравнению с составляющими ее компонентами PMR-15 (339°C) и NR-150B2 (352°C) обусловлены сильным взаимопроникновением компонентов. Для LARC-RP41 оба значения T_c (261 и 325°C) приблизительно равны таким для фазы LARC-TPI (257°C) и для фазы PMR-15 (339°C), что свидетельствует о слабом взаимопроникновении компонентов, когда используют уже сформированный линейный полимер.

Замена сшивающегося PMR-15 на Thermid LR-600 привела к заметному снижению величин T_c (278 и 325°C) у полу-ВПС LARC-RP49 по сравнению с фазой Thermid LR-600 (310°C) и фазой NR-150B2 (352°C). Для LARC-RP71 значения T_c еще ниже. Такое снижение T_c авторы [124] связывают с общим замедлением процесса сшивания и реакций роста цепи. Согласно механизму, предложенному для реакции сшивания смол с концевыми этинильными группами [124], эта реакция даже на ранней стадии становится чрезвычайно чувствительной к стерическим препятствиям. Замедление сшивания из-за стерических затруднений усиливается, когда длинная полимерная цепь находится в непосредственной близости от сшивающихся участков, как в случае синтеза полу-ВПС. Другое объяснение снижения T_c связано с возможностью образования сополимеров из-за трансимидизации олигоамидокислоты Thermid LR-600 с преполимерами термопластичных полимеров NR-150B2 или LARC-TPI.

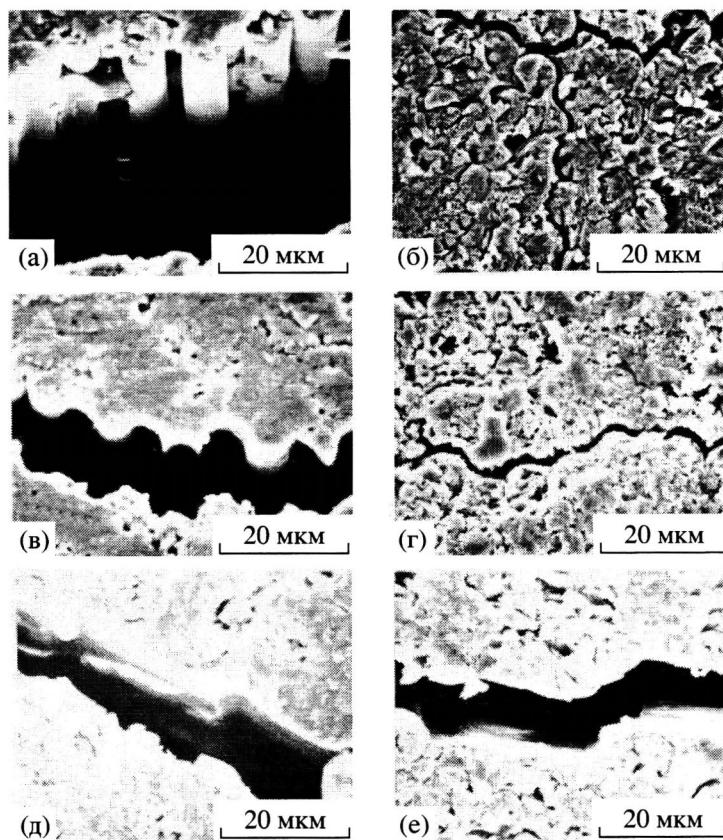


Рис. 2. Микрофотографии РЭМ процесса разрушения углепластиков на основе немодифицированных связующих PMR-15 (а) и Thermid 600 (б) и на основе полу-ВПС LARC-RP40 (в), LARC-RP49 (г), LARC-RP41 (д) и LARC-RP71 (е) [123].

Важной особенностью полу-ВПС, как матриц для КМ, является их более высокая трещиностойкость по сравнению с термореактивными смолами. При этом в рассматриваемых нами случаях было прослежено влияние введения 20% линейного полимера на трещиностойкость отверженных композиций.

Из табл. 13 видно, что введение всего лишь 20% линейного полимера привело к значительному повышению трещиностойкости полу-ВПС по сравнению с немодифицированными термореактивными смолами PMR-15 и Thermid LR-600.

Следует отметить, что все экспериментальные значения G_{1C} , представленные в табл. 13, существенно ниже, чем теоретически рассчитанные (581, 509, 581 и 509 Дж/м² для LARC-RP40, LARC-RP41, LARC-RP49 и LARC-RP71 соответственно) из полуэмпирического соотношения

$$G_{1C}(\text{полу-ВПС}) = X_a G_{1C}(a) + X_b G_{1C}(b),$$

где X_a и X_b – весовые фракции компонентов а и б. Это наводит на мысль, что трещиностойкость таких материалов может быть еще больше повышена либо благодаря подбору условий их приготовления, либо оптимизацией соотношения исходных компонентов.

Если величина G_{1C} дает количественную оценку трещиностойкости, то данные растровой электронной микроскопии (РЭМ) представляют информацию о микроструктуре поверхности и распространении трещин при изломе.

Сравнение микрофотографий поверхностей сколов полу-ВПС LARC-RP40, LARC-RP41, LARC-RP49, LARC-RP71 и PMR-15 (рис. 2) показывает для полу-ВПС наличие более шероховатого рельефа поверхности разрушения (рис. 2а–2г) по сравнению с PMR-15 (рис. 2д), поверхность разрушения которого имеет гладкий “зеркало-подобный” рельеф [123]. Грубый поверхностный рельеф позволил авторам предположить, что во время распростране-

нения трещины в полу-ВПС происходит пластическая деформация.

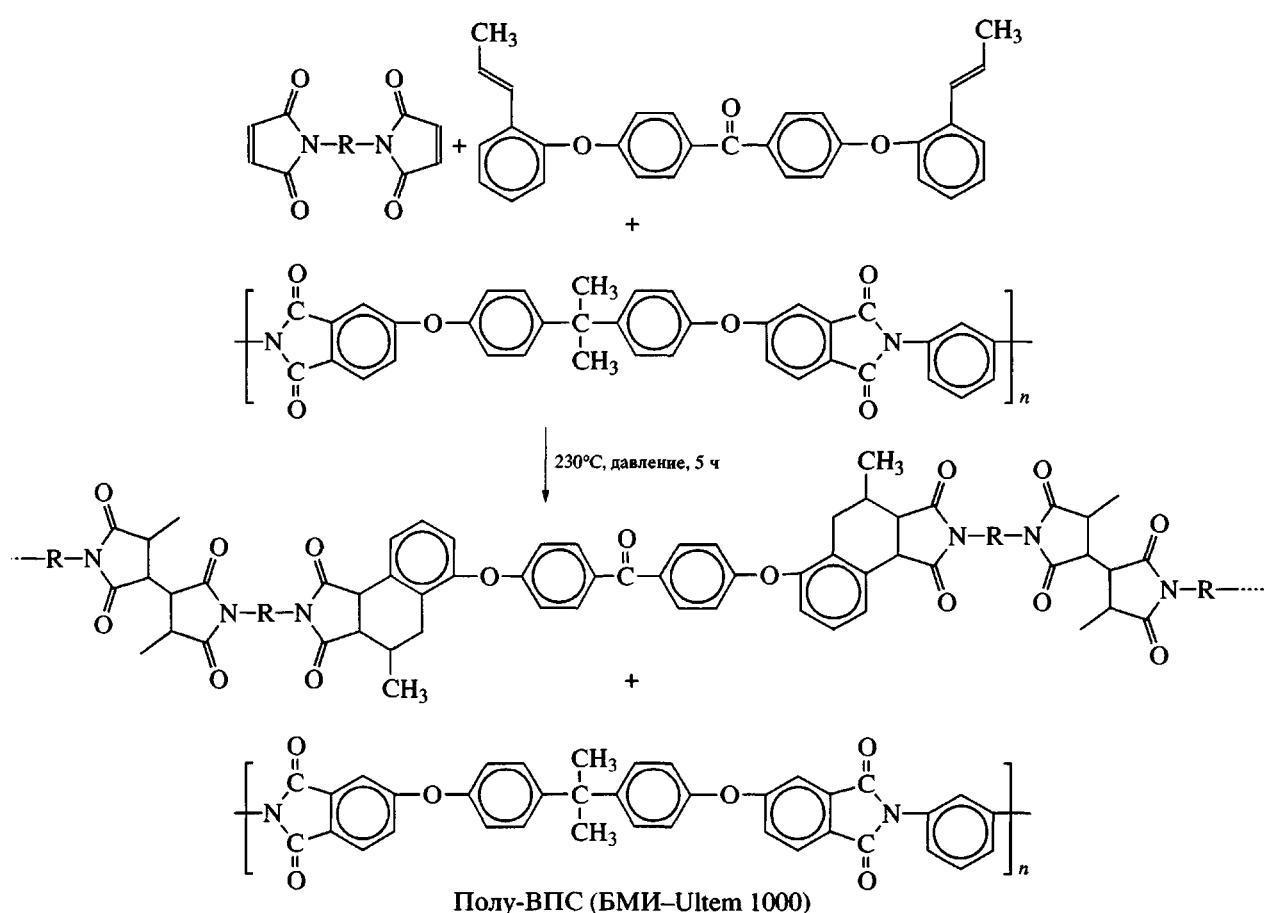
Один из способов снижения трещиностойкости БМИ – получение сополимеров при использовании различных аллильных соединений как сомономеров в реакции Дильтса–Альдера с бисмалеинимидами. Среди этих соединений особое внимание привлекли бис-(пропенилфенокси)сомономеры, которые являются низкоплавкими соединениями и, смешиваясь в расплаве с БМИ, одновременно с ними отверждаются при 170–230°C.

Нестехиометрические композиции на основе 4,4'-бис-(*o*-пропенилфенокси)бензофенона (COMPIMIDE 123) и бисмалеинимида COMPIMIDE 796 применяют в качестве связующих для углепластиков [128].

Введение 20 или 40% COMPIMIDE 123 в состав композиции COMPIMIDE 796/COMPIMIDE 123 приводит к возрастанию величины G_{IC} с 63 Дж/м² для COMPIMIDE 796 до 191 и 439 Дж/м² соответственно. Дальнейшие работы по повышению трещи-

ностойкости БМИ связаны с их модификацией термопластичными полиимидами. В работе [126] отмечено, что полу-ВПС, на основе ПИ-2080/БМИ при их массовом соотношении 35 : 65, имела $T_c \sim 300^\circ\text{C}$ и была использована для получения углекомпозитов.

Сложный характер изменения величины G_{IC} у полу-ВПС на основе смеси COMPIMIDE 796/COMPIMIDE 123 и термопластичного полиэфиримида (ПЭИ) Ultem 1000 был рассмотрен в работе [127]. Смесь COMPIMIDE 796/COMPIMIDE 123 в соотношении 65 : 35 и ПЭИ растворяли предварительно в хлористом метилене, затем растворы объединяли и тщательно перемешивали, после удаления растворителя смолу отверждали под давлением при 230°C [132], получая полу-ВПС БМИ–ПЭИ. Введение до 30 мас. % ПЭИ приводит к небольшому возрастанию трещиностойкости образующейся полу-ВПС ($G_{IC} = 250$ Дж/м²). Увеличение содержания ПЭИ до 40% резко понижает величину G_{IC} до 188 Дж/м², затем снова повышает до 712 Дж/м² при увеличении содержания ПЭИ до 70%.

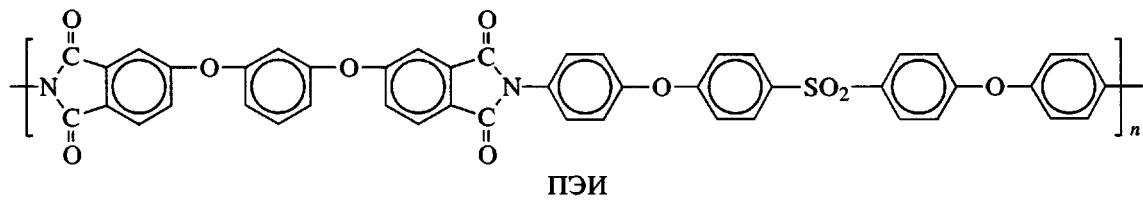


Объяснение такого характера изменения величины G_{1C} было получено из данных РЭМ [133]. По мере обогащения непрерывной хрупкой БМИ-фазы более гибкой ПЭИ-фазой идет медленное нарастание величины G_{1C} . После введения 30% ПЭИ происходит инверсия фаз, характеризуемая падением величины G_{1C} и затем величина G_{1C} снова возрастает в связи с тем, что термопластичная фаза становится непрерывной.

Наличие двухфазной морфологии у образующихся полу-ВПС не позволило повысить теплостойкость материала по сравнению с линейными системами. В связи с этим в работах [125, 130] былоделено внимание уменьшению степени фазового разделения при синтезе полу-ВПС. Для улучшения совместимости были синтезированы полу-2-ВПС на основе ацетилензамещенного имидсульфонового олигомера в присутствии высокомолекулярного полиимидсульфона (продукт взаимодействия диангидрида БЗФ и 3,3'-диаминодифенилсульфона) [125] и на основе олигомерного LARC-TPI с кон-

цевыми норборненовыми группами в присутствии коммерческой полиамидокислоты LARC-TPI [130]. Полученная хорошая морфологическая совместимость благодаря подобию химических структур обоих компонентов привела к формированию полу-ВПС с теплостойкостью как у линейного полимера независимо от соотношения исходных компонентов.

В работе [75] исследована совместимость исходных компонентов при синтезе полу-ВПС на основе смесей ПЭИ с олигобисмалеинимидаами различного состава, содержащими фрагмент 4,4'-бис-(4"-аминофенокси)дифенилсульфона. Варьирование соотношения исходных компонентов (БМИ и ПЭИ) и химического строения бисмалеинимида позволило регулировать надмолекулярную и фазовую структуру образующихся при термоотверждении полу-ВПС. Химическое строение исходных компонентов БМИ-1 и БМИ-2 представлено в разделе “Термореактивные матричные полиимиды”, а строение ПЭИ показано ниже.



Исходные смеси БМИ–ПЭИ (15–80% БМИ) готовили совместным растворением компонентов в МП. Образцы полу-ВПС получали отверждением смесей при 250–300°C в течение 1–7 ч после предварительного испарения растворителя. Анализ методом РЭМ образцов, отверженных композиций БМИ–ПЭИ, показал различие в морфологии образующихся полу-ВПС (гетерофазной в случае БМИ-1 и гомофазной при использовании БМИ-2, имеющего химическое строение, близкое к строению элементарного звена ПЭИ [75]); это, вероятно, и повлияло на характер изменения величины G_{1C} углекомпозита.

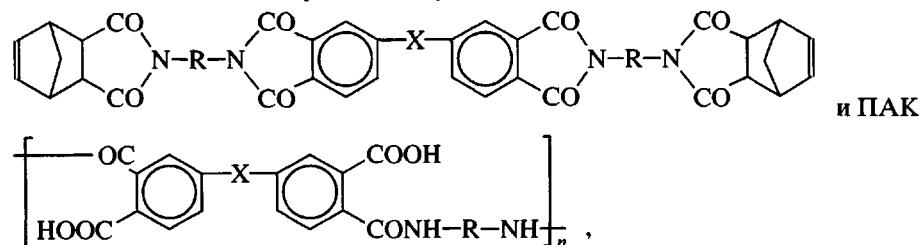
Большая группа гомофазных полу-ВПС была синтезирована на основе отверждающихся смесей ИПО в присутствии полиамидокислот, максимально близких по химическому строению к структуре ИПО [131], строение и состав которых представлены в табл. 14.

Свойства композиционных материалов на основе полишиидных связующих структурой полузаимопроникающей сетки

Рассмотренные выше полиимидные смолы со структурой полу-ВПС разрабатывали специально как связующие для углекомпозитов. При этом введение в состав связующего термопластичного полиимида (LARC-TPI, NR-150B2 или ПЭИ), обладающего низкой текучестью расплава, являлось также и средством регулирования его вязкотекучих свойств для обеспечения хорошей пропитки наполнителя в процессе получения КМ [123].

В табл. 15 представлены свойства однонаправленных углекомпозитов на основе связующих LARC-RP41, LARC-RP40, LARC-RP71, LARC-RP49, армированных графитовым волокном Celion и AS-4. По уровню прочностных показателей при комнатной температуре и при 316°C (как отмечено в работе [123]) только КМ на основе связующего LARC-RP40 могут претендовать на использование в качестве структурных элементов для авиа-

Таблица 14. Состав связующих полу-ВПС на основе ИПО общей формулы



а также свойства углепластиков на основе углекомпозитов ЭЛУР-П 01 [131]

| Образец | Х в ИПО и(или) ПАК* | R = D** + | | Массовое соотношение ИПО : ПАК | Объемная доля волокна, % | $T_c, ^\circ\text{C}$ | Прочность при изгибе, МПа (20°C) | Межслойная вязкость разрушения $G_{IC}, \text{Дж}/\text{м}^2$ |
|---------|--|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------|-----------------------|----------------------------------|---|
| | | + | Y в ИПО Y в ПАК | | | | | |
| 1 | CO (1), ИПО, ПАК | CH ₂ (1) + D(1) | CH ₂ (0.5) + D(0.5) | 80 : 20 | 58 | 330 | 860 | 230 |
| 2 | O(1) то же | То же | То же | 80 : 20 | 53 | 315 | 1040 | 240 |
| 3 | O(1) то же | O(1) + D(1) | O(0.5) + D(0.5) | 80 : 20 | 48 | 325 | 990 | 300 |
| 4 | O(1) то же | То же | То же | 70 : 30 | 53 | 300 | 1040 | 335 |
| 5 | CO(0.5) + +O(0.5)ИПО, CO(1) + O(1) ПАК | То же | O(1) + D(1) | 80 : 20 | 53 | 320 | 840 | 180 |
| 6 | CO(0.3) + +O(0.7) ИПО, ПАК | То же | O(0.5) + D(0.5) | 80 : 20 | 55 | 300 | 980 | 200 |
| 7 | CO(1), ИПО | CH ₂ (1) + D(1) | - | 100 : 0 | 59 | 380 | - | 150 |
| 8 | O(1), ИПО | O(1) + D(1) | - | 100 : 0 | 60 | 340 | 1060 | 140 |
| 9 | O(1), ПАК | - | O(0.5) + D(0.5) | 0 : 100 | 48 | 220 | 710 | 750 |

* Цифра в скобках – число молей соответствующих радикалов в формулах ИПО и ПАК.

** Радикал D = $m\text{-C}_6\text{H}_4$.

Таблица 15. Свойства однонаправленных углекомпозитов на основе связующих LARC-RP41, LARC-RP40, LARC-RP71, LARC-RP49 [123]

| Состав композита | | $T_c, ^\circ\text{C}$ композита | Прочность при изгибе, МПа | | Модуль упругости при изгибе, ГПа | | Прочность при межслойном сдвиге, МПа | |
|------------------|-------------|---------------------------------|---------------------------|-----------|----------------------------------|----------|--------------------------------------|----------|
| связующее | волокно | | 25°C | 316°C | 25°C | 316°C | 25°C | 316°C |
| LARC-RP40 | Celion 6000 | 369 | 1840 | 1199 | 152.3 | 139.2 | 97.8 | 47.5 |
| LARC-RP41 | Celion 6000 | 315 | 1585 | 218 | 148 | 136 | 81.3 | 50.3 |
| LARC-RP49 | AS-4 | 312 | 1751 | 579 | 112 | 106 | 50 | 33 |
| LARC-RP71 | AS-4 | 256, 305 | 1330 | 317 | 84 | 25 | 46 | 22 |
| PMR-15 | Gelion 6000 | 342 | 1846 | 1096 | 114.4 | 90.3 | 110.3 | 55.1 |
| LARC-TPI | AS-4 | 253 | 972 | 108 [124] | 66 | 19 [124] | 64 | 15 [124] |
| Thermid LR-600 | AS-4 | 323 | 1740 [124] | 875 [124] | 123 [3] | 99 [124] | 66 | 31 |

Таблица 16. Механические свойства углепластиков на основе связующих БМИ-1/ПЭИ, БМИ-2/ПЭИ и углеродной ленты ЭЛУР П-01 [75]

| T, °C | Прочность при изгибе, МПа | | | | | | | |
|-------|--------------------------------------|------|------|-----|-----|--------------------------------------|------|--|
| | количество БМИ-1 в связующем, мас. % | | | | | количество БМИ-2 в связующем, мас. % | | |
| | 100 | 80 | 42 | 15 | 0 | 100 | 80 | |
| 20 | 1180 | 1120 | 1160 | 970 | 880 | 1320 | 1190 | |
| 100 | — | — | — | 840 | 670 | 1280 | 1210 | |
| 150 | 1450 | 1220 | 870 | 930 | 760 | 1340 | 990 | |
| 200 | 1410 | 1090 | 890 | 710 | 500 | 1140 | 920 | |
| 250 | 1350 | 1000 | 580 | 90 | 100 | 260 | 180 | |
| 300 | 760 | 500 | 170 | — | — | 110 | 70 | |
| 350 | 550 | 380 | — | — | — | — | — | |

и аэрокосмического применения. Сопоставление свойств углепластиков при повышенной температуре с химической структурой термопластичной фазы полу-ВПС показывает, что механические свойства углепластика выше при использовании в качестве термопластичной фазы NR-150B2 по сравнению с LARC-TPI. Такое поведение предполагает, что NR-150B2 действует как наполнитель, а LARC-TPI проявляет себя как пластификатор при повышенных температурах.

Исследование методом РЭМ разрушения углепластиков на основе немодифицированных связующих PMR-15 и Ternid 600 показало разрыв по границе волокно–связующее (рис. 2а, 2б). При использовании связующих LARC-RP40 и LARC-RP49, модифицированных термопластом NR-150B2, разрушение углепластика происходит не только по границе волокно–матрица, но и в матрице (рис. 2в, 2г). В случае модификации смол PMR-15 и Ternid-600 с использованием LARC-TPI (связующие LARC-RP41 и LARC-RP71) разрушение КМ наблюдается преимущественно внутри матрицы, а не на границе волокно–матрица (рис. 2д, 2е). При этом, вероятно, разрыв матрицы происходит на границе между двумя полимерными компонентами из-за неодинаковой их адгезии. Таким образом, в дополнение к взаимодействию на границе волокно–полимерная матрица в КМ на основе полу-ВПС появляется новая промежуточная граница между полимерными компонентами.

Изучение углепластиков на основе полу-ВПС БМИ–ПЭИ (Comprimide 796 / Comprimide TM-123 + + Ultem 1000) и углеродного волокна Т-300/3000 [127] показало, что введение до 30% ПЭИ незначи-

тельно сказывается на увеличении трещиностойкости углепластика (G_{IC} возрастает с 355 до 406 Дж/м²), а прочность на изгиб и модуль при 177°C изменяются соответственно с 824 до 697 МПа и с 61.5 до 58.3 ГПа. Дальнейшее введение ПЭИ в состав полу-ВПС приводит к повышению G_{IC} и снижению прочностных характеристик при 177°C.

Использованные для получения полу-ВПС композиции на основе БМИ-1–ПЭИ и БМИ-2–ПЭИ в процессе отверждения образуют низковязкие расплавы (с вязкостью расплава 10²–10³ Па с при 250°C) и удобны в качестве связующих для углепластиков [75]. Низкая начальная вязкость расплава неотверженных композиций способствует улучшению пропитываемости углеродных волокон при формировании композита, повышению их объемного содержания в композите и соответственно улучшению его прочностных свойств. Объемное содержание волокон (углеродная лента ЭЛУР П-01) изменяется от 50% в углепластиках на основе ПЭИ связующих до 60% в композитах на основе связующих БМИ-1 и БМИ-2–ПЭИ.

Изучение прочностных свойств углепластиков показало (табл. 16), что с увеличением содержания БМИ в связующем прочность при изгибе при 20°C возрастает по сравнению с композитом на основе чистого ПЭИ. При 250°C для композита на основе ПЭИ происходит полная потеря прочности. Композит на основе полу-ВПС БМИ-1–ПЭИ при соотношении компонентов 80 : 20 при 250°C обладает более высокими прочностными свойствами, чем на основе ПЭИ при 20°C, а при 300°C сохраняет еще удовлетворительные свойства (500 МПа). Проч-

ность при изгибе композита на основе БМИ-2–ПЭИ при 20°C сравнима с таковой для БМИ-1–ПЭИ, однако температурный диапазон прочности первого понижается.

На диаграммах зависимости модуля упругости G' и модуля потерь G'' от температуры (рис. 3а) не наблюдается заметного сдвига пика модуля потерь G'' при введении БМИ-2 в матрицу ПЭИ. При использовании добавок БМИ-1 существенно увеличивается теплостойкость композита (рис. 3б). При этом в случае композита на основе связующего БМИ-1–ПЭИ зависимость модуля механических потерь G'' от температуры (для композиции, содержащей 80% БМИ-1) носит бимодальный характер, тогда как для системы БМИ-2–ПЭИ эта зависимость унимодальна.

Проведенная сравнительная оценка хрупкости композита на основе связующего БМИ-1–ПЭИ со структурой полу-ВПС показала, что величина G_{1C} для ПЭИ составляет около 1000 Дж/м², для БМИ-1 – 60 Дж/м². Для композита на основе связующего, содержащего в своем составе от 30 до 70% БМИ-1, величина G_{1C} изменяется от 400 до 200 Дж/м². Таким образом, несмотря на более высокие показатели по прочностным и теплостойким характеристикам, композиты на основе “чистого” БМИ-1 значительно уступают по показателям трещиностойкости композитам на основе связующего БМИ-1–ПЭИ со структурой полу-ВПС. Оптимальным для исходной композиции является соотношение 70% БМИ-1 и 30% ПЭИ. Углепластик на основе этой композиции сохраняет теплостойкость на уровне 300°C при значении параметра $G_{1C} = 200$ Дж/м². Композит на основе “чистого” БМИ-2, который моделирует элементарное звено ПЭИ, демонстрирует повышение параметра G_{1C} в 6 раз по сравнению с БМИ-1. В композитах на основе связующих БМИ-2–ПЭИ со структурой полу-ВПС в исследованном интервале состава исходных композиций величина G_{1C} колеблется от 400 до 800 Дж/м², что существенно выше, чем для системы БМИ-1–ПЭИ. Обращает на себя внимание то, что зависимость G_{1C} углепластика от состава исходных композиций БМИ-2–ПЭИ, когда не наблюдается четкого фазового разделения, носит линейный характер (рис. 4), тогда как для системы БМИ-1–ПЭИ эта зависимость не соответствует правилу аддитивности, по-видимому, в связи с двухфазной структурой связующего.

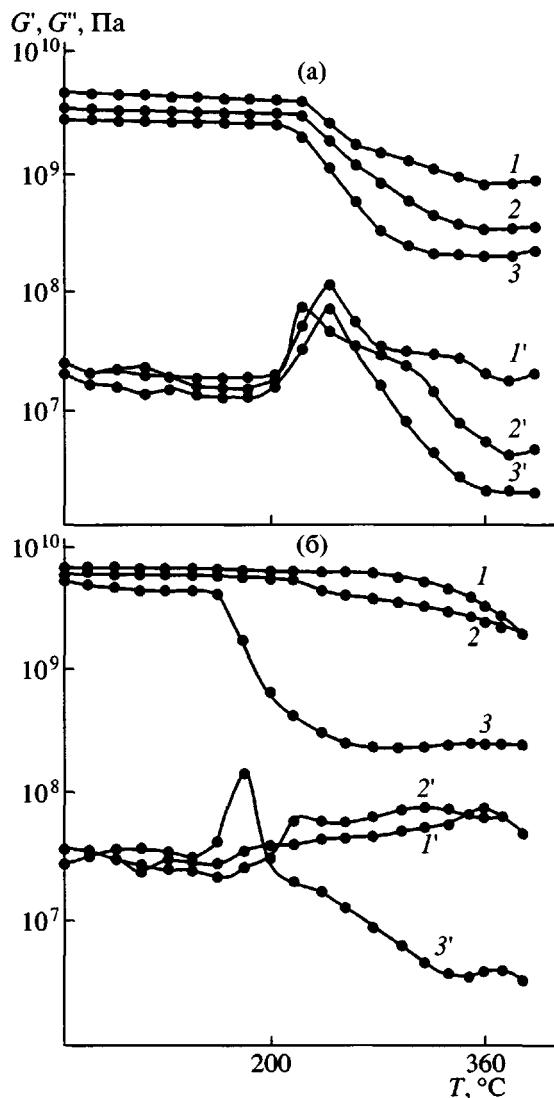


Рис. 3. Температурная зависимость модуля упругости G' (1–3) и модуля потерь G'' (1'–3') для углепластиков на основе полу-ВПС БМИ-2/ПЭИ (а) и БМИ-1/ПЭИ (б). Состав полу-ВПС: а – 100 : 0 (1, 1'), 80 : 20 (2, 2'), 42 : 58 (3, 3'); б – 100 : 0 (1, 1'), 80 : 20 (2, 2'), 0 : 100 (3, 3') [75].

Синтезированные гомофазные полимерные системы ИПО–полиамидокислота (ПАК) со структурой полу-ВПС при использовании смесей ИПО и полиамидокислот, максимально близких по химическому строению к структуре ИПО, были использованы в качестве связующих для получения углепластиков на основе углеродной ленты ЭЛУР [131]. Данные табл. 14 свидетельствуют о высокой теплостойкости ($T_c = 300$ –330°C) и вязкости разрушения $G_{1C} = 300$ –335 Дж/м² полученных КМ на основе полу-ВПС ИПО–ПАК.

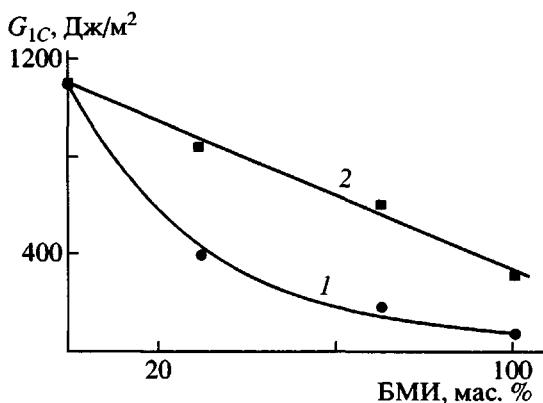


Рис. 4. Зависимость межслойной вязкости разрушения G_{1C} углепластиков от количества БМИ в связующих БМИ-1/ПЭИ (1) и БМИ-2/ПЭИ (2) [75].

К настоящему времени осуществлен синтез и охарактеризованы свойства большого числа полиимидных связующих со структурой полу-ВПС, что привело к большим успехам на пути создания современных термостойких КМ. Однако фазовое разделение и температурно-временная фазовая нестабильность полу-ВПС остается главным препятствием для их широкого использования в качестве матричных смол.

ПЛАВКИЕ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИИМИДЫ В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Полиимиды исторически относят к классу аморфных высокотермостойких полимеров. Обладая типично высокорегулярной структурой, многие из них (за исключением сшитых или имеющих объемные боковые группы) могут быть заクリсталлизованы при приложении температурно-силового поля [1]. Исследование процессов термической и химической имидизации и разработка новых мономеров (диангидридов и диаминов), содержащих *мета*-замещенные фенильные ядра, связанные различными шарнирными группами, дифенильные или алифатические фрагменты, привели к синтезу большой группы ПИ, обладающих кристалличностью в нативном состоянии и получивших название “частично кристаллических полиимидов” [3, 11, 134–136, 139–142, 145, 146, 149–157].

Особая привлекательность частично кристаллических ПИ заключается в их превосходной термической и термоокислительной стабильности, высоких механических и адгезионных характеристиках, стойкости к растворителям, а также способности к переработке из расплава [3, 136, 145, 146, 149–157].

В последние годы разработаны новые частично кристаллические ПИ, используемые в качестве адгезивов и(или) связующих для композиционных материалов, отличительной чертой которых является способность кристаллизоваться из расплава, т.е. сохранять кристаллическое состояние после плавления связующего [19, 150, 151, 154–158, 165, 167].

Синтез, свойства и морфологические особенности плавких частично кристаллических полиимидов

Примерами получения плавких частично кристаллических ПИ является синтез полиимидов LARC-TPI (на основе диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонетракарбоновой кислоты и 3,3'-диаминобензофенона) и PISO₂ (на основе того же диангидрида и 3,3'-диаминодифенилсульфона), считавшихся ранее аморфными термопластами. Химическое строение полиимидов LARC-TPI и PISO₂ приведено в разделе “Полиимидные связующие на основе линейных полностью ароматических термопластичных полиимидов”.

В отличие от условий получения аморфного ПИ с применением термической имидизации [3] синтез частично кристаллического LARC-TPI осуществляли в условиях химической имидизации. Было обнаружено, что при циклодегидратации полиамидокислоты в диглиме в присутствии триэтиламина и уксусного ангидрида образуется кристаллический порошок LARC-TPI [3, 11, 134] низкой ММ ($[\eta] = 0.23$ дL/г, 0,5%-ный раствор в *m*-крезоле при 35°C) с температурой плавления кристаллической фазы $T_{\text{пл}} = 272^{\circ}\text{C}$. Кристалличность полученного порошка LARC-TPI была подтверждена широкоугловой рентгеновской дифракцией. В процессе прогревания в течение 1 ч при 320°C ММ низкомолекулярного частично кристаллического полимера увеличивалась ($[\eta] = 0.38$ дL/г) и он трансформировался в другую кристаллическую форму (отличающуюся от первоначального порошка, согласно данным широкоугловой рент-

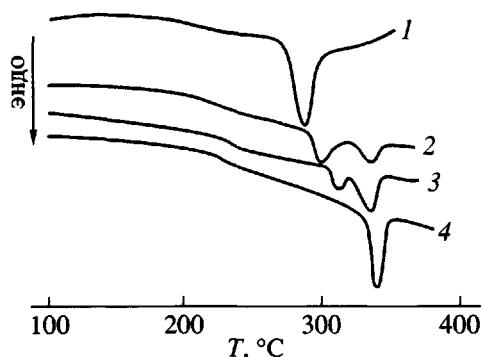


Рис. 5. Термограммы ДСК химически имидизованных образцов ПИ БЗФ-3,3'-БЗФ: 1 – исходный и 2–4 – дополнительно прогретые по режиму 250°C/40 мин (2), 300°C/10 мин (3) и 300°C/60 мин (4) [136].

геновской дифракции) с $T_c = 246$ и $T_{пл} = 350^\circ\text{C}$. Эффективная вязкость расплава частично кристаллического порошка ($T_c = 272^\circ\text{C}$) была сравнительно низкой (10^3 Па с при 320°C и скорости сдвига 0.1 с^{-1}).

Исследование структурной организации LARC-TPI (другое обозначение БЗФ-3,3'-БЗФ) при химической имидизации в амидных растворителях было проведено в работах [135, 136]. Было установлено [137, 138], что амидные растворители способствуют образованию в растворе анизотропных ассоциатов с высокой степенью упорядоченности, которые являются зародышами будущих кристаллических образований. Использование DMAA, как и в работах [11, 134], приводило к образованию частично кристаллического ПИ БЗФ-3,3'-БЗФ, но с несколько более высокой температурой плавления $T_{пл} = 295^\circ\text{C}$ (рис. 5, кривая 1). По

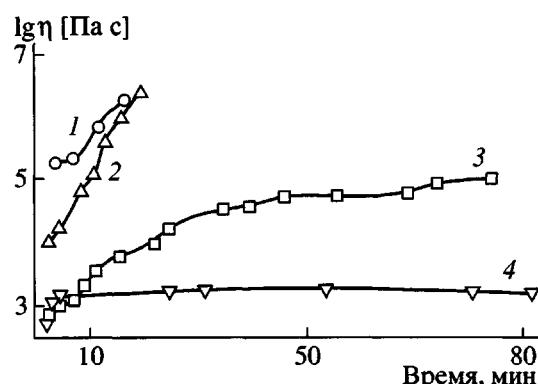
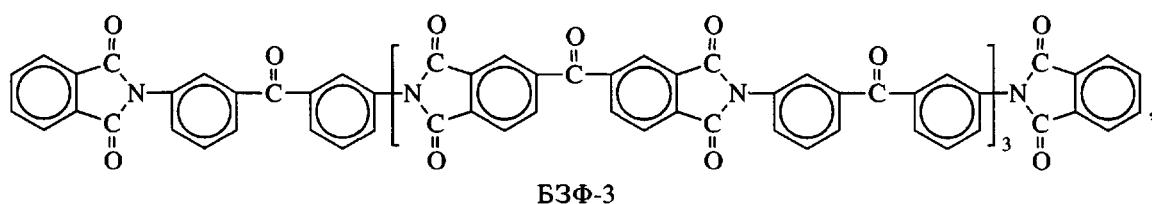


Рис. 6. Зависимость вязкости $\lg \eta$ расплава олигоимида БЗФ-3 от времени при 280 (1), 290 (2), 300 (3) и 330°C (4) [136].

мере нагревания вплоть до 300°C на кривых ДСК (рис. 5, кривые 2–4) отчетливо видно постепенное исчезновение пика плавления $T_{пл1}$ и появление пика $T_{пл2}$ вблизи 340°C . По данным РСА, различия в полученных дифрактограммах БЗФ-3,3'-БЗФ [136] для исходного образца и образца, прогретого при 300°C , свидетельствуют о переходе этого ПИ по мере нагревания из одной структурной модификации в другую. Таким образом, метод химической имидизации в DMAA приводит к получению частично кристаллического полииамида БЗФ-3,3'-БЗФ, который может существовать в двух кристаллических модификациях с $T_{пл} = 270\text{--}295$ и $330\text{--}350^\circ\text{C}$. Выше 350°C полимер переходит в полностью изотропное состояние. На примере специально синтезированного олигоимида БЗФ-3 ($T_{пл1} = 272\text{--}276^\circ\text{C}$, $T_{пл2} = 324^\circ\text{C}$), моделирующего строение полииамида БЗФ-3,3'-БЗФ [6]



БЗФ-3

было показано, что наблюдаемое при температуре, близкой к $T_{пл1}$, резкое увеличение вязкости расплава олигоимида до $\sim 10^6$ Па с (рис. 6, кривые 1, 2) обусловлено структурным переходом из низкоплавкой кристаллической модификации в высокоплавкую (табл. 17, образец 2). Подобный

структурный переход в этой температурной области претерпевает и частично кристаллический полииамид БЗФ-3,3'-БЗФ. В области температур между $T_{пл1}$ и $T_{пл2}$ возможен переход расплава олигоимида БЗФ-3 в мезоморфное состояние (табл. 17, образец 3); при этом наблюдается медленное по-

Таблица 17. Межплоскостные расстояния d для образцов олигоимида БЗФ-3 при различной термообработке (данные PCA) [136]

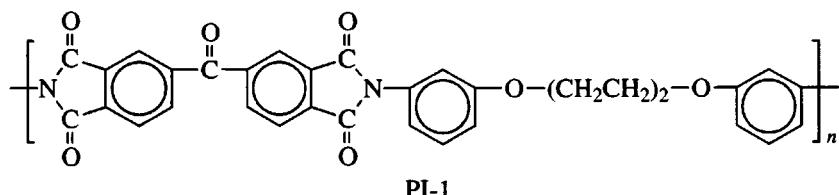
| Образец, № | Обработка | d , Å | | | | | | | | | | Модификация |
|------------|-----------------------------------|---------|------|------|------|------|-------------|------|--------------|------|------|---------------|
| 1 | Исходный | | | | 5.20 | 4.70 | 4.40 | | 3.90 | | 3.30 | Низкоплавкая |
| 2 | 290°C/60 мин | 10.1 | 6.50 | 5.69 | 5.19 | 4.95 | 4.59...3.96 | | 3.79 | 3.58 | 3.31 | Высокоплавкая |
| 3 | 300°C/60 мин | | | | | 4.69 | 3.93 | | на фоне гало | | | Мезофаза |
| 4 | Отжиг образца 3 при 290°C/120 мин | 10.3 | 6.59 | 5.69 | 5.23 | 4.98 | 4.62 | 3.99 | | | | Высокоплавкая |

вышение вязкости расплава до $\sim 10^5$ Па с (рис. 6, кривая 3). Отжиг мезофазы при 290°C в течение 2 ч переводит олигоимид из мезоморфного в полностью кристаллическое состояние с высокоплавкой модификацией (табл. 17, образец 4), для которой вязкость расплава при 330°C составляет $\sim 10^3$ Па с (рис. 6, кривая 4).

Частично кристаллический полиимидсульфон PISO₂ с $T_{пл} = 225°C$ был получен при проведении химической имидизации в диглиме только при добавке амидного растворителя МП, который и инициирует процесс кристаллизации [139]. Появ-

ление кристалличности у PISO₂ способствовало улучшению текучести его расплава, которая оказалась в 5 раз выше, чем у аморфного полимера. Прогревание PISO₂ при 210°C в течение 1.5 ч способствовало повышению $T_{пл}$ до 247°C.

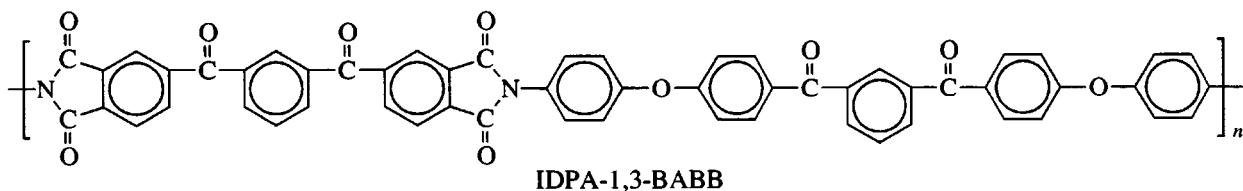
Замена карбонильной группы в LARC-TPI или сульфоновой в PISO₂ на этиленоксидную с целью улучшения перерабатываемости, даже в ущерб термостабильности, привело к синтезу новых частично кристаллических полиимидов [140–142]. Так, частично кристаллический полиимид



с $T_c = 155°C$ и $T_{пл} = 236°C$ получали термической имидацией полиамидокислоты в МП при 200°C. Этот ПИ легко перерабатывался компрессионным прессованием при 260°C и давлении 6.9 МПа и имел при 25°C величину $G_{1C} = 3200$ Дж/м² [142].

Идея введения фрагментов частично кристаллического полиэфиркетона (ПЭЭК) или по-

лиэфиркетонкетона (ПЭКК) в полиимидную цепь для получения частично кристаллических полиимидов была реализована в работах [11, 145, 146]. На основе 4,4'-изофтaloидифталевого ангидрида (IDPA) [143] и многоядерного диамина 1,3-бис-(4-аминофенокси-4'-бензоил)бензола (1,3-BABB) [144] был синтезирован частично кристаллический ПИ [145, 146]



Синтез ПИ (IDPA-1,3-BABB) осуществляли двустадийным методом с получением на первой стадии растворов ПАК в DMAA или ТГФ, из растворов ПАК отливали на стеклянных подложках пленки, которые затем термически имидизовали. Проведенное исследование кристаллизации ПИ (IDPA-1,3-BABB) методами ДСК и широкоуглового рентгеновского рассеяния показало, что частично кристаллический полиимид образовывался только в случае имидизации ПАК, синтезированной при использовании в качестве растворителя DMAA (рис. 7 и 8). При этом детальное исследование методом ДСК термической имидизации (рис. 8) позволило авторам [145] проследить сложную картину процессов, связанных с удалением DMAA и кристаллизацией, происходящими в образце ПАК при постепенном повышении температуры. Пики температурных переходов на кривой ДСК для образца пленки (рис. 8, кривая 1), частично имидизованной ПАК в течение 1 ч при 100°C, были отнесены [145] следующим образом: наблюдаемый при 169°C эндотермический эффект, вероятно, соответствует T_c исходной частично имидизованной ПАК, химически связанной с DMAA, и началу имидизации; 180°C (экзотермический эффект) – кристаллизация частично имидизованного полимера, химически связанного с DMAA; 286°C (эндотермический эффект) – плавление образовавшейся кристаллической фазы; 315°C (экзотермический эффект) – кристаллизация, образование новой кристаллической фазы; 348°C (эндотермический эффект) – плавление новой кристаллической фазы. На кривой ДСК для образца пленки, прогретой до 125°C (рис. 8, кривая 2), пики в области 169–189°C исчезают, вероятно, в связи с удалением растворителя, а T_c полиимида при 216°C проявляется четко после прогревания пленки при 287°C (рис. 8, кривые 3–5). Степень кристалличности образцов пленок ПАК в ходе имидизации возрастила от 5.5% (при 125°C) до 25 ± 3.5% при прогревании до 275°C. Обращает на себя внимание то, что с повышением температуры и степени имидизации кристалличность образца изменялась нелинейно.

Исследование методом ДСК имидизации на ранних стадиях привело авторов [145] к заключению, что наблюдаемый эндотермический эффект при 169°C, по-видимому, связан с распадом комплекса ПАК–DMAA, как об этом упоминалось в работах [147, 148]. Имидизация пленки ПАК после удаления из нее растворителя путем экстрак-

ции метиленхлоридом давала в результате аморфный полиимид (рис. 9). Процесс имидизации ПАК, синтезированной в ТГФ, также приводил к образованию аморфного полиимида. При имидизации пленки ПАК, приготовленной из раствора, содержащего наряду с ТГФ еще и DMAA, образовывался частично кристаллический полиимид. Эти исследования явились одними из первых, где было высказано предположение о том,

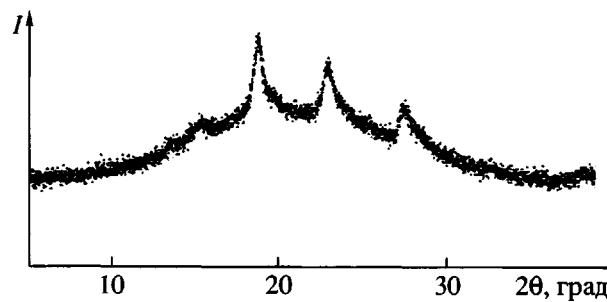


Рис. 7. Дифрактограмма пленки ПИ IDPA-1,3-BABB, прогретой до 300°C на воздухе [145].

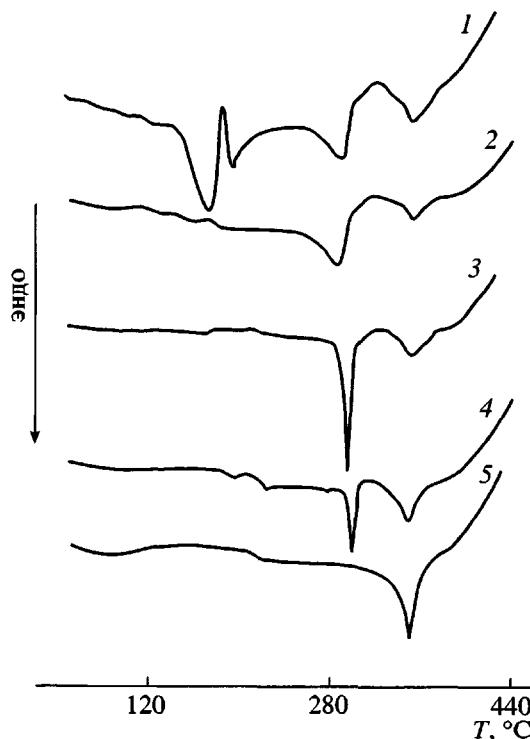


Рис. 8. Термограммы ДСК пленки ПИ IDPA-1,3-BABB в ходе имидизации [145] при ступенчатой термообработке: 1 – 100°C – 1 ч, 2 – 125°C – 1 ч, 3 – 100°C – 1 ч и 275°C – 1 ч, 4 – 100°C – 1 ч и 287°C – 1 ч, 5 – 100°C – 1 ч и 300°C – 1 ч.

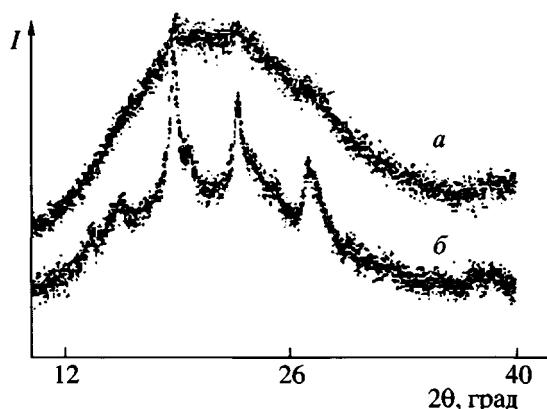


Рис. 9. Дифрактограммы образцов полииамида IDPA-1,3-BABB, полученных имидизацией пленок ПАК: *a* – экстрагированная, *b* – не экстрагированная метиленхлоридом [145].

что DMAA (и(или) другие амидные растворители) инициирует процесс кристаллизации в полииамидах.

Данные ДСК, полученные на образцах частично имидизованной пленки ПИ (IDPA-1,3-BABB) (рис. 8, кривая *I*), показали, что в процессе термической имидизации в полимере наблюдаются два экзотермических перехода, связанных с кристаллизацией в области 175–190 и 290–340°C, и две эндотермы плавления при 285 и 350°C.

Это свидетельствует о присутствии в полимере двух кристаллических фаз. Проведенное в работе [146] исследование методом РЭМ показало присутствие в полимере четырех морфологических типов: эллипсоидной, иглоподобной, а также ку-

бической и сферической. По мнению авторов, первые две относятся соответственно к первой и второй кристаллической фазе [146]. Авторам удалось приготовить образцы пленок, содержащих наряду с аморфной преимущественно первую или вторую кристаллическую фазу. Механические свойства аморфной пленки ПИ (IDPA-1,3-BABB) и образцов пленок, содержащих указанные типы кристаллических структур, представлены в табл. 18. Как видно, наличие кристалличности приводит к значительному возрастанию модуля упругости и понижению удлинения при разрыве по сравнению с аморфным полимером. Более высокий уровень прочностных свойств оказался у пленки, содержащей вторую (высокоплавкую) кристаллическую фазу. Однако нагревание частично кристаллических пленок ПИ (IDPA-1,3-BABB) выше температуры плавления (до 400°C) приводило к их полной аморфизации.

Общим для рассмотренных выше полимеров является то, что попытки восстановить их кристалличность после плавления оказались безуспешными. Примером других синтезированных и подробно исследованных кристаллизующихся ПИ, которые аморфизовывались после плавления или имели очень слабую способность к восстановлению кристалличности, являются полииамиды TPEQ-BPDA ($T_c = 259^\circ\text{C}$, $T_{ml} = 471^\circ\text{C}$) и TPEQ-ODPA ($T_c = 328^\circ\text{C}$, $T_{ml} = 420^\circ\text{C}$) на основе 1,4-бис-(4'-аминофенокси)бензола (TPEQ) и соответственно диангидридов 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой (BPDA) и 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой (ODPA) кислот [149–151]

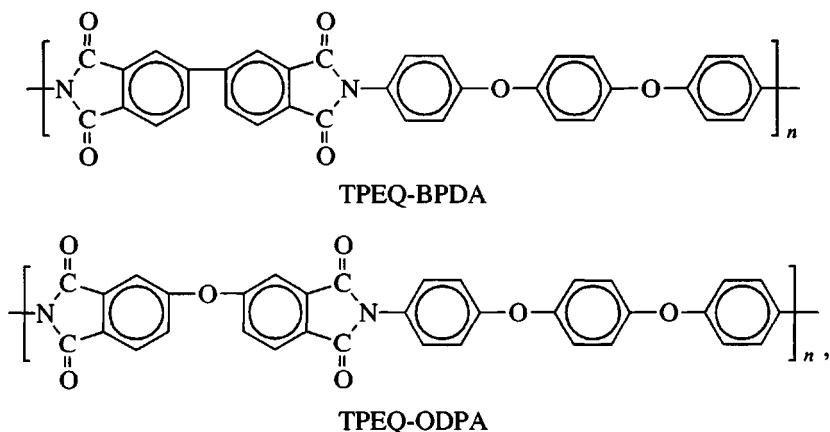
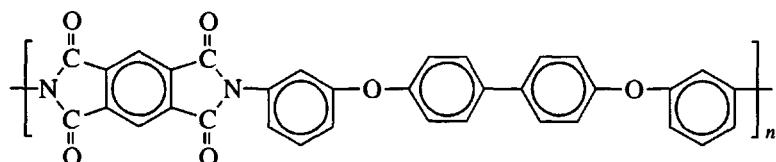


Таблица 18. Механические свойства пленок ПИ (IDPA-1,3-BABB), содержащих различные типы кристаллических структур [146]

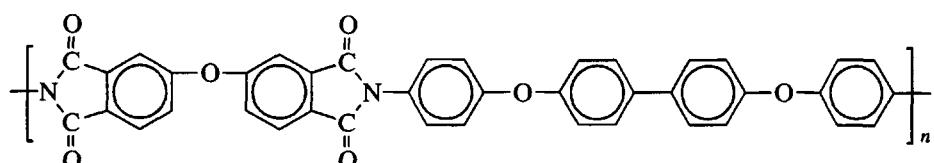
| Образец | Удлинение при разрыве, % | Прочность при разрыве, МПа | Модуль упругости, ГПа |
|---|--------------------------|----------------------------|-----------------------|
| Пленка, содержащая только первую кристаллическую фазу | 1.7 | 93.2 | 6.10 |
| Пленка, содержащая первую и вторую кристаллические фазы | 4.1 | 147.7 | 4.95 |
| Пленка, содержащая только вторую кристаллическую фазу | 5.1 | 168.4 | 5.30 |
| Аморфная пленка | 7.6 | 107.6 | 3.75 |

а также полиимид new TPI ($T_c = 250^\circ\text{C}$, $T_{пл} = 388^\circ\text{C}$) [151]

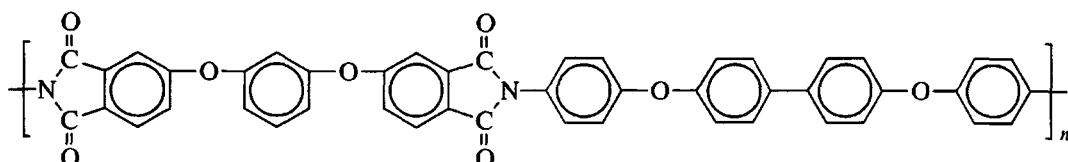


В работе [152] рассмотрены свойства частично кристаллических полиимидов на основе 4,4'-бис-

(аминофенокси)дифенила, синтезированных в условиях двустадийного метода синтеза



ПИ-I ($T_c = 245^\circ\text{C}$, $T_{пл} = 380\text{--}412^\circ\text{C}$)

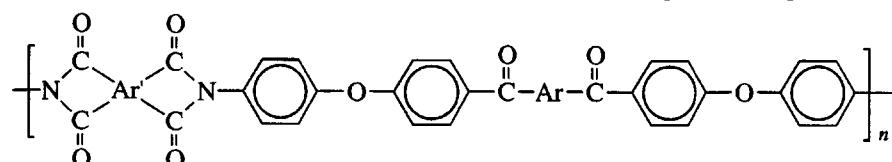


ПИ-II ($T_c = 198^\circ\text{C}$, $T_{пл} = 310\text{--}328^\circ\text{C}$)

Наличие кристалличности было отмечено и у некоторых полиимидов на основе фторированных мономеров [153]. Так, из пиromеллитового

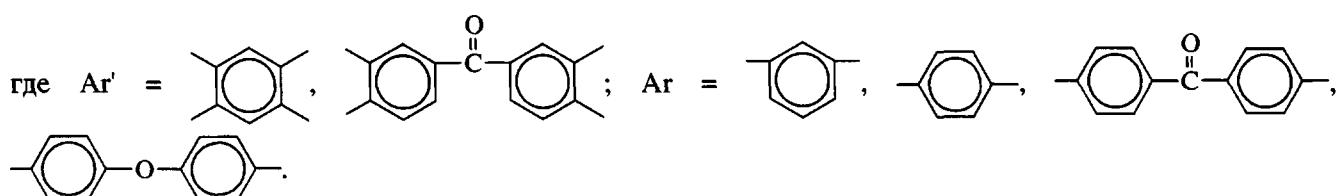
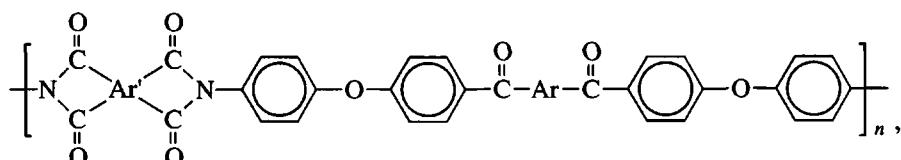
диангидрида и диамина 1,4-бис-(4'-аминофенокси)дифенилгексафтпропана был синтезирован полиимид, имеющий $T_c = 306^\circ\text{C}$ и $T_{пл} = 472^\circ\text{C}$.

Таблица 19. Частично кристаллические полиимиды, содержащие карбонильные и эфирные шарнирные группы [11]



| Полимер | Ar' | Ar | [η] (дл/г) ПАК | ПИ | |
|-----------------|-----|----|----------------|---------------------|----------------------|
| | | | | T _c , °C | T _{пл} , °C |
| PMDA/1,3-BABB | | | 1.3 | 247 | 442 |
| BTDA/1,3-BABB | | | 0.81 | 222 | 350 |
| BTDA/1,4-BABB | | | 0.62 | 233 | 427 |
| BTDA/4,4'-BABBP | | | 0.57 | 233 | 422 |
| BTDA/4,4'-BABDE | | | 0.52 | 215 | 418 |

Большая группа частично кристаллических полиимидов получена на основе диаминов, содержащих карбонильные и эфирные группы [11]



Величины T_c и T_{пл} синтезированных полиимидов представлены в табл. 19. На кривой ДСК (рис. 10) образца пленки BTDA/1,3-BABB, прогретой в течение 1 ч при 300°C, наблюдается T_c и четкая эндотерма плавления у 350°C. Прогревание пленки

выше температуры плавления (до 375°C) сопровождается практически исчезновением эндотермы плавления при втором и третьем сканировании. Однако было замечено, что прогревание образца пленки при 300°C в течение 45 мин

приводит к появлению довольно интенсивной эндотермы плавления при 354°C, т.е. дополнительное прогревание (отжиг) вызывает у полииамида BTDA/1,3-BABB способность кристаллизоваться после его плавления. Пленочные образцы синтезированных частично кристаллических полииамидов BTDA/1,3-BABB, различающихся ММ (с величиной $[\eta]_{PAK} = 0.81$ и 1.16 дл/г), при комнатной температуре имели соответственно прочность на разрыв 133 и 151 МПа, модуль упругости 3.5 и 4.3 ГПа, относительное удлинение при разрыве 6.5 и 8.3%. Впоследствии полииамид BTDA/1,3-BABB получил название LARC-CPI.

Полииамиды с концевыми фталоимидными группами (TRER-BTDA-PA-1 и TRER-BPDA-PA-2), способные к рекристаллизации после плавления, были синтезированы на основе диамина 1,3-бис-(4'-аминофенокси)бензола (TPER) и диангидридов

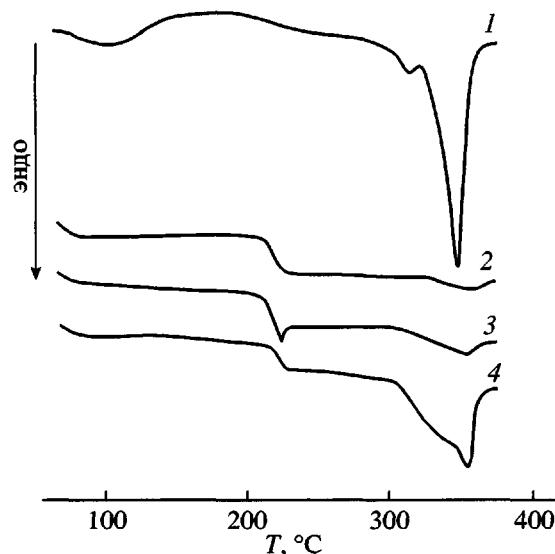
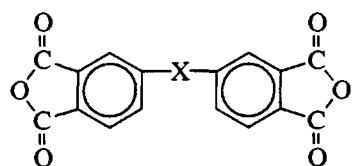
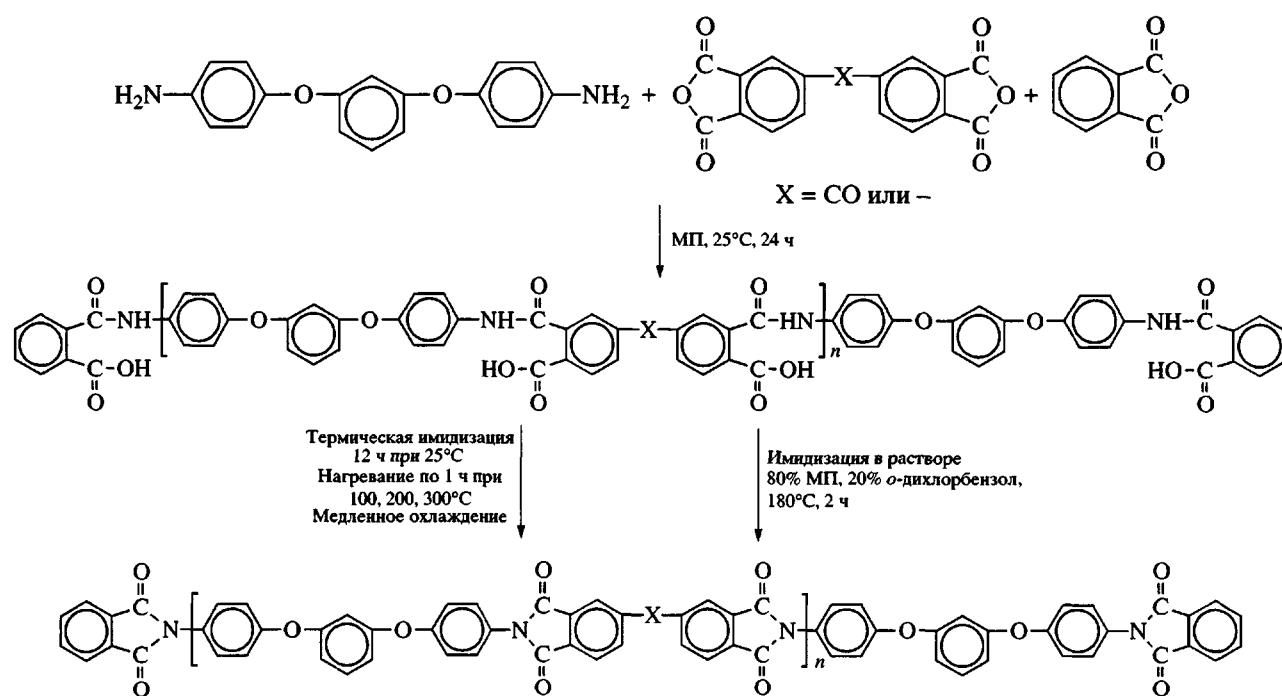


Рис. 10. Термограммы ДСК пленки полииамида BTDA-1,3-BABB [144]: 1 – пленка прогрета 1 ч при 300°C; 2, 3 – прогревание при 375°C (2 – второе сканирование, 3 – третье сканирование); 4 – отжиг при 300°C 45 мин.



(BTDA – при X = CO и BPDA при X = –) при использовании фталевого ангидрида (PA) для ограничения молекулярной массы [150, 151, 154, 155]. Схема синтеза представлена ниже:



Частично кристаллический плавкий полииамид TPER-BTDA-PA-1 с $T_g = 210^\circ\text{C}$ имеет две эндотермы плавления: $T_{m1} = 353^\circ\text{C}$ и $T_{m2} = 416^\circ\text{C}$, легко

кристаллизуется из расплава и обладает повышенной способностью к рекристаллизации [150]. Наличие двух эндотерм плавления обусловлено

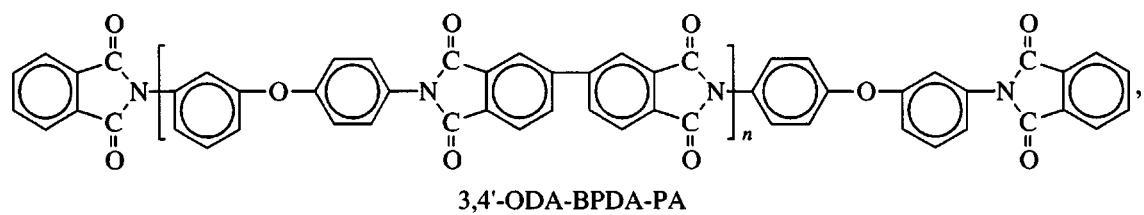
различием в структурах образующейся кристаллической ячейки. При этом низкоплавкие кристаллы формируются при температуре ниже 350°C. При температуре выше 345°C образуются только кристаллы с $T_{пл} = 410°C$. Это позволяет проводить переработку материала при формировании низкоплавкой кристаллической фазы и затем отжигом при более высокой температуре повышать его теплостойкость, формируя вторую, более высокоплавкую кристаллическую фазу.

Исследование кристаллизации и термостабильности частично кристаллического плавкого полииамида TPER-BPDA-PA-2 ($T_c = 210°C$, $T_{пл} = 395°C$) показало его высокую способность к кристаллизации как в изотермическом режиме, так и при охлаждении расплава. Однако чем дольше вы-

держка и выше температура расплава, тем медленнее происходит кристаллизация в изотермическом режиме.

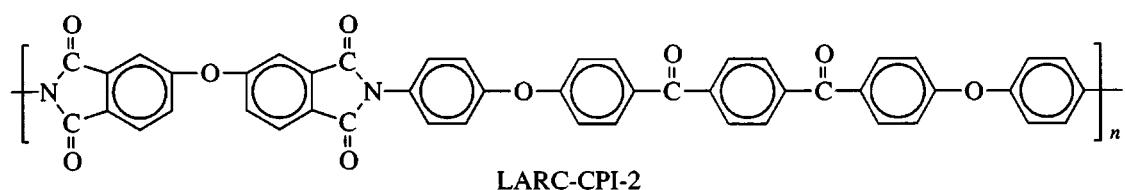
Проведенное реологическое исследование расплава полииамида TPER-BPDA-PA-2 в области 410–450°C зафиксировало наличие химических изменений при 420°C, связанное с увеличением молекулярной массы, и возрастание вязкости расплава более чем в 1.65 раза, при выдержке в течение 30 мин при 420°C [151]. Такая нестабильность расплава делает проблематичным переработку этого полимера методами экструзии.

Замена диамина TPER на 3,4'-оксидианилин (3,4'-ODA) привела к синтезу частично кристаллического плавкого ПИ с $T_c = 210°C$ и $T_{пл} = 395°C$ [155]



который продемонстрировал, по сравнению с TPER-BPDA-PA-2, великолепную термическую стабильность расплава при 425°C во времени (рис. 11).

Хорошую кристаллизуемость из расплава показали образцы низкомолекулярного частично кристаллического полииамида LARC-CPI-2 $M_n = (7.2-30) \times 10^3$ ($T_c = 217°C$, $T_{пл1} = 334°C$ и $T_{пл2} = 364°C$) [156]



В результате структурной модификации диаминов, содержащих оксиалкиленовые звенья, был синтезирован 1,3-бис-(4-аминофенокси)-2,2-

диметилпропан, на основе которого был разработан новый частично кристаллический полииамид PI-2 ($T_c = 230°C$, $T_{пл} = 325°C$) [157]

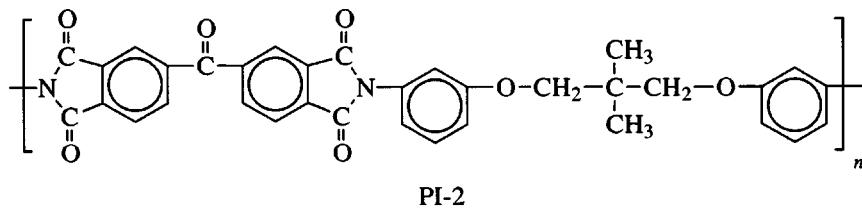
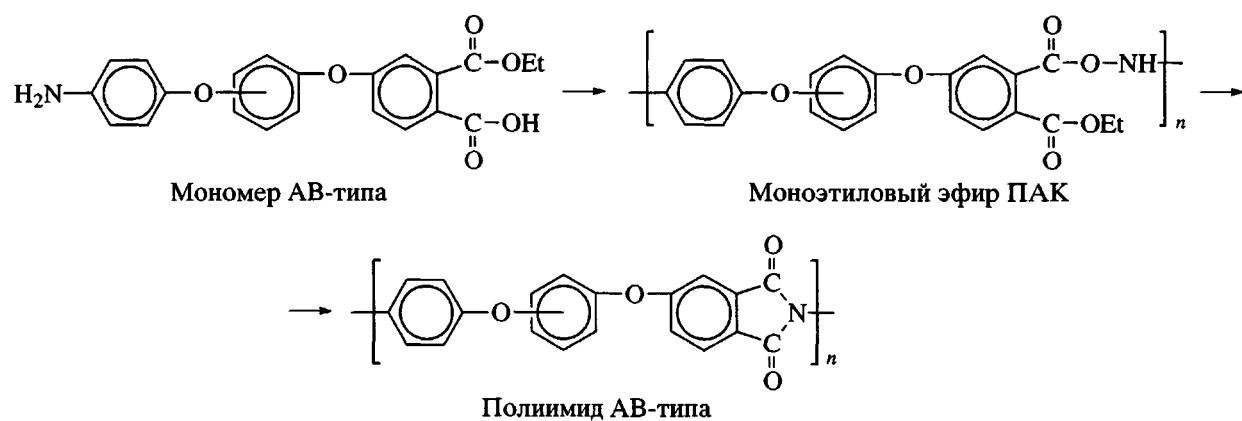


Таблица 20. Термические и механические свойства пленок частично кристаллических полиимидов АВ-типа [159]

| ПИ на основе | T_c , °C | $T_{пл}$, °C | $T_{(5\%)}$, °C (TGA) | Прочность при растяжении, МПа | Удлинение при разрыве, % | Модуль упругости, ГПа |
|-------------------|------------|---------------|------------------------|-------------------------------|--------------------------|-----------------------|
| 1,4-диоксибензола | 216 | 373 | 507 | 195 | 15 | 2.1 |
| 1,3-диоксибензола | 176 | 333.7 | 558 | 231 | 21 | 2.3 |
| | | 337.4 | | | | |
| 1,2-диоксибензола | 181 | 321.8 | 534 | 98 | 8 | 1.9 |
| | | 328.9 | | | | |
| | | 337.2 | | | | |

Просвечивающая электронная микроскопия образцов PI-2 показала беспорядочную укладку кристаллических ламелей и отсутствие суперструктур, например, сферолитов или аксиалитов. Вероятно, такая морфология, по мнению авторов [157, 158], придает материалам высокое значение вязкости разрушения ($G_{1C} = 4280 \text{ Дж}/\text{м}^2$).

Частично кристаллические полиимиды, различающиеся содержанием в основной цепи *пара*-, *мета*- или *ортого*-замещенных фрагментов на основе 1,4-, 1,3- или 1,2-диоксибензола, были синтезированы прямой поликонденсацией мономеров АВ-типа: моно-этилового эфира *пара*-, *мета*- или *о*-(4-аминофенокси)дифенилового эфира 3',4'-дикарбоновой кислоты [159].



Образующийся моноэтиловый эфир ПАК переводили в соответствующий ПИ путем термической или химической имидизации. Синтезированные полиимиды, содержащие фрагменты 1,4-, 1,3- или 1,2-диоксибензола, с $T_c = 178-198$ и $T_{пл} = 308-393^\circ\text{C}$, обладали хорошими механическими свойствами (табл. 20) и имели степень кристалличности ~19–24%.

Перспективность рассматриваемых частично кристаллических ПИ связана с возможностью их переработки из расплава. Однако условия синтеза этих полимеров (термическая и химическая имидизация), предусматривающие использование растворителя, реагентов для ограничения ММ полимера, влияют на структурную организацию термопластичного полиимida и реологическое по-

ведение его расплава. В связи с этим большую важность приобретают исследования свойства текучести расплавов частично кристаллических ПИ.

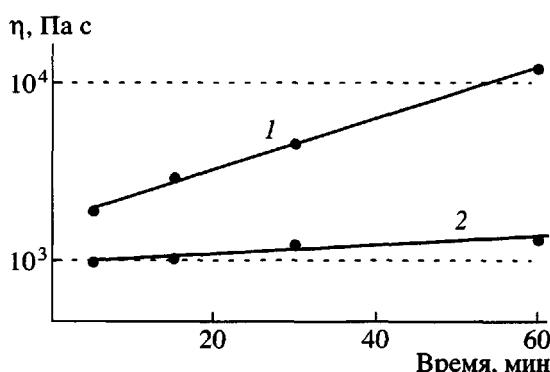
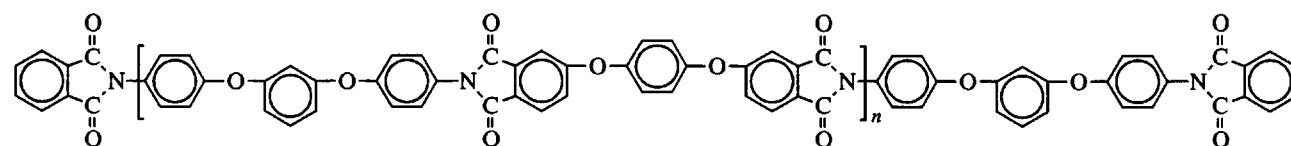


Рис. 11. Изменение вязкости расплава полиимидов TPER-BPDA-PA-2 (1) и 3,4'-ODA-BPDA-PA (2) во времени при 425°C [155].

Таблица 21. Зависимость величины теплоты плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ от времени прогревания (закаливания) при 280°C образцов ПЭИ ($n = 40$), содержащих 4%-ную добавку олигоимидов [166]



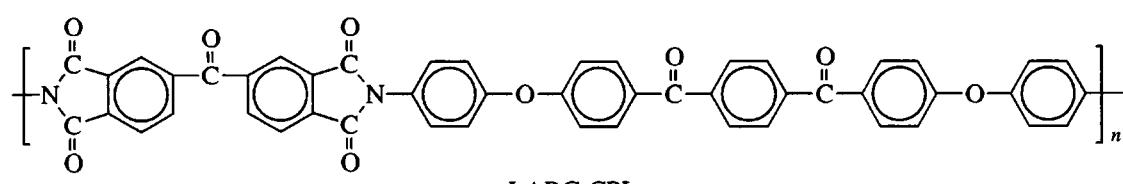
| n в олигоимиде | T_c , °C | Теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}}$, (Дж/г) при 280°C и времени прогревания (закаливания), мин | | | | | |
|---------------------|------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 3 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| 0 | 193 | — | 0.42 | 5.60 | 14.38 | — | 17.31 |
| 1 | 197 | 0.16 | 5.03 | 10.07 | 17.75 | — | 18.37 |
| 2 | 200 | 1.87 | 11.14 | 15.28 | 16.98 | — | 17.31 |
| 4 | 201 | — | 7.96 | 18.13 | 17.72 | 18.50 | 18.75 |
| 9 | 203 | — | 6.96 | 2.93 | 7.78 | 13.64 | 20.27 |
| 40 (ПЭИ) | 201 | — | — | 1.46 | 6.71 | 12.80 | 18.67 |

Допирование частично кристаллических полиимидов низкомолекулярными бисимидами

Рассмотренные выше примеры частично кристаллических ПИ показали, что только некоторые из них способны к кристаллизации после плавления. На процесс кристаллизации большое значение оказывают температура расплава и время выдержки полимера в расплаве, от которых зависит число зародышей кристаллизации, остающихся в материале [160–163]. Способность к кристаллизации отчетливо проявляется при понижении ММ полимера [146, 147, 150–152, 164, 165]. Одним из способов повышения способности частично кристаллического ПИ снова кристаллизоваться после плавления является допирование низкомолекулярными бисимидами [164–166]. Этот прием Takekoshi с сотрудниками [166] использовали при синтезе кристаллизующихся ПЭИ. При этом наибольший эффект показало 3–5%-ное допирова-

ние бисимидами, строение которых повторяло химическую структуру элементарного повторяющегося звена полимера (табл. 21). Из приведенных данных видно, что T_c композиций, полученных при 4%-ном допировании ПЭИ ($n = 40$) олигоимидами с $n = 1$ –9, меняется незначительно по сравнению с ПЭИ. Однако рекристаллизуемость этих композиций существенно различается – расплавы, допированные олигоимидом, для которого $n = 4$, достигают максимального значения степени кристалличности ($\Delta H_{\text{пл}} = 18$ Дж/г, по данным ДСК) уже через 5 мин прогревания (закаливания) при 280°C по сравнению с 20 мин для ПЭИ без добавки олигоимида.

В работах [164, 165] исследовали процесс рекристаллизации высокомолекулярного (для ПАК $[\eta] = 1.24$ дL/g в DMAA) частично кристаллического ПИ LARC-CPI



LARC-CPI

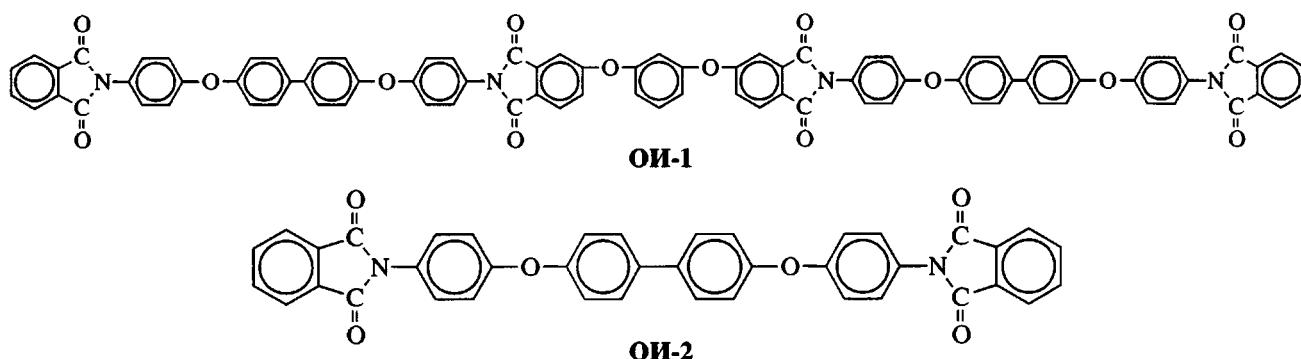
при допировании низкомолекулярными бисимидами (табл. 22). Каждый из бисимидов в количестве 5 мас. % добавляли в ПАК, которую затем термически имидизовали. Имидизованные до 300°C

пленки из приготовленных композиций прогревали до 375°C. В случае пленок, допированных бисимидами, данные ДСК показали заметную кристалличность, в недопированной пленке (взятой

для сравнения) кристалличности не было обнаружено. Наибольший эффект наблюдали при допировании бисимидом 3,4'-DABP-PA. Но все же низкий уровень кристалличности ($\Delta H_{\text{пл}} = 3.3 \text{ Дж/г}$) авторы [165] связывают с нерастворимостью бисимидов в DMAA при приготовлении композиций и, как следствие, не-

равномерным диспергированием бисимида в растворе ПАК.

Процесс рекристаллизации частично кристаллического ПИ на основе диангидрида 1,3-бис(3',4-дикарбоксифенокси)бензола и 4,4'-бис-(4"-аминофенокси)дифенила (полиимид ПИ-II) при совмещении с бисимидами



рассмотрен в работах [167, 168]. Каждый из бисимидов в количестве от 10 до 40 мас. % добавляли в 20%-ный раствор ПАК в МП, которую затем термически имидизовали до 300°C.

Согласно данным ДСК (табл. 23), олигоимиды ОИ-1 и ОИ-2 являются кристаллическими с $T_{\text{пл}} = 275^\circ\text{C}$ ($\Delta H_{\text{пл}} = 45 \text{ Дж/г}$) и $T_{\text{пл}} = 285^\circ\text{C}$ ($\Delta H_{\text{пл}} = 93 \text{ Дж/г}$) соответственно.

Смешение ПИ-II с олигоимидом ОИ-1, содержащим в своей структуре и диангидридный, и диминный фрагменты повторяющегося звена макромолекулы полиимida, приводит к усилению рекристаллизации композиции (табл. 23) после ее термообработки при подъеме температуры до 330°C с выдержкой при 300°C и последующим охлаждением. Добавка ОИ-1 к ПИ-II в количестве, превышающем 30 мас. %, позволяет существенно

Таблица 22. Химическое строение и температуры плавления бисимидов, использованных при допировании ПИ LARC-CPI [165]

| Обозначение | Формула | $T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ |
|--------------|---------|---------------------------------|
| PDA-PA | | 374 |
| 3,4'-DABP-PA | | 289 |
| 4,4'-DABP-PA | | 299 |

Таблица 23. Данные ДСК для ОИ-1 и образцов ПИ-П в смеси с олигоимидами ОИ-1 и ОИ-2 [37]

| Образец, № | Массовое соотношение ПИ : ОИ | $T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ | $\Delta H, \text{Дж/г}$ |
|-------------|------------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| ПИ-П + ОИ-1 | | | |
| 1 | 90 : 10 | 302/Нет | 29/Нет |
| 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-П + 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.

увеличить степень кристалличности матрицы (табл. 23, образцы 3–5) после плавления при 330°C и охлаждения до комнатной температуры.

По мере увеличения содержания ОИ-1 в смеси с ПИ-П почти по линейному закону понижается температура стеклования от 198°C для чистого ПИ-П до 167°C для композиции состава ПИ : ОИ-1 = = 60 : 40 (рис. 12). Температура плавления также понижается от 315°C для чистого ПИ до 300°C в

случае смеси состава 60 : 40 (табл. 23). Согласно работам [168, 169], такое понижение T_c и $T_{\text{пл}}$ свидетельствует о пластифицирующем, а не нуклеационном характере влияния олигоимида ОИ-1 на кристаллизацию ПИ-П.

При совмещении ПИ-П с бисимидом ОИ-2, как и в случае ОИ-1, наблюдается повышение степени кристалличности композиции после ее плавления и охлаждения, что отражается в увеличении $\Delta H_{\text{пл}}$ при втором сканировании по температуре (табл. 23). Таким образом, совмещение ПИ-П с бисимидом ОИ-2, как и для ОИ-1, является эффективным средством для осуществления кристаллизации после плавления частично кристаллического ПИ-П.

Свойства композиционных материалов на основе частично кристаллических полиимидов

Несмотря на большое количество публикаций, связанных с синтезом и исследованием свойств частично кристаллических полиимидов [3, 11, 134–136, 139–142, 145, 146, 149–167], имеются единичные работы, посвященные использованию этих ПИ в качестве матриц для КМ [19, 134, 136, 152, 167, 170].

Частично кристаллический LARC-TPI благодаря хорошей текучести расплава (10^3 Па с при 320°C) [11, 134] был использован для получения углекомпозитов. Для этого две части порошкообразного LARC-TPI смешивали с одной частью ПАК LARC-TPI в диглиме, получая взвесь, которой пропитывали углеродное волокно (Hercules AS-4 12K). Полученный препрег сушили 1 ч при 218°C и прессовали при 349°C при давлении 2.1 МПа в течение 1 ч. Углекомпозит имел значения прочности, модуля при изгибе и прочности межслоевого сдвига 196.4 МПа, 9.7 ГПа и 9.5 МПа при 25°C и 159.9 МПа, 9.0 ГПа и 7.3 МПа при 149°C соответственно [134]. В аналогичных условиях были получены углепластики (углеродное волокно AS-4 12K) при использовании в качестве связующего смеси частично кристаллического порошка LARC-TPI (одна часть) и ПАК PISO₂ (две части). Прочность, модуль при изгибе и прочность при межслойном сдвиге составляли 206.8 МПа, 13.0 ГПа и 12.7 МПа при 25°C и 147.5 МПа, 10.0 ГПа и 7.7 МПа при 163°C соответственно [134]. Сравнительное исследование воздействия атомарного кислорода на уг-

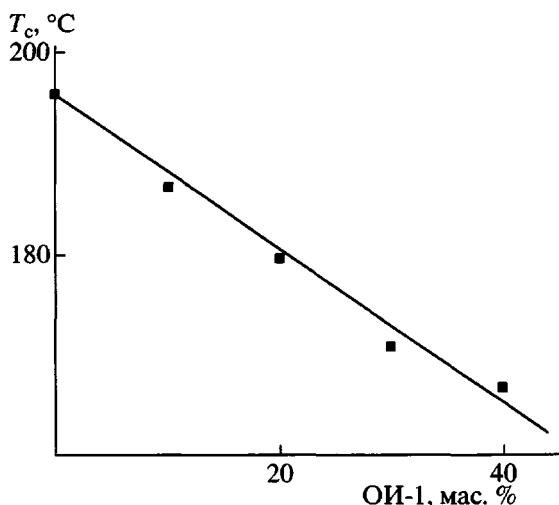


Рис. 12. Зависимость температуры стеклования композиции ПИ-П/ОИ-1 от содержания в ней олигоимида ОИ-1 [167].

Таблица 24. Термомеханические свойства углепластиков на основе ПИ БЗФ-3,3'-БЗФ [136]

| Образец, № | Полимер | V_b , % | σ_u (20°C) | σ_u (200°C) | G'_k (20°C) | T_c , °C | G_{1C} , Дж/м² |
|------------|-------------------|-----------|----------------------|-----------------------|---------------|------------|------------------|
| | | | ГПа | | | | |
| 1 | ПИ | 48 | 0.9 | 0.84 | 3.7 | 250 | 470 |
| 2 | ПИ + 50 мас.% ОИ | 55 | 1.0 | 0.94 | 4.2 | 231 | 620 |
| 3 | ПИ + 50 мас.% ХПИ | 50 | 0.96 | 0.90 | 3.7 | 250 | — |

Примечание. V_b – объемная доля волокна, σ_u – прочность на изгиб, G'_k – модуль упругости на сдвиг, T_c – температура стеклования полимерной матрицы композита, G_{1C} – межслойная вязкость разрушения.

Таблица 25. Свойства углекомпозитов на основе связующего ПИ-II с добавкой и без добавки ОИ-1 [167]

| Образец, № | Связующее | V_b , % | T_c , °C | $T_{пл.}$, °C | G' , ГПа | G_{1C} , Дж/м² |
|------------|--|-----------|------------|----------------|------------|------------------|
| 1 | ПИ | 48 | 204 | Нет | 2.1 | 1600 |
| 2 | ПИ : ОИ = 90 : 10 | 55 | — | 317 | 3.9 | 400 |
| 3 | Аморфизованная смесь ПИ : ОИ = 90 : 10 | 55 | 185 | Нет | — | 710 |
| 4 | ПИ : ОИ = 60 : 40 | 60 | — | 305 | 4.3 | 70 |
| 5 | Аморфизованная смесь ПИ : ОИ = 60 : 40 | 60 | 169 | Нет | — | 200 |

лекомпозиты, полученные при использовании в качестве связующего ПЭИ Ultem 1000 и частично кристаллического (LARC-TPI/PISO₂), показало для последнего большую стабильность термических и прочностных характеристик [170].

Углепластики на основе углеродной ленты ЭЛУР П-01 и ПИ-связующего БЗФ-3,3'-БЗФ (табл. 24) при использовании химически имидизованных частично кристаллических порошкообразных ПИ (ХПИ) или ОИ (БЗФ-3,3'-БЗФ) [136] получали прессованием препрегов при давлении 0.2 МПа по режиму 300°C/30 мин и 350°C/30 мин. Препреги готовили пропиткой углеродной ленты взвесью ПАК с химически имидизованным частично кристаллическим порошкообразным ПИ или ОИ (БЗФ-3) в ДМАА с последующей сушкой при 150°C и прогреванием при 230°C в течение 15 мин. Введение в ПИ-матрицу БЗФ-3,3'-БЗФ химически имидизованного частично кристаллического порошкообразного ПИ или ОИ ведет к понижению вязкости расплава связующего и, как следствие, к повышению объемной доли волокна в композите и росту значений прочности на изгиб и величины сдвигового модуля (табл. 24).

Высокие значения прочности при изгибе и при растяжении (1298 и 1415 МПа) углепластика и величина $G_{1C} = 1810$ Дж/м² были достигнуты при использовании углеродного волокна Т-650 (AMOCO) и ча-

стично кристаллического связующего PI-2 при автоклавном прессовании [19, 157]. При этом олигомерный PI-2 получали при соотношении димин : диметиловый эфир БЗФ : фталевый ангидрид = 1 : 0.975 : 0.05 [157] в ходе прессования препротов, пропитанных раствором исходного форполимера в смеси растворителей МП-ТГФ.

В работах [152, 167] была продемонстрирована возможность существенного повышения теплостойкости углепластика на основе аморфного связующего за счет формирования в связующем кристаллической структуры непосредственно в объеме композита.

Углепластики были получены на основе связующих ПИ-II и его композиций с ОИ-1 в соотношении 60 : 40 и 90 : 10 и углеродной ленты ЭЛУР П-01.

В табл. 25 приведены термомеханические характеристики для углепластиков с аморфной (образец 1), частично кристаллическими (образцы 2 и 4) и аморфизованными (образцы 3 и 5) матрицами на основе ПИ-II с добавкой ОИ-1 в количестве 10 и 40% по массе. Анализ данных табл. 25 показывает, что эффект кристаллизации ПИ-матрицы сопровождается повышением теплостойкости углепластика на ~100° и понижением межслоевой вязкости разрушения.

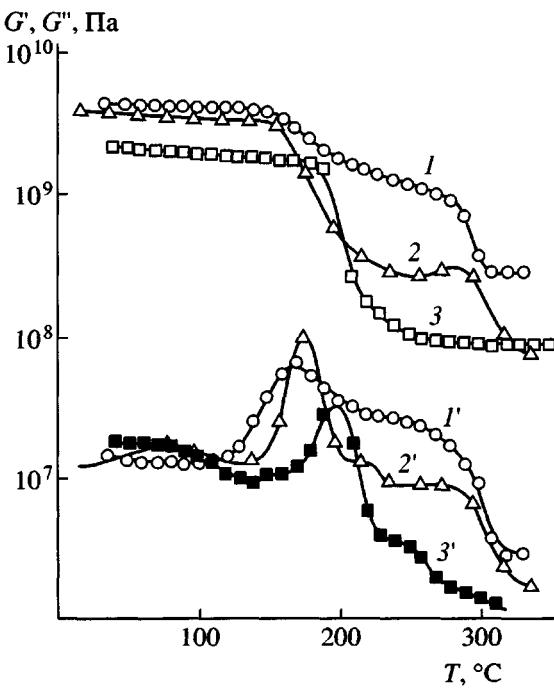


Рис. 13. Температурные зависимости модулей упругости на сдвиг G' (1–3) и модулей потерь G'' (1'–3') углепластиков на основе связующего ПИ-II с содержанием ОИ-1, равным 40 (1, 1'), 10 (2, 2') и 0 мас. % (3, 3') [152, 167].

Матрица с добавкой 40% ОИ-1 имеет в композите $T_{пл} = 305^{\circ}\text{C}$, что примерно соответствует плавлению ПИ-связующего без волокон (табл. 25, образец 4). Кроме того, теплота плавления композита $\Delta H_{пл} = 8.3 \text{ Дж/г}$, что в пересчете на вес чистой матрицы в композите дает $\sim 25 \text{ Дж/г}$ (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. 23, образец 4). Таким образом, степень кристалличности матрицы в композите примерно соответствует 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. 13 представлены температурные зависимости модулей упругости на сдвиг G' и потерь G'' исследованных углепластиков. Видно, что в композите с частично кристаллической матрицей модуль упругости на сдвиг G' (рис. 13, кривая 1) сохраняет высокое значение на уровне 1 ГПа вплоть до температуры плавления (305°C). Для

композита с аморфной матрицей (ПИ-II без добавки ОИ) резкое падение модуля G' (рис. 13, кривая 2) происходит при 200°C .

Таким образом, за счет кристаллизации матрицы удается повысить температурный предел работоспособности углепластика почти на 100° , доведя его до температуры плавления частично кристаллической матрицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем обзоре мы попытались отразить успехи, достигнутые в синтезе полиимидных связующих для создания конструкционных углеволокнистых композиционных материалов, которые свидетельствуют о значительном прогрессе в развитии химии и технологий полиимидов.

Несомненно, разработка новых высокотеплостойких полиимидов, обладающих плавкостью или образующихся из расплавов форполимеров с текучестью расплава, необходимой для диспергирования армирующего волокна в полимерную матрицу, откроет перед этими полимерами принципиально новые области применения для создания новых материалов, необходимых для народного хозяйства.

При этом основной проблемой при разработке полиимидных композиционных материалов продолжает оставаться обеспечение оптимального сочетания максимально возможной термостойкости с высокой технологичностью переработки полиимидных материалов, с одной стороны, и высокой работы разрушения – с другой. Решение этой проблемы ведется комплексно – как путем синтеза новых мономеров, содержащих различные шарнирные и мезогенные группировки, так и за счет структурной организации полиимидного связующего в объеме композита. Следует подчеркнуть, что сегодня формирование структурной организации – это самая сложная часть обсуждаемого вопроса.

В этом отношении исследуют полиимиды со структурой полувзаимопроникающей сетки, обеспечивающие композитам повышение трещиностойкости и устойчивости к действию циклических температурно-силовых воздействий по сравнению с КМ на основе термореактивных связующих. Перспективны также частично кристаллические полиимиды, придающие КМ повышенную теплостой-

кость благодаря образованию кристаллической фазы в полиимидном связующем в объеме композита и стойкость при эксплуатации к действию растворителей, влаги и атмосферного кислорода.

Проблема создания полностью органических конструкционных материалов, "предельно выбирающих" ресурсы термической стабильности (600°C), заложенные природой и определяемые термической диссоциацией углерод-углеродной связи, не решена. Мы находимся лишь на пути решения этой важнейшей экологически значимой проблемы XXI века: термостойкие композиционные материалы позволяют развивать ресурсосберегающие технологии. Авторам представляется, что изложенный в обзоре материал способствует пониманию этой проблемы и связанных с этим трудностей.

Доводим до сведения читателей, что мы старались сохранить при обозначении тех или иных полимеров и материалов аббревиатуры, использованные в оригинальной литературе.

Авторы выражают благодарность за просмотр рукописи и сделанные ценные замечания В.Е. Юдину и Г.К. Ельяшевич.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимида – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
2. St. Clair A.K., St. Clair T.L. // SAMPE Quarterly. 1981. October. P. 20.
3. Bell V.L., Stump B.L., Gager H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1975. V. 14. P. 2275.
4. Sroog C.E. // Prog. Polym. Sci. 1991. V. 16. P. 561.
5. Takekoshi T. // Polym. J. 1987. V. 19. № 1. P. 191.
6. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970.
7. St. Clair T.L., St. Clair A.K., Smith E.N. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1976. V. 17. № 2. P. 359.
8. Коршак В.В., Русанов А.Л., Маргалишадзе Ю.Н., Табидзе Р.С. // Успехи химии. 1987. Т. 55. № 3. С. 489.
9. Справочник по композиционным материалам / Под ред. Любина Дж. М.: Машиностроение, 1988. Кн. 1.
10. Scola D.A., Vontell J.H. // Polym. Composites. 1988. V. 9. № 6. P. 443.
11. Hergenrother P.M. // Polym. J. 1987. V. 19. № 1. P. 73.
12. Pratt J.T. // Sci. Adv. Mater. Proc. Eng Ser. 1987. V. 32. P. 1036.
13. St. Clair T.L., Pratt J.R., Stoakley D.M., Burks H.D. // Proc. 3 Int. Conf. on Polyimides. New York: Ellenville, 1988. P. 243.
14. St. Clair T.L. // Proc. 3 Int. Conf. on Polyimides. New York: Ellenville, 1988. P. 210.
15. Gannett T.P. // Pat. 4.485.140. USA. 1984.
16. Gannett T.P., Gibbs H.H. // Pat. 4.576.857. USA. 1986.
17. Gannett T.P., Kassal R.J., Ro R. S., Uradnisheck J. // Pat. 4.725.642. USA. 1988.
18. Pratt J.R., St. Clair T.L., Progar D.J. // Pacific Polym. Prepr. 1989. V. 1. P. 85.
19. Hergenrother P.M., Rogalski M.E. // Polym. Prepr. 1992. V. 33. № 1. P. 354.
20. Hou T.H., Siochi E.J., Johnston N.J., St. Clair T.L. // Polymer. 1994. V. 35. № 23. P. 4956.
21. Jordan K.M., Iroh J.O. // Polym. Composites. 1997. V. 18. № 3. P. 397.
22. Hou T.H., Johnston N.J., St. Clair T.L. // Sci. Adv. Materials. Proc. Eng Ser. 1994. V. 39. P. 573.
23. Hou T.H., Chang A.C., Johnston N.J., St. Clair T.L. // J. Adv. Materials. 1996. V. 27. № 2. P. 11.
24. Rogers F.E. // Pat. 3.959.350 USA. 1976.
25. Brandt J., Richter H. // Kunststoffe German Plastics. 1987. B. 77. S. 40.
26. Gibbs H.H. // 29 Nat. SAMPE Symp. 1984. V. 29. P. 1873.
27. Gibbs H.H. // 30 Nat. SAMPE Symp. 1985. V. 30. P. 1585.
28. Sherman D.S. // 33 Nat. SAMPE Symp. 1988. V. 33. P. 134.

29. Floryan D.E., Serfaty I.W. // Modern Plastics International. 1982. V. 12. № 6. P. 38.
30. Pike R.A. // Proc. 2 Int. Conf. on Polyimides. New York: Ellenvile, 1985. P. 92.
31. Friedrich K. // Application of Fracture Mechanics to Composite Materials / Ed. by Friedrich K. Amsterdam; Oxford; New York; Tokio: Elsevier, 1989. P. 441.
32. O'Guinn A.H. // Polyimide Symp. Reno. Nevada, 1987.
33. Scola D.A., Vontell J.H. // Chemtech. 1989. V. 19. № 2. P. 112.
34. Svetlichnyi V.M., Zhukova T.I., Kudriavtsev V.V., Gubanova G.N., Yudin V.E., Leksovskii A.M. // Polym. Eng. Sci. 1995. V. 35. № 16. P. 1321.
35. Котон М.М., Кудрявцев В.В., Светличный В.М., Сидорович А.В., Смирнова В.Е., Александрова Е.П., Миронов Г.С., Алов Е.М., Москвицhev Ю.А. // А.с. 969009 СССР. 1980.
36. Котон М.М., Светличный В.М., Кудрявцев В.В., Смирнова В.Е., Маричева Т.А., Александрова Е.П., Миронов Г.С., Устинов В.А., Москвицhev Ю.А // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1058.
37. Котон М.М., Кудрявцев В.В., Светличный В.М., Александрова Е.П., Щербакова Л.М., Смирнова В.Е., Сазанов Ю.Н. // А.с. 1272686 СССР. 1979.
38. Koton M.M., Panov Yu.N., Svetlichnyi V.M., Shibaev L.A. // Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization / Ed. by Feger C., McGrath J.E. Amsterdam: Elsevier, 1989. P. 403.
39. Гойхман М.Я., Котон М.М., Болотникова Л.С., Грибанов А.В., Кудрявцев В.В., Панов Ю.Н., Светличный В.М. // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. № 3. С. 649.
40. Гойхман М.Я., Светличный В.М., Кудрявцев В.В., Болотникова Л.С., Коржавин Л.Н., Юдин В.Е., Горбунова Н.В., Федорова Г.И., Котон М.М. // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63. № 1. С. 168.
41. Goykhman M.Ya., Svetlichnyi V.M., Kudriavtsev V.V., Antonov N.G., Panov Yu.N., Gribanov A.V., Yudin V.E. // Polym. Eng. Sci. 1997. V. 37. № 8. P. 1381.
42. Гойхман М.Я., Кудрявцев В.В., Светличный В.М., Антонов Н.Г., Юдин В.Е., Коржавин Л.Н., Сазанов Ю.Н., Грибанов А.В., Шибаев Л.А., Котон М.М. Пат. 1797266 Россия. 1992.
43. Ohta T., Yamamuro T., Takamiya N., Kasai T. // Jpn. Pat. Appl. 63-68634. 1988.
44. Kreuz J.A. // Polymer. 1995. V. 36. № 10. P. 2089.
45. Yudin V.E., Goykhman M.Ya., Balik K., Glogar K.P., Gubanova G.N., Kudriavtsev V.V. // Carbon. 2000. V. 38. P. 5.
46. Goykhman M.Ya., Svetlichnyi V.M., Kudriavtsev V.V., Yudin V.E., Gribanov A.V., Panov Y.N., Yakimanskyi A.V. // Acta Montana. B. 1997. № 7. P. 9.
47. Russo M. // Mat. Plast. et Elast. 1971. V. 37. № 4. P. 343.
48. Svetlichnyi V.M., Myagkova L.A., Nesterov V.V., Bel'nikovich N.G., Gofman I.V., Kostereva T.A., Panov Yu.N., Gubanova G.N., Yudin V.E., Kudriavtsev V.V. // Ext. Abstrs 7 Int. Conf. on Polymers in Electronic Packaging. New Jersey: McAfee, 2000. P. 32.
49. 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. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 3. С. 373.
50. Gibbs H.Y. // J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. 1979. V. 35. P. 207.
51. Marchello J.M., Baicom R.M. // Sci. Adv. Mater. Proc. Eng Ser. 1991. V. 36. P. 68.
52. Hou T.H., Johnston N.J., Weiser E.S., Marchello J.M. // J. Adv. Mater. 1996. V. 27. № 4. P. 37.
53. Котон М.М., Болотникова Л.С., Светличный В.М., Давыдова И.Ф., Киселев Б.А., Кудрявцев В.В., Мнацаканов С.С., Панов Ю.Н., Петров Б.В., Френкель С.Я. // Пласт. массы. 1986. № 4. С. 11.
54. Светличный В.М., Жукова Т.И., Кудрявцев В.В. // Теплостойкие полимерные материалы и особенности производства изделий на их основе. М., 1991. С. 27.
55. Bauer R.S. // Chemistry and Properties of High-Performance Composites, D-1, Wyoming: Jackson, 1988.
56. Alam S., Kandpal L.D., Varma I.K. // J. Macromol. Sci. C. 1993. V. 33. № 3. P. 291.
57. Bilov N., Landis A.L. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1978. V. 19. № 2. P. 23.
58. Sefcick M.D., Stejskal G.F., McKay R.A., Schaefer J. // Macromolecules. 1979. V. 12. P. 423.
59. Hergenrother P.M., Sykes G.F., Young P.R. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1973. V. 24. P. 243.
60. Viehe A.G. // Chemistry of Acetylenes. New York: Marcel Dekker, 1969.
61. Bilov N., Landis A.L. // Nat. Tech. Conf. SAMPE. 1976. V. 8. P. 94.

62. Reinhardt J.T. Pat. 3.001.838 USA. 1982.
63. Harris F.W., Pamidimukkala A., Gupta R., Das S., Wu T., Mock G. // J. Macromol. Sci., Chem. 1984. V. 21. P. 1117.
64. Hergenrother P.M. // J. Macromol. Sci. Revs. 1980. V. 19. № 1. P. 1.
65. Gawin I. // 35 Int. SAMPE Symp. 1990. V. 35. P. 34.
66. Viot J.F., Giraud Y., Camberlin L.P., Meissonnier J. // J. Polym. Compos. 1989. V. 5. № 1. P. 367.
67. Clotfelter K.L., Morris D.H. // Proc. 7 Tech. Conf. American Society for Composites. Technomic Publishers, 450. 1992.
68. Hummel D.O., Heinen K.U., Stenzenberger H.D., Siesler H. // J. Appl. Polym. Sci. 1974. V. 18. P. 2015.
69. Acevedo M., de Abajo J., de la Campa G.J. // J. Polym. Spain. 1990. V. 31. № 10. P. 1955.
70. Pritchard G., Swan M. // Eur. Polym. J. 1993. V. 29. P. 357.
71. Stenzenberger H.D. // Appl. Polym. Symp. 1973. № 22. P. 77.
72. Гуммель Д.О., Штенценбергер Г., Гайнен К.У., Розен Г. // Арм. хим. журн. 1974. № 27. С. 838.
73. Chandra R., Raiabi L. // J. Macromol. Sci. C. 1993. V. 33. № 3. P. 291.
74. Kwiatkowski G.T., Brode G.L. // Pat. 42763449 USA. 1974.
75. Светличный В.М., Мягкова Л.А., Кудрявцев В.В., Юдин В.Е., Губанова Г.Н., Грибанов А.В., Панов Ю.Н., Вылегжанина М.Э., Суханова Т.Е., Сазанов Ю.Н., Федорова Г.Н. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 291.
76. Дорошенко Ю.Е., Саморядов А.В., Коршак В.В. // Итоги науки и техники. Сер. "Химия и технология высокомолекулярных соединений". М.: ВИНТИИ, 1982. Т. 17. С. 50.
77. Lyle G.D., Jurek M.J., Monhatny D.K., Wu S.D., Hedrick J.C., McGrath J.E. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1987. V. 28. № 2. P. 77.
78. Stenzenberger H.D., Koeing P., Roemer W., Herzog W., Breitigam M. // 36 Int. SAMPE Symp. 1991. V. 36.
79. Sun F., Wang Y.-T., Ottenbrite R.M. // Am. Chem. Soc., Polym. Chem. 1991. V. 32. № 1. P. 188.
80. Morgan R.J., Jurek R., Larive D.E. // Am. Chem. Soc., Polym. Mater. Sci. Eng. 1990. V. 63. P. 681.
81. Cartwright J.M., Wilkinson S.P., Hellgeth J., Ward T.C. // Am. Chem. Soc., Polym. Mater. Sci. Eng. 1992. V. 67. P. 51.
82. Stenzenberger H.D. // Brit. Polym. J. 1988. V. 20. № 5. P. 383.
83. Hergenrother P.M. // Polym. Prepr. 1986. V. 25. № 2. P. 240.
84. Tan L.-S., Soloski E.J., Arnold F.E. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1986. V. 27. № 2. P. 240.
85. Stenzenberger H.D. // Symp. on Recent Advances in Polyimides and Other High Performance Polymers. Reno, Nevada, 1987.
86. Burns E.A., Lubowitz H.R., Jones J.F. // NASA CR-72460. 1968.
87. Serafini T.T., Delvigs P., Lightsey G.R. // J. Appl. Polym. 1972. V. 16. P. 905.
88. Kaplan S.L., Snyder C.W. // Wide World Reinforc. Plast. New York, 1974. P. 11B/1.
89. Михайлин Ю.А., Тюкаев В.Н., Тростянская Е.Б. // Пласт. массы. 1977. № 3. С. 11.
90. Serafini T.T., Delvigs P. // J. Appl. Polym. Symp. 1973. № 22. P. 89.
91. Chang J.F., Liu C.H., Ger G.S., Chen J.C., Chen W.Y. // Prepr. IUPAC Int. Symp. Functional and High Performance Polymers. Taiwan, 1994. P. 517.
92. Delos S.E., Shellenberg R.R., Smelkey J.E., Kranbuehal D.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. № 11. P. 4295.
93. Румянцева Н.В., Артемьевая В.Н., Кукаркина Н.В., Юдин В.Е., Кудрявцев В.В. // Науч.-техн. конф. "Физика – механика композиционных материалов на основе полимеров". Гомель, 1990. С. 139.
94. Yudin V.E., Artemyeva V.N., Kudriavtsev V.V., Svetlichnyi V.M., Goykman M.Y., Kalbin A.G., Koton M. M. // Abstrs. 2 Soviet Union–Italy Polymer Meeting. Lenigrad, 1991. P. 62.
95. Артемьевая В.Н., Юдин В.Е., Кудрявцев В.В., Кукаркина Н.В., Румянцева Н.В., Чупанс П.И., Панов Ю.Н. // Пласт. массы. 1996. № 5. С. 3.
96. Yudin V.E., Artemyeva V.N., Gubanova G.N. // Proc. 2 East Asian Conf. on Polymers for Advanced Technology. Seoul, Korea. 1999. P. 59.
97. Yudin V.E., Artemyeva V.N., Kudriavtsev V.V., Kukarkina N.V., Panov U.N., Popova E.N. // Proc. 5 Int. Conf. on Polyimides. New York: Ellenville, 1994. P. 435.

98. Johnston J.C., Meador A.B., Alston W.B. // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1987. V. 25. № 9. P. 2175.
99. Garcia D., Serafini T.T. // *J. Polym. Sci. B.* 1987. V. 25. № 11. P. 2275.
100. Hay J.N., Boule J.D., James P.G., Walton J.R., Wilson D. // *Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization* / Ed. by Feger C., Khojasteh M.M., McGrath J.E. Amsterdam: Elsevier, 1989. P. 305.
101. Артемьева В.Н., Кудрявцев В.В., Кукаркина Н.В., Чупанс П.И., Якиманский А.В., Денисов В.М., Шибаев Л.А., Степанов Н.Г., Любимова Г.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1992. № 11. С. 2517.
102. Артемьева В.Н., Чупанс П.И., Кукаркина Н.В., Федорова Г.Н., Сазанов Ю.Н., Денисов В.М., Кудрявцев В.В. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 5. С. 810.
103. Артемьева В.Н., Смирнова Е.А., Кукаркин Е.Н., Михайлова Н.В., Любимова Г.В., Кудрявцев В.В., Котон М.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 11. С. 2462.
104. Артемьева В.Н., Чупанс П.И., Кукаркин Е.Н., Кудрявцев В.В., Котон М.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 5. С. 1006.
105. Артемьева В.Н., Кудрявцев В.В., Кукаркина Н.В., Якиманский А.В. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 1. С. 117.
106. Борисова Т.И., Никонорова Н.А., Артемьева В.Н., Смирнова Е.А., Кукаркина Н.В., Кудрявцев В.В., Котон М.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 3. С. 534.
107. Котон М.М., Борисова Т.И., Никонорова Н.А., Артемьева В.Н., Кукаркин Е.Н., Кукаркина Н.В. // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61. № 2. С. 351.
108. Никонорова Н.А., Борисова Т.И., Артемьева В.Н., Кукаркина Н.В. // Тез. 6 Всесоюз. конф. по физике диэлектриков. Томск, 1988. С. 89.
109. Артемьева В.Н., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Чупанс П.И., Кукаркина Н.В., Боярчук Ю.М., Каллистов О.В., Силинская И.Г. // Всесоюз. конф. "Фундаментальные проблемы науки о полимерах". Л., 1990. С. 27.
110. Артемьева В.Н., Кудрявцев В.В., Чупанс П.И., Глумова Т.Д., Любимова Г.В., Никонорова Н.А. // Изв. РАН СССР. Сер. хим. 1993. № 2. С. 300.
111. Артемьева В.Н., Болотникова Л.С., Глумова Т.Д., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Кукаркина Н.В., Панов Ю.Н., Румянцева Н.В., Чупанс П.И., Юдин В.Е. // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. № 11. С. 2405.
112. Wright H.O., Kern W., Schmitz E. // *Makromol. Chem.* 1963. B. 68. S. 69.
113. Morgan R.J., Shin E.E., Rosenberg B., Jurek A. // *Polymer*. 1997. V. 38. № 3. P. 639.
114. Михайлин Ю.А., Мийченко И.П. // Пласт. массы. 1990. № 12. С. 6.
115. Тюкаев В.Н., Ерж Б.В., Юнников В.В., Михайна О.В., Семенин В.М., Копылова О.Я., Боровикова Е.Р., Степанычева Л.А., Медведевская А.В. // Пласт. массы. 1990. № 12. С. 18.
116. Div L.R., Ebdon J.R., Flint N.J., Hodge P., Dells R.O. // *Eur. Polym. J.* 1995. V. 31. P. 647.
117. Bibiao J., Jianjun H., Wenyun W., Luxia J., Xinxian C. // *Eur. Polym. J.* 2001. V. 37. P. 463.
118. Stenzenberger H.D., Konig P., Herzog M., Romer W., Pierce S., Canning M. // 18 Int. Tech. Conf. SAMPE. 1986. V. 18. P. 500.
119. Serafini T.T., Delvigs P., Lightsey G.R. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1972. V. 16. № 4. P. 905.
120. Malarik D.C., Vannucci R.D. // *SAMPE Quarterly*. 1992. V. 23. № 4. P. 3.
121. Jones T.S. // *SAMPE J.* 1983. V. 19. № 2. P. 10.
122. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. М.: Мир, 1984. С. 328.
123. Pater R.H., Partos R.D. // *Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization* / Ed. by Feger C., Khojasteh M.M., McGrath J.E. Amsterdam: Elsevier, 1989. P. 37.
124. Pater R.H. // *Polym. Eng. Sci.* 1991. V. 31. № 1. P. 28.
125. Hanky H.O., Clair T.L.St. // *SAMPE J.* 1985. V. 21. № 4. P. 40.
126. Yamamoto Y., Satoh S., Etoh S. // *SAMPE J.* 1985. V. 21. № 4. P. 6.
127. Rakut D., Fitzer E., Stenzenberger H.D. // Proc. 5 Int. Carbon Conf. Essen, 1992. P. 780.
128. Chandra R., Raiabi L. // *J. Macromol. Sci. C.* 1993. V. 33. № 3. P. 291.
129. Pater R.H., Morgan C.D. // *SAMPE J.* 1988. V. 24. № 5. P. 25.
130. Greber M.K., Pater R.H. // *SAMPE Quarterly*. 1992. V. 23. № 4. P. 53.
131. Artemyeva V.N., Gubanova G.N., Yudin V.E., Maricheva T.A., Kudriavtsev V.V. // Proc. 3 Int. Symp. "Molecular Mobility and Order on Polymer Systems". St-Petersburg, 1999. P. 76.

132. Rakut D., Fitzer E., Stenzenberger H.D. // High Performance Polym. 1991. V. 3. P. 59.
133. Rakut D., Fitzer E., Stenzenberger H.D. // High Performance Polym. 1990. V. 2. P. 133.
134. Johnston N.J., St. Clair T.L. // Int. SAMPE Tech. Conf. Series. 1986. V. 18. P. 53.
135. Кудрявцев В.В., Мелешико Т.К., Калбин А.Г. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 12. С. 2035.
136. Юдин В.Е., Калбин А.Г., Мелешико Т.К., Григорьев А.И., Губанова Г.Н., Богород Н.Н., Панов Ю.Н., Поздняков О.Ф., Редков Б.П., Поздняков А.О., Кудрявцев В.В. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 7. С. 1151.
137. Lukasov S.V., Savenkov A.D., Baklagina Ju.G., Meleshko T.K., Kalbin A.G., Shibaev L.A., Gasilova E.R., Kudryavtsev V.V. // Proc. 5 Int. Conf. on Polyimides. New York: Elenville, 1994. P. 251.
138. Lukasov S.V., Baklagina Ju.G., Kallistov O.V., Meleshko T.K., Kalbin A.G., Shibaev L.A., Gasilova E.R., Kudryavtsev V.V., Sidorovich A.V. // Proc. 2 Int. Symp. "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems". St-Petersburg, 1996. P. 109.
139. Hou T.H., Bai J.M., St. Clair T.L. // Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization / Ed. by Feger C., Khojasteh M.M., McGrath J.E. Amsterdam: Elsevier, 1989. P. 169.
140. Harris F.W., Karnavas A.J., Cucuras C.H., Das S. // Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 1985. V. 26. № 2. P. 285.
141. Harris F.W., Karnavas A.J., Das S., Cucuras C.H., Hergenrother P.M. // Polym. Mat. Sci. Eng Proc. 1986. V. 54. P. 89.
142. Harris F.W., Beltz M.W., Hergenrother P.M. // Int. SAMPE Tech. Conf. Series. 1986. V. 18. P. 209.
143. Pratt J.R., Blackwell, St. Clair T.L., Allphin N.L. // Polym. Prepr. 1988. V. 29. № 1. P. 128.
144. Hergenrother P.M., Wakelyn N.T., Havens S.J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1987. V. 25. P. 1093.
145. Pratt J.R., St. Clair T.L., Gerber M.K., Gautreaux C.R. // Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization / Ed. by Feger C., Khojasteh M.M., McGrath J.E. Amsterdam: Elsevier, 1989. P. 193.
146. Gautreaux C.R., Pratt J.R., Clair T.L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1992. V. 30. P. 71.
147. Brekner M.J., Feger C. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1987. V. 25. P. 2005.
148. Brekner M.J., Feger C. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1987. V. 25. P. 2479.
149. Graham M.J., Srinivas S., Ayambem A., Ratta V., Wilkes G.L., McGrath J.E. // Polym. Prepr. 1997. V. 38. № 1. P. 306.
150. Ratta V., Auamben A., McGrath J.E., Wilkes G.L. // Polymer. 2001. V. 42. P. 6173.
151. Srinivas S., Caputo F.E., Graham M., Gardner S., Davis R.M., McGrath J.E., Wilkes G.L. // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 1012.
152. Yudin V.E., Svetlichnyi V.M., Kudriavtsev V.V., Gubanova G.N., Ivanova I.G. // Proc. 4 Eur. Techn. Symp. on Polyimides and High Performance Polymers. Montpellier 2, France, 1996. P. 318.
153. Rogers M.E., Woodard M.H., Brennan A., Cham P.M., Marand H., McGrath J.E. // Polym. Prepr. 1992. V. 33. № 1. P. 461.
154. Ratta V., Auamben A., Young R., McGrath J.E., Wilkes G.L. // Polymer. 2000. V. 41. P. 8121.
155. Tamai S., Kuroki T., Shibuya A., Yamaguchi A. // Polymer. 2001. V. 42. P. 2373.
156. Brandom D.K., Wilkes G.L. // Polymer. 1994. V. 35. № 26. P. 5672.
157. Harris F.W., Lien H.-S., Zhang Y., Tso C.C., Gabori P.A., Cheng S.Z.D. // Polym. Prepr. 1991. V. 32. № 2. P. 201.
158. 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. Prepr. 1992. V. 33. № 1. P. 449.
159. Liu X.-Q., Jikei M., Kakimoto M. // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 3146.
160. Lee Y., Porter R.S. // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 2770.
161. Blundell D.J., Chalmers J.M., Mackenzie M.W., Gaskin W.F. // SAMPE Quarterly. 1985. V. 16. P. 22.
162. Lee Y., Porter R.S. // Polym. Eng. Sci. 1986. V. 26. P. 1573.
163. Chu J.-N., Schultz J.M. // J. Mater. Sci. 1990. V. 25. P. 3746.
164. Muellerleile J.T., Risch B.G., Brandom D.K., Wilkes G.L. // Polym. Prepr. 1992. V. 33. № 1. P. 409.
165. Muellerleile J.T., Risch B.G., Rodrigues D.E., Wilkes G.L. // Polymer. 1993. V. 34. № 4. P. 789.
166. Takekoshi T., Anderson P.P. Pat. 4.906,730 USA. 1990.
167. Юдин В.Е., Светличный В.М., Губанова Г.Н., Григорьев А.И., Суханова Т.Е., Гофман И.В., Диценко А.Л., Попова Е.Н., Федорова Г.Н., Кудрявцев В.В. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 12. С. 2035.

- цев В.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2.
169. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
- С. 257.
168. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1998.
170. Stancil P.C., Long E.R., Jr. Long S.A.T., Harries W.L. // Polym. Prepr. 1991. V. 32. № 1. P. 6.

Polyimides and the Problems of Design of Advanced Structural Composite Materials

V. M. Svetlichnyi and V. V. Kudryavtsev

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

Abstract—Studies on highly temperature resistant carbon fiber-based composite materials with polyimides as binders are surveyed. The correlation of the chemical structure of polyimides (nature and number of hinge groups) with their ability to form flowable melts is shown. Particular attention is given to semicrystalline meltable polyimides, polyimide binders with the interpenetrating-network structure, and promising routes for the synthesis of polyimide binders from acid esters of arenecarboxylic acids and aromatic diamines, as well as from tetraacetyl derivatives of aromatic diamines and tetracarboxylic dianhydrides.