06

Получение и свойства термостойких композиционных материалов на основе пенополиимидов

© *Г.В. Ваганов, К.С. Полотнянщиков, В.М. Светличный, Е.Н. Попова, В.Е. Юдин*

Филиал НИЦ „Курчатовский институт"–ПИЯФ–ИВС, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: glebvaganov@mail.ru

Поступило в Редакцию 14 мая 2025 г.
В окончательной редакции 2 июля 2025 г.
Принято к публикации 9 июля 2025 г.

Синтезированы пенообразующие полиимидные связующие на основе этилового эфира диангидрида 3,3′,4,4′-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и диаминов: 4,4′-диаминодифенилоксида и 4,4′-диаминдифенилметана в порошковом виде. Получены пенополиимидные композиты на основе синтезированных связующих, армированные полиимидными волокнами. Исследованы термические и механические свойства пенополиимидных композитов. Показано, что путем варьирования состава диаминного фрагмента в полиимидном связующем возможно получить материалы, сочетающие высокий уровень теплостойкости, термостойкости и механических свойств с малой массой.

Ключевые слова: полиимидное связующее, препреги, пенокомпозиты, механические свойства, термостойкость.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.20.61392.20373

Получение прочных, легких, термостойких материалов является актуальной задачей современного материаловедения, в том числе при разработке новых конструкционных материалов, работающих в экстремальных условиях. Среди термостойких и легких материалов привлекательными являются полиимидные пены. Полиимидные пены благодаря своему сверхнизкому весу, огне- и термостойкости, превосходным теплоизоляционным и звукопоглощающим свойствам, радиационной стойкости и низкой диэлектрической постоянной являются перспективными материалами для высокотехнологичных отраслей промышленности, таких как аэрокосмическая, авто- и судостроение, электроника и энергетическая область [1–4]. Одним из распространенных методов получения полиимидных пен является термическая обработка порошков форполимеров [5,6]. Данный метод зарекомендовал себя при получении легких и огнестойких пенополиимидов. Однако механические характеристики традиционных полиимидных пеноматериалов невелики и не могут удовлетворить требованиям для применения в качестве конструкционных материалов. Механические свойства пенополиимидов можно улучшить, увеличив их плотность. Однако малый вес является весьма ценным свойством для применения в аэрокосмической, транспортной, автомобильной промышленности и т. п. В связи с этим актуальным направлением является получение пенополиимидов с более высокими механическими характеристиками и низкой плотностью. Одним из возможных способов достижения этого является создание композиционных материалов на основе пенополиимидов. Путем введения наполнителей можно изменять механические, термические и теплофизические свойства пенополиимидов [7–9]. Введение дискретных стеклянных [8], углеродных [7,10] и органических волокон [11,12] может существенно улучшать механические свойства пенокомпозита, а также влиять на процесс пенообразования. Среди всех армирующих волокон наиболее привлекательными для получения термостойкого, легкого и прочного пенокомпозита являются органические волокна. Однако сведений об использовании непрерывных армирующих волокон при получении пенокомпозитов крайне мало. В связи с этим в настоящей работе был получен и исследован пенокомпозит на основе пенополиимида и непрерывных органических полиимидных волокон.

Для получения пенокомпозита были синтезированы порошки пенообразующих композиций на основе этилового эфира диангидрида 3,3′,4,4′-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (ДФО) с диаминами: 4,4′-диаминодифенилоксидом (ДАДФЭ) и 4,4′-диаминдифенилметаном (ДАДФМ). Получение форполимеров осуществляли по аналогии с синтезом, описанным в нашей более ранней публикации [5].

Для получения пенокомпозита использовали волокнистый наполнитель из полиимидного войлока „Аримид" производства ООО „Лирсот" (Россия). Получение пенополиимидного волокнистого композиционного материала (ППИ ВКМ) состояло из нескольких операций. Полученный порошок форполимера сушили, измельчали и просеивали через сито ($200\,\mu$m) с образованием фракции $\leqslant 200\,\mu$m. После этого наносили порошок форполимера на полиимидный войлок. Затем осуществляли формирование препрега путем прокатки полиимидного войлока с нанесенным на него порошком форполимера через нагретые от 100 до 120 °C (в зависимости от состава используемого форполимера) валы термостатируемого каландра. Скорость вращения валов для всех образцов составляла 5 rpm. В процессе каландрирования происходило смачивание волокон расплавленным фор-

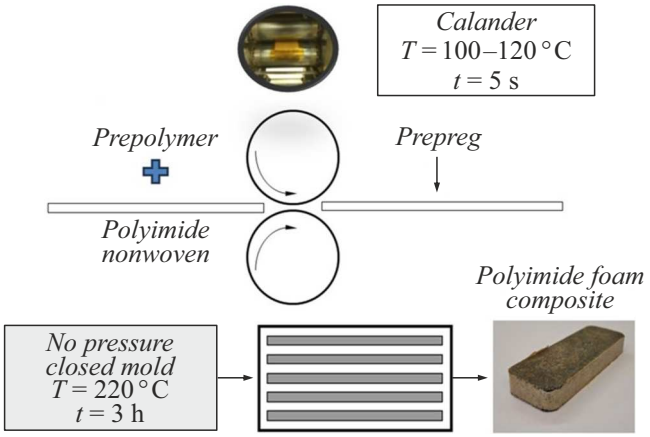


Рис. 1. Схема получения пенополиимидного композита на основе форполимеров ДФО–ДАДФЭ и ДФО–ДАДФМ.

полимером, его растекание и проникновение под действием капиллярных сил в межволоконное пространство наполнителя. Таким образом были получены препреги. При этом массовое соотношение форполимерного связующего и полиимидного волокна составляло 6 : 1. Полученные препреги разрезали на заготовки размером 7×2.5 cm. Заготовки укладывались по восемь слоев требуемой конфигурации в металлическую форму, которую впоследствии закрывали сверху и снизу. Форму с препрегами помещали в нагретый до 220 °C пресс и выдерживали в течение 3 h. Схема процесса получения пенокомпозита представлена на рис. 1. При термообработке форполимера с полиимидным войлоком образуется пористая структура за счет выделения газообразных продуктов (вода и этанол) в ходе реакции циклизации форполимера (рис. 2). В итоге были сформированы ППИ ВКМ длиной 70 mm, шириной 25 mm и толщиной 8 mm (рис. 1).

Исследование термических свойств методом термогравиметрического анализа (ТГА) проводили на приборе марки TG 209 F1 (фирма NETZSCH, Германия). Испытания проводили в диапазоне температур от 20 до 800 °C при скорости нагрева 10 °C/min в инертной среде (аргон). Температурные зависимости модулей накопления (E') и потерь (E'') определяли методом динамического механического анализа на установке DMA 242 C (NETZSCH, Германия) в режиме трехточечного изгиба. Измерения проводились при частоте 1 Hz, амплитуде деформации 0.1 %, скорости подъема температуры 5 °C/min.

Для исследования механических характеристик образцов при изгибе использовали испытательную машину Instron 5940, готовили образцы размером $3 \times 10 \times 40$ mm, расстояние между опорами 32 mm, скорость движения траверсы составляла 5 mm/min.

Плотность ППИ ВКМ на основе ДФО–ДАДФМ составляла 0.220 g/cm^3, а для ДФО–ДАДФЭ — 0.250 g/cm^3. В связи с тем, что массовое соотношение форполимерного связующего и волокна оставалось постоянным (6 : 1), различия можно объяснить разной степенью удаления летучих веществ (воды и этанола) при получении композитов, а также различной плотностью связующих. Структура ДФО–ДАДФЭ позволила получить наиболее плотные пенокомпозиты (см. таблицу).

Механические свойства пенокомпозитов при изгибе на основе связующих ДФО–ДАДФЭ и ДФО–ДАДФМ представлены в таблице.

Наибольшую жесткость (260 MPa) и прочность (12 MPa) демонстрирует композит на основе ДФО–ДАДФЭ при плотности 0.25 g/cm^3. Отличие в прочности и модуле упругости при изгибе от композита на основе ДФО–ДАДФМ, вероятно, обусловлено отличием в плотности получаемых композитов.

Температуры начала термической деструкции пенополиимидов и композитов на их основе в инертной среде оценивали методом ТГА путем определения индекса термостойкости τ_5 (потеря 5 % массы). Пенополиимиды демонстрируют высокий уровень термической стабильности выше 560 °C (см. таблицу). Сравнение

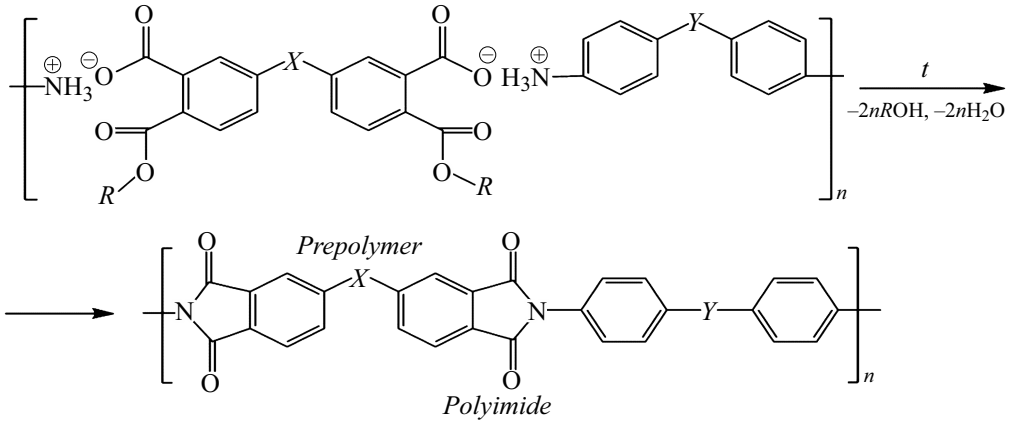


Рис. 2. Схема реакции имидизации форполимеров ДФО–ДАДФМ при $X = -O-$, $Y = CH_2$ и ДФО–ДАДФЭ при $X = -O-$, $Y = -O-$.

Механические и термические свойства пенокомпозитов на основе связующих различной химической структуры

Структура композита	Напряжение при разрушении σ, MPa	Модуль упругости E, MPa	Деформация при разрушении ε, %	Плотность ρ, g/cm^3	Термостойкость τ_5, °C
ДФО–ДАДФМ	10.34	149.7	10.6	0.220	560
ДФО–ДАДФЭ	12.55	260.3	7.0	0.250	586

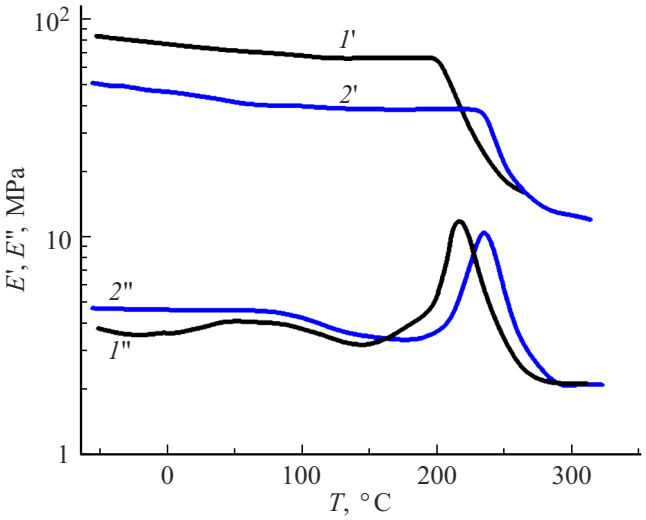


Рис. 3. Температурные зависимости модулей упругости E' ($1'$, $2'$) и потерь E'' ($1''$, $2''$) при изгибе для пенокомпозитов на основе полиимидного войлока и полиимида. $1'$, $1''$ — ДФО–ДАДФЭ; $2'$, $2''$— ДФО–ДАДФМ.

композитов на основе пенополиимидов ДФО–ДАДФЭ и ДФО–ДАДФМ показало, что наибольшей термической стабильностью обладают композиты на основе ДФО–ДАДФЭ с индексом термической стабильности $\tau_5 = 586\,^\circ$C. В случае композита на основе связующего ДФО–ДАДФМ процессы термической деградации активизируются уже при более низкой температуре $\tau_5 = 560\,^\circ$C.

Динамические механические свойства материалов на основе пенокомпозитов Аримида с пенополиимидным связующим ДФО–ДАДФЭ и ДФО–ДАДФМ определяли в интервале температур от -50 до $320\,^\circ$C (рис. 3). Кривая температурной зависимости E'' показывает максимум для пенокомпозита на основе ДФО–ДАДФЭ при температуре $\sim 217\,^\circ$C, что обусловлено температурой стеклования. Для пенополиимидного композита на основе ДФО–ДАДФМ температура стеклования, определенная как максимум E'', несколько выше и составляет $233\,^\circ$C. Кроме того, было обнаружено, что модуль упругости E' для образца композита на основе ДФО–ДАДФЭ выше по сравнению с модулем упругости композита на основе ДФО–ДАДФМ, что связано с более высокой плотностью пенополиимидного композита ДФО–ДАДФЭ (см. таблицу).

Таким образом, в работе впервые получены легкие пенокомпозиты ($\rho = 0.22-0.25$ g/cm^3) на основе полиимидных связующих ДФО–ДАДФЭ и ДФО–ДАДФМ с непрерывными полиимидными волокнами. Полученные пенополиимидные композиты обладают высоким уровнем теплостойкости ($233\,^\circ$C) и температурой начала потери массы ($586\,^\circ$C). Максимальная прочность композитов при изгибе (12 MPa) при плотности 0.25 g/cm^3 достигается в случае использования в качестве связующего ДФО–ДАДФЭ.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-20001 (https://rscf.ru/project/23-13-20001/) и регионального гранта Санкт-Петербургского научного фонда.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] L. Stan, T. Malutan, I. Volf, M. Popa, C.E. Tincu, C.S. Stan, Int. J. Mol. Sci., **23** (24), 16004 (2022). DOI: 10.3390/IJMS232416004

[2] H. Zhang, X. Fan, W. Chen, Y. Wang, C. Liu, B. Cui, G. Li, J. Song, D. Zhao, D. Wang, L. Zhao, X. Zhang, H. Xu, C. Chen, Composites B, **228** 109405 (2022). DOI: 10.1016/J.COMPOSITESB.2021.109405

[3] T. Zhang, Y. Zhao, X. Ma, K. Wang, Mater. Lett., **300**, 130154 (2021). DOI: 10.1016/J.MATLET.2021.130151

[4] N.N. Wang, H. Wang, Y.Y. Wang, Y.H. Wei, J.Y. Si, A.C.Y. Yuen, J.S. Xie, B. Yu, S.E. Zhu, H.D. Lu, W. Yang, Q.N. Chan, G.H. Yeoh, ACS Appl. Mater. Interfaces, **11** (43), 40512 (2019). DOI: 10.1021/ACSAMI.9B14265/SUPPL_FILE/AM9B14265_SI_004.AVI

[5] V. Svetlichnyi, K. Polotnyanshchikov, G. Vaganov, A. Kamalov, E. Ivan'kova, T. Sukhanova, A. Ivanov, E. Popova, L. Myagkova, V. Yudin, Polym. Eng. Sci., **64** (10), 4947 (2024). DOI: 10.1002/PEN.26893

[6] W. Gu, G. Wang, M. Zhou, T. Zhang, G. Ji, ACS Appl. Mater. Interfaces, **12** (43), 48246 (2020). DOI: 10.1021/ACSAMI.0C15771

[7] J. Li, G. Zhang, J. Li, L. Zhou, Z. Jing, Z. Ma, Polym. Adv. Technol., **28** (1), 28 (2017). DOI: 10.1002/PAT.3851
[8] Z. Zhu, H. Yao, F. Wang, J. Dong, K. Wu, J. Cao, D. Long, Macromol. Mater. Eng., **304** (5), 1800676 (2019). DOI: 10.1002/mame.201800676
[9] X. Li, H. Zou, P. Liu, J. Appl. Polym. Sci., **132** (32), 42355 (2015). DOI: 10.1002/APP.42355
[10] H. Liu, S. Chen, H.Y. Mi, Y. Wang, C. Liu, X. Wang, Chem. Eng. J., **496**, 154407 (2024). DOI: 10.1016/J.CEJ.2024.154384
[11] Y. Liu, D. Wang, J. Li, Front. Mater., **10**, 122497 (2023). DOI: 10.3389/FMATS.2023.1224883/BIBTEX
[12] К.С. Полотнянщиков, В.Е. Юдин, В.М. Светличный, Г.В. Ваганов, Вопросы материаловедения, № 3 (115), 178 (2023). DOI: 10.22349/1994-6716-2023-115-3-178-187