

УДК 691.175.2

УГЛЕПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВЫХ ПОЛИИМИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОКОНУСАМИ

Г. В. ВАГАНОВ^{1,2+}, В. Е. ЮДИН^{1,2}, В. Ю. ЕЛОХОВСКИЙ¹, Л. А. МЯГКОВА¹, В. М. СВЕТИЧНЫЙ¹, Е. М. ИВАНЬКОВА¹¹ ГНУ «Институт высокомолекулярных соединений РАН», В.О. Большой проспект, 31, 199004 Санкт-Петербург, Россия.² ГНУ «Казанский (Приволжский) федеральный университет», ул. Кремлевская, 18, 420008 Казань, Россия.

Методом электростатического распыления на углеродную ткань порошкового полиимидного связующего (олигоимида ИДА), модифицированного углеродными наноконусами, с последующим каландрированием и прессованием препрегов получены углепластики. Определены механические характеристики полученных углепластиков такие, как прочность при изгибе, модуль упругости при сдвиге и вязкость межслоевого разрушения в диапазоне температур от –50 °С до 200 °С.

Ключевые слова: углепластик, полиимидное связующее, электростатическое распыление, углеродные наноконусы, механические свойства.

Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) конструкционного назначения, в том числе армированные углеродными волокнами, широко применяются в различных областях техники. Обладая высокой удельной прочностью, сравнимой с металлами, и имея значительно меньший вес, ПКМ конструкционного назначения используются в авиационной и аэрокосмической промышленности, в транспортном машиностроении, строительстве и т.п. [1–3]. Наряду с традиционно используемыми эпоксидными связующими все большее значение для композиционных материалов приобретают связующие способные длительно сохранять высокую работоспособность при температурах более 200 °С, а также криогенных. Сочетание теплостойкости, прочности, жесткости и вязкости разрушения делает углепластики на основе полиимидных связующих перспективными для изготовления деталей конструкций высокоскоростных транспортных средств и т.п. [4].

К настоящему времени в литературе накоплены обширные сведения по синтезу и исследованию свойств большого числа полиимидных связующих, которые перерабатывают в армированные углеродными волокнами композиционные материалы [5, 6]. При этом наивысший уровень теплостойкости достигается при использовании термореактивных связующих [7]. Однако, приме-

нение термореактивных полиимидных связующих для изготовления элементов конструкций высокоскоростных транспортных средств, работающих при повышенных температурах, ограничено. Это связано в первую очередь с тем что, обладая высокой стабильностью размеров, термостойкостью и стойкостью к различным внешним воздействиям окружающей среды такие углепластики относятся к хрупким материалам, с невысокими значениями трансверсальной и сдвиговой прочности.

Одним из перспективных вариантов решения данной задачи является создание углепластиков комбинированного наполнения, в которых непрерывное углеродное волокно сочетается со связующим, в объеме которого равномерно распределены ультрадисперсные углеродные частицы [8]. Выбор углеродных ультрадисперсных частиц не случаен. В ходе исследования полимерных материалов содержащих ультрадисперсные частицы замечено [9], что: путь движения трещины в композите с малыми включениями требует больших затрат энергии; ультрадисперсные частицы не являются концентраторами напряжений в отличие от более крупных частиц; введение частиц приводит к упорядочению морфологической структуры полимера; ультрадисперсные частицы могут служить в качестве центров сшивки полимерной сетки (т.е. способны залечивать дефекты сетки); частицы могут агломерироваться, образуя простран-

+ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: glebvaganov@mail.ru.

ственный каркас в объеме полимерного композиционного материала.

В последнее время появилось много сведений о модифицирующем влиянии углеродных нанотрубок на механические свойства слоистых полимерных композиционных материалов [8, 10]. Например, в ходе наших более ранних исследований было показано, что введение малых количеств углеродных наночастиц в эпоксидные порошковые композиции приводит к повышению межслоевой вязкости разрушения углепластиков на их основе [11]. Наряду с углеродными нанотрубками для повышения межслоевой вязкости разрушения углепластика можно использовать сравнительно новый тип углеродного наномодификатора – углеродные наноконусы, отличающиеся легкостью диспергирования [12].

На сегодняшний день термостойкие углепластики получают, главным образом, традиционными способами, т.е. с использованием раствора полиимида. Однако, данные углепластики являются достаточно пористыми вследствие невозможности полного удаления высококипящего растворителя такого, например, как N-метилпирролидон, обычно используемого для растворения полиамидокислоты или олигоимида. В результате высокой пористости углепластик имеет низкий уровень механических характеристик особенно при сдвиге. В связи с этим в последнее время наметилась тенденция к отказу от традиционного растворного способа изготовления препрега в пользу нанесения связующего в виде порошка на углеродную ткань в электростатическом поле. Интенсивному развитию этого направления способствует ряд факторов технико-экономического и экологического характера. Материалы, получаемые на основе порошков полимеров, обладают улучшенным качеством при меньшей себестоимости по сравнению с материалами, получаемые традиционными способами с использованием растворов полимеров [13].

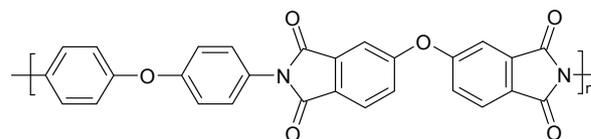
Цель работы – получение термостойких углепластиков на основе порошковых полиимидных связующих, модифицированных углеродными наноконусами и исследование их структуры и термомеханических свойств.

Постановка задачи исследования

В качестве армирующего наполнителя для получения углепластика была использована однонаправленная углеродная ткань ЭЛУР П-0,08 с линейной плотностью 15 г/м. Для модификации свойств углепластиков использовали углеродные наноконусы (СС), представляющие собой смесь наноконусов и нанодисков (продукт компании n-TEC (Норвегия), содержащие в своем составе: 20% наноконусов (высота конуса 0,3–0,8 мкм, диаметр базы 1–2 мкм, толщина стенки 20–50 нм), 70% нанодисков (Ø0,8–3,0 мкм, толщина стенки 20–50 нм), 10% сажи.

В качестве матрицы углепластика использо-

вали полиимидное связующее ИДА (ИмидДиАцетильный), разработанный в ИВС РАН [14]. Связующее типа ИДА на основе диангирида 3,3', 4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (диангирид ДФО) и бис-(4-ацетиламино)дифенилоксида (диацетильное производное диамина ДАДФЭ) было получено при взаимодействии исходных компонентов в расплаве при 280–290 °С с удалением 10–15% летучих. Получение связующего ИДА протекает по реакции переацилирования 1,4-бис-(ацетиламино)ариленов диангиридами тетракарбоновых кислот [14]. На первых стадиях реакции образуется набор олигомеров, содержащих ангидридную и N-ациламинную группу, который используется в качестве форполимера для пропитки углеткани. Реакция протекает в расплаве, причем значение вязкости расплава при 150 °С составляет ~100 Па·с, что позволяет добиться качественной пропитки углеткани. Дальнейшая термообработка олигоимидов при 350 °С в течение 1-го часа приводит к получению полиимида, имеющего следующую структуру:



Получение наномодифицированного связующего проводили методом экструдирования. В порошкообразное олигоимидное связующее ИДА вводилось различное количество порошкообразного модификатора СС (содержание варьировалось от 1 до 7 мас.%) и смесь перемешивалась в шаровой мельнице в течение 30 мин при комнатной температуре. После этого смесь двух порошков (ИДА и СС) порционно загружалась в двухшнековый микросмеситель (DSMXplore, Голландия). Максимальная загрузка в микросмеситель составляла 5,5 г. Процесс перемешивания расплава ИДА с углеродными наноконусами протекал при 150 °С и скорости вращения шнеков 200 об/мин в течение 5 мин, затем ИДА с диспергированными в нем наночастицами выгружалась из микросмесителя. Полученная масса после охлаждения до комнатной температуры измельчалась в шаровой мельнице до порошкообразного состояния.

Получение углепластиков на основе связующего ИДА

Углеродная ткань нарезалась на заготовки размером 16×14 см для последующего нанесения на них порошкообразного связующего ИДА методом электростатического напыления с использованием электростатического распылителя «Лидер» (Россия). В бункер пистолета-распылителя засыпался порошок, а заготовки углеродной ткани крепились на заземленном стенде. Частицы порошка, проходя через ствол распылителя, заряжа-

лись и осаждались на поверхности углеродной ткани. Порошок связующего проникал в межволоконное пространство ткани и не сыпался с нее, что позволяло производить дальнейшие манипуляции с тканью и осевшим на ней порошком, по крайней мере, в течение 1 ч. Затем, для окончательного получения препрега производилась термообработка углеродной ткани с нанесенным на нее полимерным порошком путем прокатки полученных образцов через нагретые до 150 °С валы термостатируемого каландра (разработка ИВС РАН). Скорость вращения валов для всех образцов одинакова и равна 5 об/мин. Углеродная ткань с нанесенным на нее полимером в виде порошка укладывалась между листами тефлоновой пленки и прокатывалась через каландр. В процессе термообработки происходило смачивание волокон расплавленным полимером, его растекание и проникновение под действием капиллярных сил в межволоконное пространство.

Полученные в результате прокатки через каландры препрега нарезались на заготовки с размерами 15×3,2 см. Заготовки укладывались и пакетировались (в 36 слоев) в пресс-форму. С одного края, в середину (между 18-ым и 19-ым слоем) слоев, закладывалась полиимидная пленка 3 см в длину и 3,2 см в ширину для получения в этом месте трещины, необходимой для последующего испытания углепластика на вязкость межслоевого разрушения. Затем проводилось прессование препрегов при температуре 350 °С в течение 1 ч и давлении ~1 МПа.

Методы исследования углепластиков

Образцы углепластиков для определения вязкости межслоевого разрушения (или критической скорости высвобождения энергии деформирования) G_{1C} имели характерные размеры: ширина ~15 мм, длина 120 мм, толщина ~3 мм, $l_0 = 30$ мм (l_0 – начальная длина трещины, т.е. расстояние от ее вершины до оси приложения усилий). Образцы углепластиков испытывали на разрывной машине 1958У-10-1 (Россия) (рис. 1) при комнатной температуре и при температурах –50 °С, 100 °С, 150 °С и 200 °С по методу «двойной консольной



Рисунок 1 – Образец углепластика для испытания межслоевой вязкости разрушения

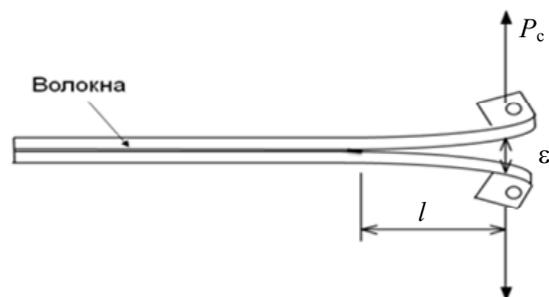


Рисунок 2 – Метод двойной консольной балки при определении межслоевой вязкости разрушения, где P и ϵ – сила и деформация при нагружении; l – расстояние от деформируемого конца образца до вершины вновь образуемой трещины

балки» (рис. 2) в соответствии с ASTM D 5528–01 [15]. Скорость нагружения образца за берега трещины составляла 10 мм/мин. Суть испытания заключалась в регистрации трех величин: l (расстояние от деформируемого конца образца до вершины вновь образуемой трещины), P_c (значения усилия P в момент «страгивания» трещины) и δ_c (значения перемещения деформируемых концов образца δ по оси действия усилий в тот же момент). В эксперименте фиксировали серию последовательных кривых нагружение–разгрузка для желаемых приращений трещины в предположении, что каждая из отщепляемых половинок ведет себя, как упругая консольная балка. В этом случае вязкость межслоевого разрушения G_{1C} определяется выражением:

$$G_{1C} = (3P_c \delta_c) / (2bl),$$

где P_c и δ_c – критические значения усилия P и прогиба δ , соответствующие моменту «страгивания» трещины в образце; b – ширина образца; l – длина трещины перед «страгиванием». Величина G_{1C} усреднялась по 5-ти измерениям по мере продвижения трещины для каждого образца углепластика.

Испытания на прочность при изгибе σ_b углепластиков проводились методом трехточечного изгиба на разрывной машине 1958У-10-1 при комнатной температуре и при температурах –50 °С и 150 °С. Образцы для испытания на трехточечный изгиб представляли собой пластины толщиной ~1 мм и шириной ~4 мм. Расстояние между опорами 30 мм, скорость нагружения образца составляла 2 мм/мин.

Вязкость расплавов полимерных связующих определяли на реометрической системе MCR-301 фирмы Anton Paar (Австрия), используя пару конус–плоскость. Испытание проводилось в сдвиговом режиме при скорости сдвига от 100 до 0,0001 с⁻¹ при температуре 150 °С, соответствующей температуре каландрирования и экструдирования углеродных наноконусов в расплаве олигоимида. Кроме того, с помощью данного прибора измеряли модули упругости G' и потерь G'' при сдвиге углепластиков в режиме вынужденных

крутильных колебаний при частоте 1 Гц, амплитуде 0,1% и при изменении температуры от 20 °С до 500 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин.

Морфологию сколов углепластика исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии на приборе Supra 55 VP фирмы Carl Zeiss (Германия).

Результаты исследования и их обсуждение

Для равномерной пропитки волокон полимерным связующим большое значение, помимо смачиваемости, имеет и вязкость расплава полимера, которая может возрасти при наполнении его наночастицами [16]. Причина повышения вязкости расплава полимера при добавлении в него наночастиц заключается в образовании структурной (перколяционной) сетки из наночастиц в объеме полимерной матрицы.

В связи с этим была исследована вязкость расплава ИДА, наполненного углеродными наноконусами (рис. 3). При введении углеродных наноконусов в олигоимид наблюдается резкое повышение вязкости расплава при низкой скорости сдвига ($0,1 \text{ с}^{-1}$). Повышение вязкости при низкой скорости сдвига, по-видимому, связано с образованием структурной сетки из углеродных наноконусов в олигоимиде [17]. Поскольку связи в такой структурной сетке носят физический характер, то при увеличении напряжения сдвига происходит их разрыв, что приводит к снижению вязкости расплава композитов ИДА с СС (рис. 3). Следует также отметить, что при низкой скорости сдвига вязкость композиций ИДА + 7 мас.% СС ниже, чем вязкость композиции, содержащей 5 мас.% СС. Такой характер изменения реологических

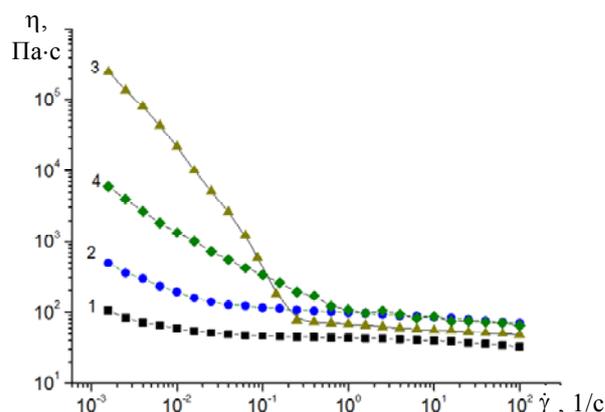


Рисунок 3 – Зависимость вязкости расплава ИДА η , наполненного углеродными наноконусами, от скорости сдвига $\dot{\gamma}$: 1 – ИДА; 2 – ИДА + 1% СС; 3 – ИДА + 5% СС; 4 – ИДА + 7% СС

наусов в олигоимиде [17]. Поскольку связи в такой структурной сетке носят физический характер, то при увеличении напряжения сдвига происходит их разрыв, что приводит к снижению вязкости расплава композитов ИДА с СС (рис. 3). Следует также отметить, что при низкой скорости сдвига вязкость композиций ИДА + 7 мас.% СС ниже, чем вязкость композиции, содержащей 5 мас.% СС. Такой характер изменения реологических

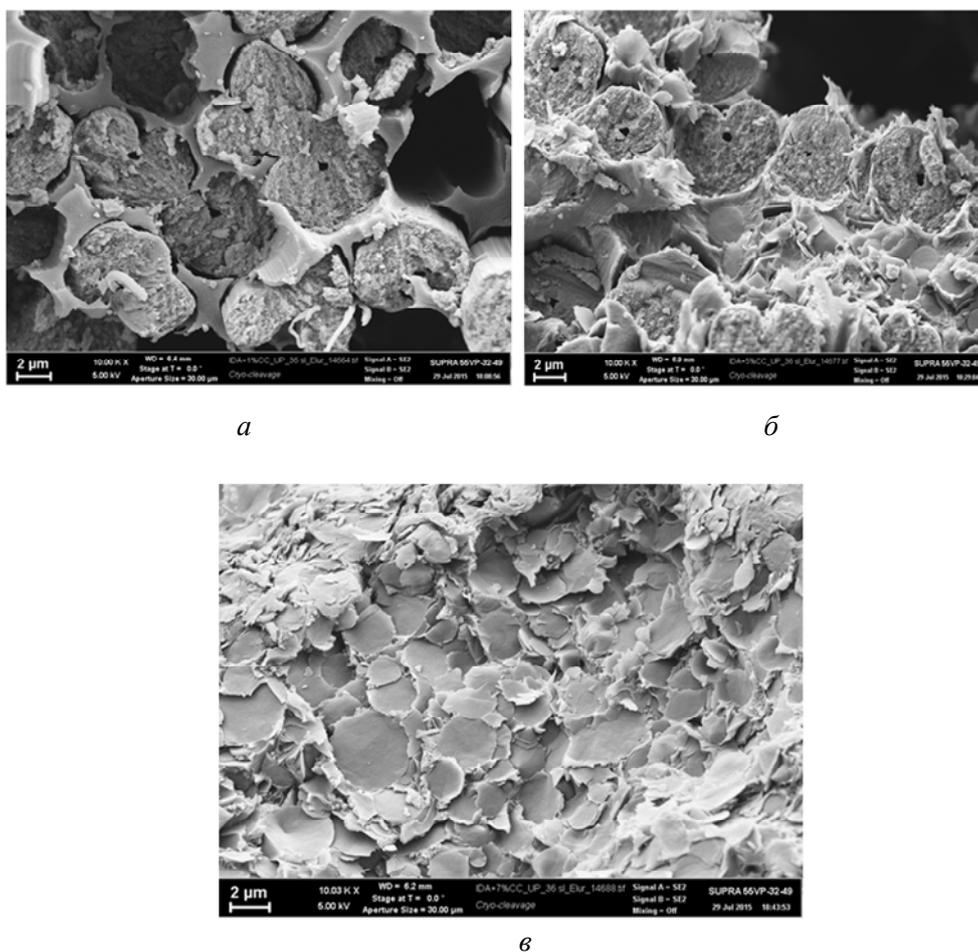


Рисунок 4 – Поверхность разрушения однонаправленного углепластика полученного на основе связующего ИДА, модифицированного углеродными наноконусами: а – ИДА + 1% СС; б – ИДА + 5% СС; в – ИДА + 7% СС

свойств при введении 7 мас.% СС, по сравнению с 5 мас.% СС, по-видимому, связан с тем, что при высоком наполнении (7 мас.%) не удается разрушить все агрегаты углеродных наноконусов до единичных наноразмерных частиц и часть наноконусов так и остается в олигоимиде в виде агрегатов [18].

На рис. 4 представлены микрофотографии поверхности разрушения углепластиков, полученных на основе связующего ИДА, модифицированного углеродными наноконусами. Для углепластиков содержащих 1 и 5 мас.% СС можно отметить вполне удовлетворительное диспергирование агрегатов наночастиц в углепластике. С повышением концентрации углеродных наноконусов в олигоимиде наблюдается образование агрегатов наночастиц (рис. 4, в). Такие результаты сопоставимы с данными исследования реологических свойств композиций ИДА + 7% СС.

Термомеханические свойства углепластика

Результаты исследований температурных зависимостей модулей упругости и потерь при сдвиге полученных углепластиков представлены на рис. 5. Температура стеклования T_g полиимидной матрицы, модифицированной углеродными наноконусами, определенная как температура максимума модуля потерь при сдвиге на его температурной зависимости, практически не зависит от введения углеродных наноконусов (в диапазонах от 1 до 7 мас.%) и колеблется около 270 °С. Введение углеродных наноконусов приводит к незначительному повышению модуля упругости при сдвиге G' при комнатной температуре (см. табл.). Следует также, отметить наличие максимума при температуре 100 °С для всех исследуемых углепластиков (рис. 5). Присутствие такого максимума обусловлено существованием β -перехода (β -релаксации) в полиимидных матрицах. При этом наличие β -перехода в полиимидах обычно связывают с колебательной подвижностью арома-

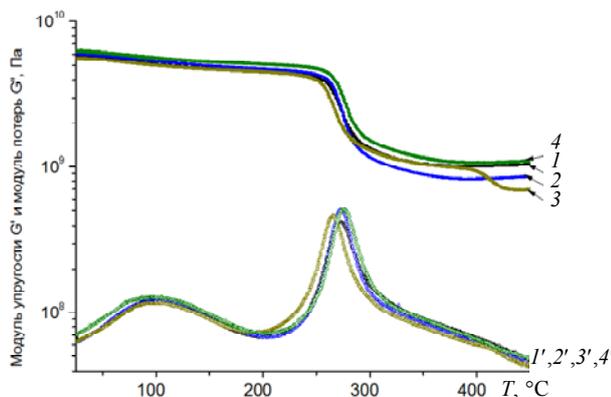


Рисунок 5 – Температурные зависимости модулей упругости G' (1–4) и потерь G'' (1'–4') при сдвиге углепластиков на основе: 1, 1' – ИДА; 2, 2' – ИДА + 1% СС; 3, 3' – ИДА + 5% СС; 4, 4' – ИДА + 7% СС

тических циклов [4].

Изучение механических свойств углепластиков на основе связующего ИДА показало, что при снижении температуры от комнатной до –50 °С прочность и модуль при изгибе практически не изменяются и остаются на высоком уровне 1600 МПа и 1520 МПа, соответственно (таблица). При достижении температуры 150 °С прочность при изгибе незначительно снижается (1280 МПа). Такое поведение вероятно связано с наличием β -перехода при температур 150 °С (см. рис. 5). Аналогичная картина наблюдается при введении углеродных наноконусов: при комнатной температуре и температуре –50 °С прочность при изгибе практически не изменяется и колеблется от 1500 до 1620 МПа, а при повышении температуры происходит незначительное снижение данной характеристики. При этом введение углеродных наноконусов практически не оказывает влияния на модуль упругости при изгибе (см. таблицу).

Анализ изменения межслоевой вязкости разрушения углепластика на основе полиимидного связующего в зависимости от температуры испытания (от –50 до 200 °С) показывает, что межслоевая вязкость разрушения незначительно изменяется при снижении температуры от комнатной до –50 °С и составляет 341 Дж/м² (при 20 °С) и 470 Дж/м² (при –50 °С), соответственно (рис. 6). При возрастании температуры испытания до 100 °С наблюдается повышение данного показателя до 659 Дж/м². Последующее повышение температуры приводит к дальнейшему росту межслоевой вязкости разрушения и достигает 910 Дж/м² при температуре испытания 200 °С. Данное повышение межслоевой вязкости разрушения, по-видимому, связано с наличием в этой области низкоэнергетического релаксационного β -перехода у углепластика на основе ИДА (см. рис. 5). Наличие β -перехода, главным образом, обуславливает локальную пластическую деформацию матрицы в вершинах трещины при испы-

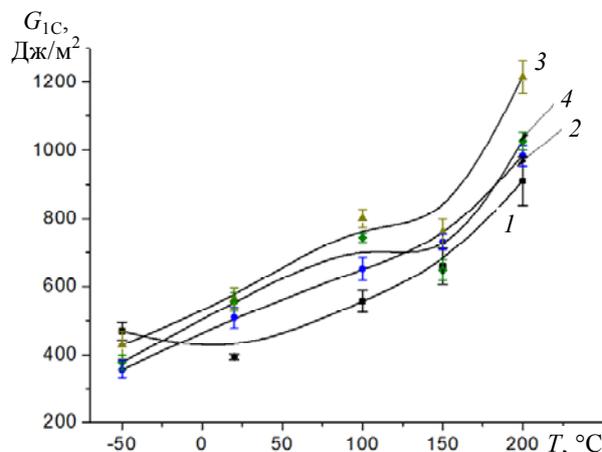


Рисунок 6 – Зависимость трещиностойкости G_{IC} углепластиков, наполненных углеродными наноконусами от температуры T : 1 – ИДА; 2 – ИДА + 1% СС; 3 – ИДА + 5% СС; 4 – ИДА + 7% СС

Термомеханические свойства углепластиков на основе полиимидного связующего ИДА

Образец	$T_{изм}$, °C	σ_b , МПа	E' , ГПа	G' , ГПа	T_g , °C
ИДА	20	1600±19	125±5,5	5,7	273
	-50	1520±66	122±2,2		
	150	1280±47	126±5,1		
ИДА + 1% СС	20	1620±77	131±11,1	6,01	272
	-50	1670±121	128±10,2		
	150	1337±99	129±2,2		
ИДА + 5% СС	20	1500±43	117±11,1	5,7	267
	-50	1560±63	115±10,2		
	150	1160±18	110±6,0		
ИДА + 7% СС	20	1600±129	129±8,2	6,3	275
	-50	1560±33	123±2,8		
	150	1270±94	117±4,5		

σ_b – прочность при изгибе; E' – модуль упругости при изгибе; G' – модуль упругости при сдвиге; T_g – температура стеклования, определенная по максимуму модуля потерь при сдвиге

тании [19]. Появление локальной пластической деформации может приводить к ограничению роста трещины, вызванную разрывом волокна или каким-либо другим дефектом [20].

При введении углеродных наноконусов наблюдается повышением межслоевой вязкости разрушения, как при комнатной, так и при повышенных температурах испытаний при всех исследуемых концентрациях. Введение до 5 мас.% СС приводит к повышению параметра G_{1C} на 60% при комнатной температуре и на 35% при температуре 200 °C по сравнению с ненаполненным олигоимидом. Увеличение трещиностойкости при введении углеродных наноконусов, вероятно, связано с препятствованием росту трещины наночастицами и большими затратами энергии при распространении трещины в композите с углеродными наноконусами. При дальнейшем увеличении концентрации углеродных наноконусов наблюдается незначительное снижение межслоевой вязкости разрушения, что, по-видимому, связано с частичной их агрегацией.

Выводы

В работе получены тепло- и термостойкие углепластики методом электростатического распыления порошкообразного олигоимид ИДА, модифицированного углеродными наноконусами.

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

Результаты проведенных исследования показали перспективность модифицирования добавками углеродных наноконусов олигоимид как способа приготовления новых наноконструкционных

материалов с повышенными эксплуатационными свойствами. Установлено, что введение малых количеств (до 7 мас.%) углеродных наноконусов приводит к значительному повышению параметра G_{1C} как при комнатной температуре (максимально на 60%), так и при 200 °C (максимально на 35%). При этом другие механические характеристики, такие как прочность и модуль при изгибе, а также температура стеклования практически не изменяются.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки, грант № 14.Z50.31.0002 (руководитель проф. Кенни).

Обозначения

ПКМ – полимерные композиционные материалы; ИДА – Имид ДиАцетильный; СС – наноконусы.

Литература

1. Берлин, А.А. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология / А.А. Берлин, С.Л. Баженов, А.А. Кульков, В.Г. Ошмян. – Долгопрудный: Изд. дом «Интеллект», 2009. – 352 с.
2. Díez-Pascual, A.M. Multiscale fiber-reinforced thermoplastic composites incorporating carbon nanotubes: A review / A.M. Díez-Pascual, M. Naffakh, C. Marco, M. Gómez-Fatou and G.J. Ellis // Cur. Opin. Solid St. Mat. Sci. – 2014. – V. 18. – P. 62–80.
3. Zhou, Y.X. Improvement in electrical, thermal and mechanical properties of epoxy by filling carbon nanotube / Y.X. Zhou, P.X. Wu, Z.-Y. Cheng, J. Ingram, S. Jeelani // Exp. Polym. Lett. – 2008. – V. 2. – P. 40–48.
4. Бессонов, М.И. Полиимиды – класс термостойких полимеров / М.И. Бессонов, М.М. Котон, В.В. Кудрявцев, Л.А. Лайус. – Л.: Наука, 1983. – 328 с.
5. Светличный, В.М. Полиимиды со структурой полувзаимопроникающей сетки как связующие для углепластиков / В.М. Светличный, Л.А. Мягкова, В.Е. Юдин, Г.Н. Губанова, А.В. Грибанов, Ю.Н. Панов, М.Э. Вылегжанина,

- Т.Е. Суханова, Ю.Н. Сазанов, Г.Н. Федорова, В.В. Кудрявцев // *Высокомолек. соед. А.* – 2000. – Т. 42, № 2. – С. 291–298.
6. Юдин, В.Е. Частично кристаллические полиимиды в качестве связующих для углепластиков / В.Е. Юдин, В.М. Светличный, Г.Н. Губанова, А.И. Григорьев, Т.Е. Суханова, И.В. Гофман, А.Л. Диденко, Е.Н. Попова, Р.Н. Федорова, В.В. Кудрявцев // *Высокомолек. соед. А.* – 2002. – Т. 44, № 2. – С. 257–267.
 7. Popova, E.N. Carbon-reinforced plastics based on hybrid polyimide-organosilicon binders / E.N. Popova, V.E. Yudin, L.A. Myagkova, V.M. Svetlichnyi, E.A. Tatarinova, A.M. Muzafarov, N.N. Saprykina, V.Yu. Elokhovskii, G.V. Vaganov // *Russian Journal of Applied Chemistry.* – 2013. – V. 86, № 12. – P. 1873–1879.
 8. Karapappas, P. Enhanced Fracture Properties of Carbon Reinforced Composites by the Addition of Multi-Wall Carbon Nanotubes / P. Karapappas, A. Vavouliotis, P. Tsoira, V. Kostopoulos // *Journal of Composite Materials.* – 2009. – V. 43. – P. 977–986.
 9. Chiganova, G.A. Structure and properties of ultrafine diamond powder produced by detonation synthesis / G.A. Chiganova, A.S. Chiganov // *Inorganic Materials.* – 1999. – V. 35, No. 5 – P. 480–484.
 10. Zhou, Y. Fabrication and characterization of carbon/epoxy composites mixed with multi-walled carbon nanotubes / Y. Zhou, F. Pervin, L. Lewis, S. Jeelan // *Mat. Sci. Eng. A.* – 2008. – V. 475. – P. 157–165.
 11. Vaganov, G. Influence of Multiwalled Carbon Nanotubes on the Processing Behavior of Epoxy Powder Compositions and on the Mechanical Properties of their Fiber Reinforced Composites / G. Vaganov, V. Yudin, J. Vuorinen, E. Molchanov // *Polymer composites.* – 2015 – DOI: 10.1002/pc.23419.
 12. Молчанов, Е.С. Влияние наночастиц различной структуры и морфологии на термомеханические свойства углепластиков на основе порошковых эпоксидных композиций / Е.С. Молчанов, В.Е. Юдин, К.А. Кыдралиева, В.Ю. Елоховский, Г.В. Ваганов, Е.М. Иванькова. // *Механика композиционных материалов и конструкций.* – 2013. – Т. 19, № 3. – С. 384–394.
 13. Довгяло, В.А. Композиционные материалы и покрытия на основе дисперсных полимеров. Технологические процессы / В.А. Довгяло, О.Р. Юркевич. – Минск.: Наука і тэхніка, 1992. – 256 с.
 14. Светличный, В.М., Синтез пленкообразующих полиимидов по реакции переацилирования 1,4-бис(ацетиамидо)-ариленов диангидами тетракарбоновых кислот / В.М. Светличный, Л.А. Мягкова, В.В. Нестеров, Н.Г. Бельникевич, И.В. Гофман, Г.Н. Губанова, В.Е. Юдин, Т.А. Костерева, Ю.Н. Панов, А.И. Григорьев, Т.Е. Суханова, В.В. Кудрявцев // *Высокомолек. соед. А.* – 2002. – Т. 44, № 3. – С. 373–381.
 15. Sager, R.J. Interlaminar fracture toughness of woven fabric composite laminates with carbon nanotube/epoxy interleaf films / R.J. Sager, P.J. Klein, D.C. Davis, D.C. Lagoudas, G.L. Warren, H. Sue // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2011. – V. 121. – P. 2394–2405.
 16. Yudin, V.E. Synthesis and rheological properties of oligoimide/montmorillonite nanocomposites / V.E. Yudin, G.M. Divoux, J.U. Otaigbe, V.M. Svetlichnyi // *Polyme.* – 2005. – V. 46. – P. 10866–10872.
 17. Vermant, J. Quantifying dispersion of layered nanocomposites via melt rheology / J. Vermant, S. Ceccia, M.K. Dolgovskij, P.L. Maffettone, C.W. Macosko // *Journal of Rheology.* – 2007. – V. 51, № 3. – P. 429–450.
 18. Fan, Z. Rheology of multiwall carbon nanotube suspensions / Z. Fan, S.G. Advani // *The Society of Rheology, Inc. J. Rheol.* – 2007. – V. 514. – P. 585–604.
 19. Бабаевский, П.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций / П.Г. Бабаевский, С.Г. Кулик. – М.: Химия, 1991. – 336 с.
 20. Ishikawa, M. Brittle fracture in glassy polymers / M. Ishikawa, H. Ogawa // *J. Macromol. Sci., B, Phys.* – 1981. – V. 19, No. 3. – P. 421–443.

Vaganov G. V., Yudin V. E., Elokhovsky V. Yu., Myagkova L. A., Svetlichnyi V. M., and Ivankova E. M.
Carbon reinforced plastics based on powder polyimide binders modified by carbon nanocones.

Carbon reinforced plastics were processed by electrostatic spraying of the powdered polyimide resin (oligoimide IDA type) modified by carbon nanocones on the carbon fabric, respectively, followed by calendaring and mold pressing. The mechanical properties of the obtained carbon fiber composite materials, such as flexural strength, shear storage moduli and interlaminar fracture toughness at wide temperature range from –50 °C to 200 °C were investigated.

Keywords: carbon reinforced plastics, polyimide resin, electrostatic spraying, carbon nanocones, and mechanical properties.

Поступила в редакцию 10.09.2015.

© Г. В. Ваганов, В. Е. Юдин, В. Ю. Елоховский, Л. А. Мягкова, В. М. Светличный, Е. М. Иванькова, 2015.