

В.Г. Железняк¹, Л.В. Чурсова¹, М.М. Григорьев¹, Е.И. Косарина¹

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЫШЕНИЯ СОПРОТИВЛЯЕМОСТИ УДАРНЫМ НАГРУЗКАМ ПОЛИЦИАНУРАТА С МОДИФИКАТОРОМ НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНЫХ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

Рассмотрены композиции на основе арилдицианата и полиарилсульфона. Исследовано влияние введенного модификатора на сопротивляемость ударным нагрузкам арилдицианата, а также влияние полиарилсульфона на процесс структурирования, физико-химические и технологические свойства композиции.

Ключевые слова: арилдицианат, полиарилсульфон, структурирование, полициклотримеризация, ПКМ.

V.G. Zheleznyak¹, L.V. Chursova¹, M.M. Grigor'ev¹, E.I. Kosarina¹

STUDY OF AN INCREASE IN SHOCK RESISTANCE OF POLYCYANURATE WITH MODIFIER BASED ON LINEAR HEAT-RESISTANT POLYMERS

Compositions on the basis of aryldicyanate and polyarylsulfone were considered. An effect of introduction of modifier on shock resistance of aryldicyanate and an effect of polyarylsulfone on structuring process, physical, chemical and operational properties of the composition was studied.

Keywords: aryldicyanate, polyarylsulfone, structuring, polycyclotrimerization, PCM.

¹ Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Изменение реологических свойств композиций исследовали на вискозиметре Brookfield с рабочим узлом «конус–плита» согласно ТУ 1-595-12-994–2007; определение теплостойкости – по ISO 6721-1-10; ДСК-исследования – по ISO 6721-1-10 и ГОСТ 2812–83; определение ударной вязкости по Шарпи – по ГОСТ 4647–80; определение предела прочности и модуля при изгибе – по ГОСТ 25.604–82.

В качестве объектов исследования использовались композиции на основе мономера 2,2-бис(4-цианатофенил)пропана (мономер П-1) (ТУ 2398-003-49276085–2001, изм. 1), являющегося наиболее доступным мономером из ряда арилдицианатов, и полиарилсульфона ПСФФ-30 (ТУ 2226-455-00209349–2006) в качестве модификатора. Мономер П-1 – кристаллическое соединение, хорошо растворимое во многих органических растворителях; не гидролизует, устойчив при хранении в течение нескольких лет при температуре 20–40°C как в чистом виде, так и с нанесенным катализатором.

Создание современных полимерных композиционных материалов (ПКМ) для перспективных методов переработки (RTM- и RFI-технологии) на рабочие температуры >150°C невозможно без проведения поисковых исследований по разработке принципиально новых типов термореактивных связующих, поскольку требуемый в настоящее время уровень эксплуатационных характеристик ПКМ уже не может быть обеспечен традиционными связующими на основе эпоксидных, фенолформальдегидных, полиэфирных, олигоимидных и т. п. смол.

Одним из наиболее перспективных направлений решения задачи по созданию такого рода современных термореактивных связующих, перерабатываемых по препреговой технологии, представляется получение олигомеров реакцией полициклотримери-

зации мономеров, содержащих две и более функциональные группы с кратными связями между гомо- и гетероатомами, которая приводит в конечном итоге к образованию сшитой трехмерной структуры с одинаковыми межузловыми фрагментами и устойчивыми шестичленными ароматическими карбо- и гетероциклами в качестве узлов полимерной сетки [1, 2].

Полициклотримеризация мономеров с $N\equiv C$ -кратными связями приводит к образованию поли-1,3,5-триазиновых структур, содержащих в качестве узлов полимерной сетки термостойкие ароматические S-триазиновые гетероциклы, причем процесс циклотримеризации может быть остановлен на стадии получения низкоплавкого смолообразного олигомера.

Отверждение полициануратных связующих протекает без выделения низкомолекулярных летучих продуктов реакции и приводит к образованию политриазиновой матрицы, обладающей ценным комплексом свойств: тепло-, термо- и хемостойкостью, высокими диэлектрическими и адгезионными свойствами, устойчивостью к воздействию ионизирующего излучения, низкой газопроницаемостью, дугостойкостью и т. д.

Повышение сопротивления ударным нагрузкам матриц и ПКМ на их основе, а также трещиностойкости является весьма актуальной задачей. Многие способы повышения пластичности жестких матриц (структурная модификация, пластификация и др.) приводят к снижению прочности и модуля упругости, термостойкости, влагостойкости и др. Наиболее перспективна модификация матриц за счет гетерофазных дисперсий эластификацией стеклообразных матриц термопластами и эластомерами, в которых эластичная фаза с оптимальным размером частиц равномерно распределена по объему стеклообразной фазы, физически и химически взаимодействуют с ней [3, 4].

Связующие для препреговой технологии должны характеризоваться определенными реологическими характеристиками – минимальное значение вязкости связующего при температуре переработки должно быть в интервале 10–15 Па·с, а также обладать малой липкостью при комнатной температуре [5–7]. Поскольку триазиносодержащий олигомер со степенью конверсии функциональных групп не менее 50% представляет собой смолообразный продукт с низкими значениями вязкости при температуре переработки, в качестве полимерного загустителя для связующего предлагается использовать жесткоцепной линейный термостойкий полимер – полиарилсульфон ПСФФ-30.

Вискозиметрическим методом проведено исследование реокинетики процесса структурирования (до точки гелеобразования). Получены зависимости вязкости от продолжительности отверждения для композиций, содержащих 3, 10 и 33% ПСФФ-30 при температурах 160, 170 и 180°C. На рис. 1 представлены зависимости вязкости отверждающегося немодифицированного арилдицианата от продолжительности отверждения при различных температурах. При введении модификатора характер зависимостей не меняется.

Время гелеобразования определялось путем построения зависимостей $1/\eta - t$ (где η – вязкость связующего; t – время гелеобразования) на конечных этапах отверждения, пересечение которых с осью абсцисс определяет момент достижения бесконечной вязкости, т. е. гель-точки. Время гелеобразования для исследованных композиций приведено в табл. 1. По изменению времени гелеобразования от содержания модификатора можно судить о степени участия модификатора в химическом взаимодействии. Полученные значения времени гелеобразования удовлетворительно подчиняются аррениусовской температурной зависимости, по которой были рассчитаны энергии активации процесса отверждения (см. табл. 1).

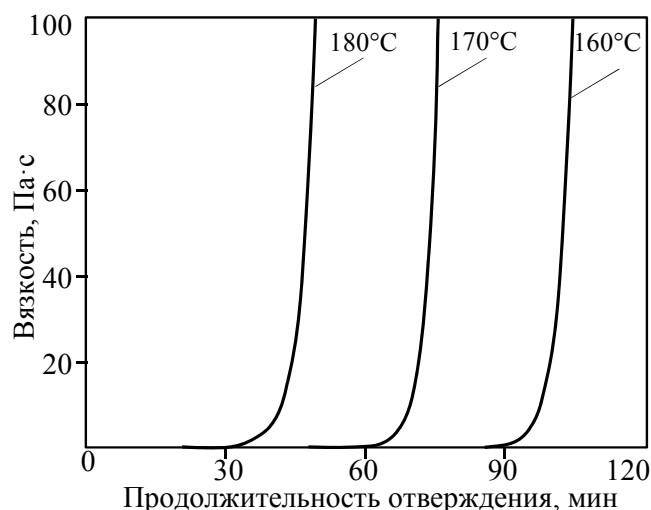


Рис. 1. Зависимость вязкости от продолжительности отверждения для немодифицированного арилдицианата

Таблица 1

Время гелеобразования композиций и энергия активации процесса отверждения композиций

Композиция	Время гелеобразования, мин, при температуре отверждения, °C			Энергия активации, кДж/моль
	160	170	180	
Арилдицианат	141	82	54	15
Арилдицианат + 3% ПСФФ-30	112	74	49	13
Арилдицианат + 10% ПСФФ-30	86	52	38	10
Арилдицианат + 33% ПСФФ-30	54	37	22	11

Методом ДСК определены температурные интервалы реакции отверждения модифицированных композиций. Кривые ДСК, полученные на калориметре DSC 822e фирмы «Mettler-Toledo», представлены на рис. 2. Видно влияние модификатора на кинетические параметры отверждения. По результатам разработан режим отверждения.

При температуре ~80°C наблюдается эндотермический пик, соответствующий температуре плавления непрореагировавшего мономера. Экзотермический пик начала полициклотримеризации наблюдается при 200°C, максимум экзотермического пика фиксируется при 250–260°C. Видно (см. рис. 2), что экзотермический пик начала реакции полициклотримеризации для композиции, содержащей 33% модификатора, смещен в сторону более низких температур по сравнению с экзотермическим пиком немодифицированного арилдицианата или наполненного небольшим количеством модификатора.

Определение теплостойкости полимерных матриц на основе модифицированных композиций проводили методом динамического механического анализа по изменению модуля упругости при осциллирующей нагрузке в зависимости от температуры и частоты на приборе DMA 242 C фирмы «Netzsch». Полученные результаты представлены в табл. 2.

На маятниковом копре PSd 50/15 определена ударная вязкость по Шарпи отвержденных отливок модифицированных композиций без надреза. Также на приборе Тиратест-2200 определены предел прочности и модуль упругости при изгибе (табл. 2).

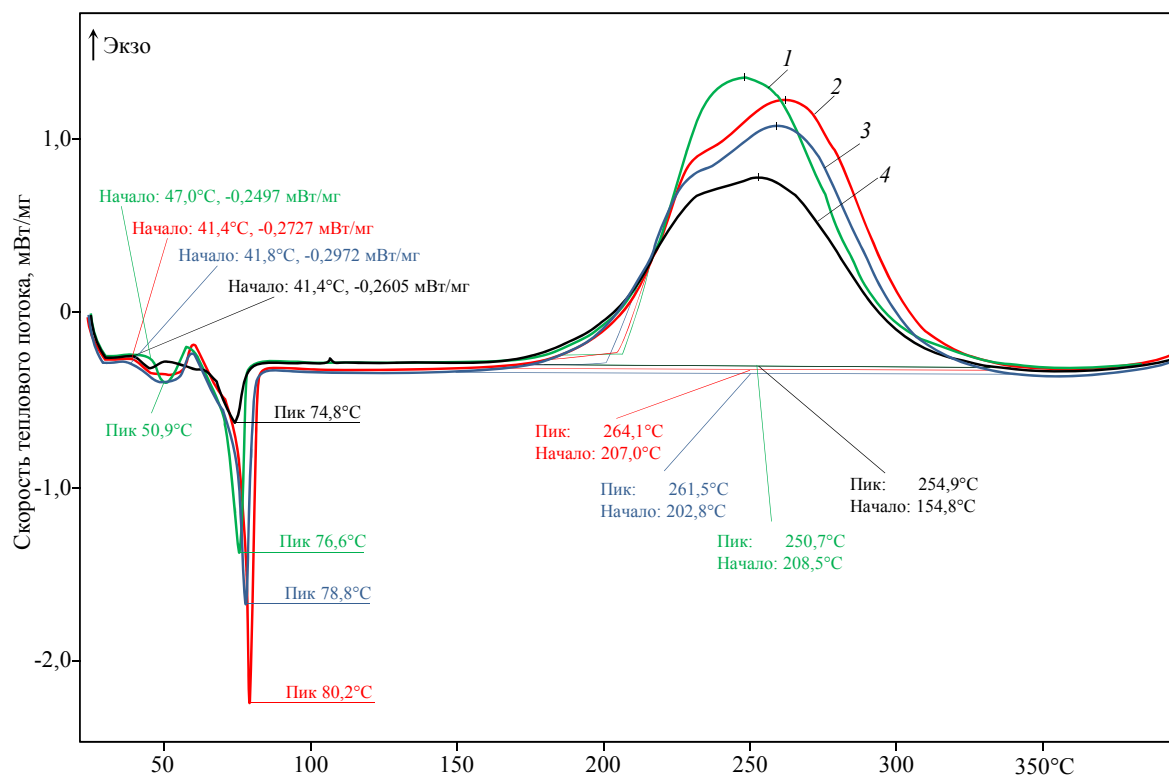


Рис. 2. Кривые ДСК для немодифицированного арилдицианата (1) и с введенным модификатором полиарилсульфоном (ПСФФ-30) в количестве 3 (2), 10 (3) и 33% (4)

Таблица 2

Физико-механические свойства композиций на основе арилдицианата

Композиция	a_k , кДж/м ²	$\sigma_{в.в.}$, МПа	$E_{в.}$, ГПа	Температура стеклования, °С
Арилдицианат	13,6	79,5	2,9	226,5
Арилдицианат + 3% ПСФФ-30	14,3	81,0	3,0	250,0
Арилдицианат + 10% ПСФФ-30	14,9	100,0	3,3	238,7
Арилдицианат + 33% ПСФФ-30	17,5	112,0	3,1	215,3

Таким образом, было изучено влияние полиарилсульфона на вязкость арилдицианата в процессе отверждения. Определено влияние количества модификатора на процесс структурирования при различных температурах и на физико-механические свойства композиций на основе арилдицианата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: Учеб. пособие. СПб.: Профессия. 2008. 560 с.
2. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди /Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ. 2012. 520 с.
3. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии. 2008. 822 с.
4. Полимерные смеси. Том II: Функциональные свойства: Пер с англ. /Под ред. Пола Д.Р., Бакнелла К.Б. СПб.: Научные основы и технологии. 2009. 606 с.
5. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия. 1977. 438 с.
6. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р., Чурсова Л.В. Особенности изготовления изделий из ПКМ методом пропитки под давлением //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 18–26.

7. Душин М.И., Хрульков А.В., Платонов А.А., Ахмадиева К.Р. Безавтоклавное формование углепластиков на основе препрегов, полученных по растворной технологии //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 43–48.

REFERENS LIST

1. Kerber M.L., Vinogradov V.M., Golovkin G.S. i dr. Polimernye kompozicionnye materialy: struktura, svojstva, tehnologija [Polymeric composite materials: structure, properties, technology]: Ucheb. posobie. SPb.: Professija. 2008. 560 s.
2. Istorija aviacionnogo materialovedenija. VIAM – 80 let: gody i ljudi [History of aviation materials science. VIAM – 80 years: years and people] /Pod obshh. red. E.N. Kablova. M.: VIAM. 2012. 520 s.
3. Mihajlin Ju.A. Konstrukcionnye polimernye kompozicionnye materialy [Constructional polymeric composite materials]. SPb.: Nauchnye osnovy i tehnologii. 2008. 822 s.
4. Polimernye smesi [Polymeric mixes]. Tom II: Funkcional'nye svojstva: Per s angl. /Pod red. Pola D.R., Baknella K.B. SPb.: Nauchnye osnovy i tehnologii. 2009. 606 s.
5. Vinogradov G.V., Malkin A.Ja. Reologija polimerov [Reologiya of polymers]. M.: Himija. 1977. 438 s.
6. Dushin M.I., Hrul'kov A.V., Muhametov R.R., Chursova L.V. Osobennosti izgotovlenija izdelij iz PKM metodom propitki pod davleniem [Features of production of products from PCM an impregnation method under pressure] //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 18–26.
7. Dushin M.I., Hrul'kov A.V., Platonov A.A., Ahmadijeva K.R. Bezavtoklavnoe formovanie ugleplastikov na osnove prepregov, poluchennyh po rastvornoj tehnologii [Non-autoclave molding carbon fiber based prepregs obtained by mortar technology] //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 43–48.