

УДК 678.8

В.Г. Железняк, Р.Р. Мухаметов, Л.В. Чурсова

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ ТЕРМОРЕАКТИВНОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА РАБОЧУЮ ТЕМПЕРАТУРУ ДО 400°C

Рассмотрена композиция на основе нитрила тетракарбоновой кислоты. Исследовано влияние условий синтеза композиции на физико-химические и технологические свойства.

Ключевые слова: термостойкое связующее, катализатор, композиционный материал.

A composition based on tetracarboxylic acid nitril was considered. The effect of synthesis conditions of the composition on physical-chemical and processing properties was investigated.

Key words: heat-resistant binder, catalyst, composite material.

Постоянно растущие требования к повышению эффективности, ресурса и надежности авиационных конструкций заставляют интенсивно искать новые материалы, конструктивные решения, методы проектирования и технологические процессы. Для авиационно-космической техники наиболее перспективными считаются КМ, использование которых обеспечивает максимальный рост весового совершенства конструкций [1].

В качестве связующих для высокопрочных теплостойких КМ перспективно использование связующих на основе технологичных промышленных изоцианатов, карбодиимидов, тетранитрилов и циановых эфиров, а также замещенных и незамещенных полифункциональных цианамидов. Эти соединения легко и, как правило, высокоселективно вступают в реакцию циклотримеризации, ускоряемую рядом эффективных каталитических систем. Таким образом, создание опытных рецептур связующих возможно с использованием соединений с кратными азотсодержащими связями, способных к образованию термостабильных гетероциклов в структуре полимера [2].

Причины склонности $C\equiv N$ -содержащих соединений к образованию стабильного циклического тримера заключается в том, что при переходе от мономера к тримеру происходит потеря энthalпии π -связи и, кроме того, циклический тример стабилизируется благодаря сочетанию наиболее выгодных валентных углов (~120 град) и планарности цикла, допускающей образование $R\pi-R\pi$ -ароматической системы. О высокой стабильности цикла в S-триазилах свидетельствует и то, что многие производные S-триазина не полимеризуются при температурах до 500°C [3–5].

Реакция циклотримеризации нитрилов может быть ускорена многочисленными катализаторами. Так, активными катализаторами реакции являются галогениды координационно-ненасыщенных металлов. Наличие в $C\equiv N$ -группе нитрилов не поделенной электронной пары, а также электронных π -связей, способствуют присоединению кислот Льюиса к электронной паре азота с образованием сильно электрофильных молекулярных со-

единений. Предположительно присоединение к нитрилу больше одного эквивалента электрофильного соединения вызвано образованием так называемых π -комплексов.

На первом этапе работы базовый тетранитрил (мономер ТН) полимеризовался с использованием различных катализаторов и определялись реологические характеристики полученных композиций (рис. 1). Видно, что наибольшей каталитической способностью обладает 4,4'-диаминодифенилсульфон (ДДС). На основании данных физико-химического анализа, а также с точки зрения технологии переработки перспективного связующего оптимальной жизнеспособностью (рис. 2) обладает композиция, в состав которой входит катализатор на основе комплекса трехфтористого бора с бензиламином (УП-605/3).

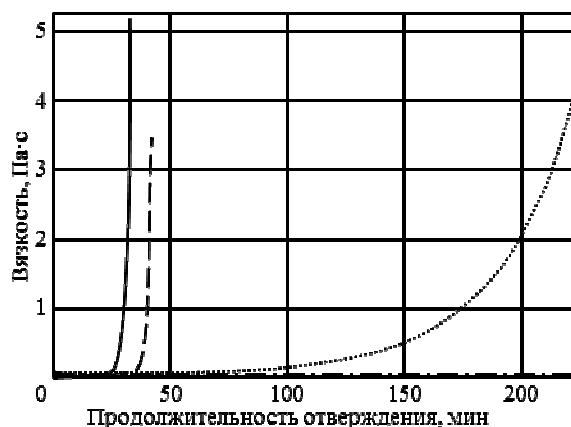


Рис. 1. Зависимость вязкости от продолжительности отверждения при температуре 230°C для композиций тетранитрила с различными катализаторами: 2,5% ДДС (—); 2,5% ДЦДА (---); 2,5% УП-605/3 (— · —); 2-фенилимидазол без катализатора (···)

Реакция ТН с УП-605/3 исследовалась методом ДСК (рис. 3). Чистый ТН плавится при температуре 185–187°C. Для получения гомогенной смеси в расплав мономера при интенсивном перемешивании вводится расчетное количество ката-

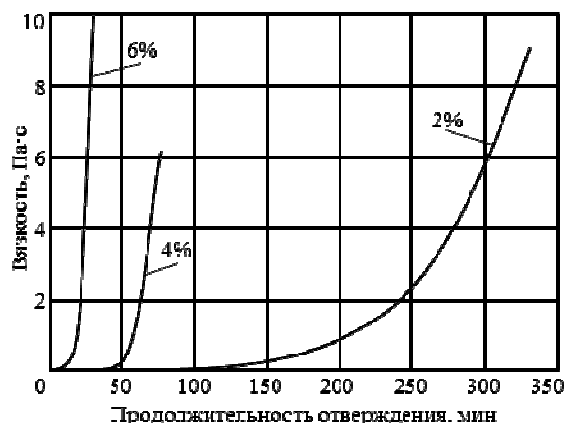


Рис. 2. Зависимость вязкости от продолжительности отверждения при температуре 230°C для композиций с различным содержанием катализатора УП-605/3

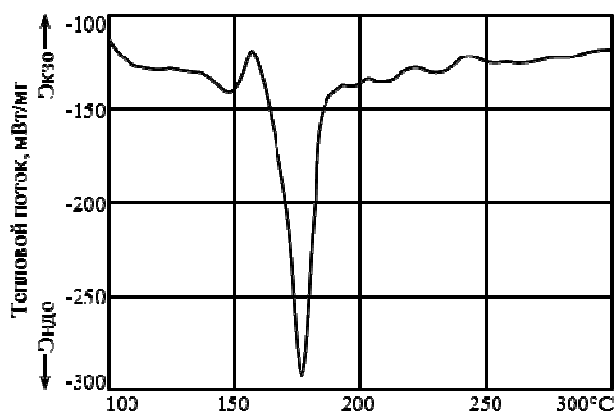


Рис. 3. Кривая ДСК для композиции с содержанием 4% катализатора УП-605/3

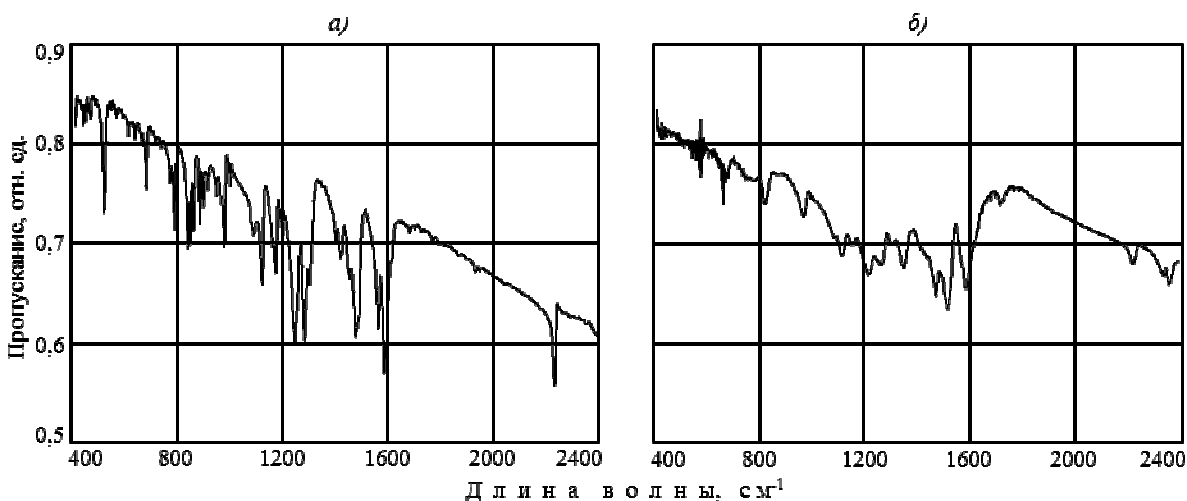


Рис. 4. ИК-спектроскопия исходного мономера тетранитрила (а) и связующего, отвержденного при 250–375°C (б)

лизатора. Наблюдаются характерные пики плавления в смеси УП-605/3 с ТН при 141 и 175–177°C соответственно.

Полученные данные демонстрируют технологическое окно между плавлением композиции и температурой полимеризации ~30°C, которое дает временной интервал, необходимый для растекания, смачивания и пропитки пакета с волокнистым наполнителем, что, в свою очередь, позволяет получать КМ высокого качества. Отверждение композиции протекает по полимеризационному механизму, исключающему выделение побочных продуктов, что позволяет реализовать экологически безопасные технологии переработки и изготовления композитов.

Методом термического анализа (ISO 6721) определены тепловые эффекты, протекающие в процессе динамического нагревания на воздухе до температуры 400°C. Отсутствие экзотермических пиков вплоть до 400°C может свидетельствовать о высокой степени сшивки полученного полимера.

Исследование структуры полученного связующего методом ИК-спектроскопии (ГОСТ 28665–90, ISO 4650–84) показало наличие в его структуре активных функциональных групп, обуславливающих способность олигомера подвергаться при дальнейшей термообработке тримеризации с образованием макрогетероциклических структур.

Мономер ТН (рис. 4, а) имеет характерные абсорбционные пики, наблюдаемые при 3067 (для =СН), 2224 (для циановых связей С≡N), 1590 (для С=С), 1250 (для ароматических антисимметрических эфирных связей С=О) и 1010 см⁻¹ (для ароматических симметрических эфирных связей С=О). При отверждении связующего (рис. 4, б) абсорбционный пик, соответствующий С≡N, уменьшается, но – как показано на кривой ИК для отвержденного связующего – не исчезает полностью. Полное исчезновение пика С≡N наблюдается для отвержденного связующего после отжига в течение 24 ч при 500°C в инертной среде.

На кривой ИК, соответствующей отвержденному связующему, наблюдается образование аб-

Физико-механические свойства органического связующего

Показатель	Значения показателя для связующего с рабочей температурой 300–400°C
Внешний вид, цвет	Порошок зеленого цвета
Время желатинизации при температуре, °С/мин	190/150
Вязкость при температуре, °С/Па·с (не более)	190/0,15
Температура плавления, °С	175
Температура стеклования отвержденного связующего T_c , °С	440
Температура начала реакции отверждения T_n , °С	190
Общее время отверждения связующего, ч	13
Срок хранения, сут, при 25°C	365
Температура начала разложения, °С	500
Плотность отвержденного связующего, г/см ³	1,32
Растворимость связующего в ацетоне (спирте)	Полная

сорбционных пиков в области 1520 и 1360 см⁻¹, что характерно для образования триазиновых и фталоциановых колец соответственно.

По методу ДТГА установлено, что температура начала разложения полученной матрицы в условиях действия кислорода воздуха составляет 500°C. Физико-химические свойства экспериментального образца органического связующего для матриц на его основе с рабочими температурами 300–400°C представлены в таблице.

Таким образом, в ходе работы установлена возможность создания КМ на основе промышленного тетранитрила. Исследованы физико-химические свойства олигомера (связующего) и термостойкой матрицы на его основе. Получены монолитные образцы матрицы на основе тетранитрила, а также образцы препрега напылением связующего на углеткань и методом RTM [6, 7].

Фталонитрильные связующие представляют собой новый перспективный класс высокотемпературных связующих (температура стеклования до 450°C) для ПКМ. Фирма «GKS Aerospace»

производит композиты, сочетающие данные связующие с углеродной тканью, которые служат для замены титанового сплава в двигателе. Фталонитрильные связующие применяются также совместно с другими терморективными связующими, например, с бисмалеинимидными. ПКМ на основе фталонитрильных связующих [8–10] сохраняют свою работоспособность при температурах 350–375°C. Секретариат военно-морских сил США является патентообладателем фталонитрильных смол нового поколения (патентование изобретений ведется с 1980 г. – более 30 патентов). В качестве связующих используются олигомеры, содержащие концевые фталонитрильные фрагменты. Полимеризация исходных олигомеров осуществляется по нитрильным группам с образованием тепло- и термостойких циклических структур – триазиновых, фталоцианиновых и др. [11–14]. Направление реакции отверждения существенно зависят от типа отвердителя. Отвердителями могут служить органические амины, фенолы, металлы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р. Выбор технологических параметров автоклавного формования деталей из полимерных композиционных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2011. №3. С. 20–26.
2. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструктивных волокнистых ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 38–42.
3. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В. Новые термостойкие гетероциклические связующие и экологически безопасные технологии получения композиционных материалов //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 57–62.
4. Погосян Г.М., Панкратов В.А., Заплишний В.Н., Мацюян С.Г. Политриазины. Ереван. 1987. 615 с.
5. Джоуль Дж., Миллс К. Химия гетероциклических соединений: Пер. с англ. 2-е изд., перераб. М.: Мир. 2004. 728 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 углепластика на основе препрегов, полученных по растворяющей технологии //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 43–48.
8. Phthalonitrile thermoset polymers and composites cured with halogen-containing aromatic amine curing agents: pat. 5925475 US; опубл. 20.07.1999.
9. Synthesis and polymerization of oligomeric multiply aromatic ether-containing phthalonitriles: pat. 5464926 US; опубл. 07.11.1995.

-
10. High temperature epoxy-phthalonitrile blends: pat. 5939508 US; опубл. 17.08.1999.
 11. Dominguez D.D., Keller T.M. Properties of phthalonitrile monomer blends and thermosetting phthalonitrile copolymers // *Polymer*. 2007. V. 48. P. 91–97.
 12. Keller T.M., Dominguez D.D. High temperature resorcinol-based phthalonitrile polymer // *Polymer*. 2005. V. 46. P. 4614–4618.
 13. Laskoski M., Dominguez D.D., Keller T.M. Synthesis and properties of a bisphenol A based phthalonitrile resin // *Journal of polymer science*. 2005. V. 43. P. 4136–4143.
 14. Dominguez D.D., Jones H.N., Keller T.M. The effect additive on the mechanical properties of phthalonitrile-carbon fiber composites // *Polymer composites*. 2004. V. 25. №5. P. 554–561.