

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-4-53-57

*Р.Р. Мухаметов¹, Е.В. Долгова¹, Ю.И. Меркулова¹, М.И. Душин¹***РАЗРАБОТКА БИСМАЛЕИМИДНОГО ТЕРМОСТОЙКОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ АВИАЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Показан один из наиболее перспективных путей создания термостойкого бисмалеимидного связующего. Показана возможность повышения трещиностойкости поли-бисмалеимида путем использования в составе композиций эластомеров. Исследованы процесс структурирования связующего, его тепло- и термостойкость. Показана принципиальная возможность создания пластиков на основе бисмалеимидного связующего с температурой эксплуатации до 250°C.

Ключевые слова: термореактивные полимеры, бисмалеимиды, полимерные связующие, трещиностойкость, композиционный материал, термический анализ.

One of the most promising ways to create heat-resistant bismaleimide binder was presented. A possibility to increase a fracture toughness of poly-bismaleimide using compositions of elastomers was shown. The process of structuring of binder, its thermal and heat resistance was studied. The principal possibility of creating plastics based on bismaleimide binder with operational temperature up to 250°C was demonstrated.

Keywords: thermoset polymers, bismaleimides, polymeric binders, fracture toughness, composite material, thermal analysis.

¹Федеральное 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

Введение

Разработка новых конструкционных полимерных композиционных материалов (ПКМ), обладающих повышенными эксплуатационными характеристиками (сочетание высоких тепло- и термостойкости, трещиностойкости и ударной прочностью), представляет собой актуальную задачу современного материаловедения. Этот вопрос является особенно важным для такой динамично развивающейся отрасли, как авиационная промышленность [1–3]. В настоящее время одним из наиболее перспективных направлений развития авиационного материаловедения является разработка конструкционных ПКМ, предназначенных для длительной эксплуатации в условиях воздействия высоких температур. Это подразумевает создание новых видов термоустойчивых полимерных связующих, способных удовлетворять неуклонно возрастающие требования по тепло-, термо- и огнестойкости, механическим характеристикам и технологичности [4–6]. Термоустойчивые полимеры сочетают высокие деформационную устойчивость при нагреве (теплостойкость) и химическую устойчивость при нагреве (термостойкость).

Материалы и методы

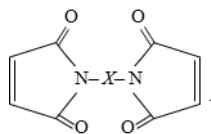
Теплостойкость ПКМ может быть повышена путем создания связующих на базе полимеров, в которых оптимально сочетаются жесткость цепей и межмолекулярные взаимодействия. На практике повышение тепло- и термостойкости может быть реализовано путем использования прочных связей

в структуре макромолекул, поляризации ковалентных связей, создания сетки химических связей для замедления процессов деструкции, введения термостабилизаторов (антиоксидантов) [7, 8].

Связующие на основе бисмалеимида (БМИ) – семейство термостойких термореактивных матриц для ПКМ, обладающих температурой стеклования в интервале 250–300°C, используемых в промышленности начиная с 70-х гг. прошлого века [9, 10]. В настоящее время бисмалеимиды находят широкое применение в промышленности благодаря присущему им уникальному сочетанию свойств, включая способность сохранять физические характеристики при высоких температурах и в среде повышенной влажности, практически неизменные электрические свойства в широком температурном диапазоне, негорючесть и технологичность. Бисмалеимиды занимают ведущее место в классе термореактивных полиимидов и находят широкое применение как связующие для конструкционных ПКМ, в частности авиационного назначения (самолеты пятого поколения F-22 и F-35 производства США). Определенные модификации БМИ связующих способны продолжительное выдерживать механические нагрузки в интервале температур 230–290°C. По термоустойчивости и комплексу механических свойств БМИ-матрицы превосходят наиболее широко используемые в промышленности эпоксидные связующие.

Соединения класса БМИ представляют собой продукты взаимодействия диаминов и малеинового ангидрида, и их химическая структура может

быть проиллюстрирована следующей структурной формулой:



Благодаря наличию сопряжения с карбонильными группами, двойные связи молекулы БМИ проявляют высокую реакционную способность. Для БМИ характерны несколько типов химического взаимодействия: ступенчатая полимеризация (нуклеофильное присоединение), полимеризация по механизму Дильса–Альдера (малеинимиды являются диенофилами), радикальная или анионная полимеризация. Простейшим способом полимеризации БМИ является термическая полимеризация или полимеризация в присутствии радикального инициатора. Термическая полимеризация БМИ протекает при температурах $\sim 160^\circ\text{C}$ и выше.

Основной проблемой, связанной с использованием БМИ в качестве связующих для ПКМ, является исключительная хрупкость исходных гомополимеров БМИ. Уменьшение хрупкости БМИ-матриц – один из ключевых вопросов разработки связующих данного класса. На практике хрупкость полибисмалеимидов снижают как правило путем реакционного смешения с модификаторами полимерной цепи (диаминми, диаллил бисфенолами и др.), уменьшающими плотность сшивки полимера благодаря удлинению его макромолекул. Другим эффективным путем уменьшения хрупкости полимерных матриц данного типа является введение в состав связующего добавок термопластов или эластомеров [11–14].

Разработка новых термостойких связующих и ПКМ на их основе является актуальным направлением современной отечественной науки и технологии. Последние два десятилетия это направление переживало упадок в связи с общим экономическим кризисом в стране, и на текущий момент в данной области имеются значительные пробелы, требующие проработки. Необходимо наладить промышленный выпуск технологичных термостойких связующих и ПКМ на их основе, без которых невозможно дальнейшее развитие авиации и других высокотехнологичных отраслей промышленности, в которых предъявляются повышенные требования в отношении рабочих температур и снижения массы инженерных конструкций и изделий.

Задачей данного исследования являлась разработка составов связующих, обеспечивающих работоспособность изделий из ПКМ при температурах до 250°C , и относительно универсальных с точки зрения потенциальных методов переработки (пригодного для формования ПКМ как с использованием традиционных технологий – пресование, препреговая технология, так и методов вакуумной инфузии – VaRTM, RFI и др.).

В качестве исходных химических компонентов для изготовления связующего использованы: бисмалеимид на основе 4,4'-диаминодифенилметана (компания Huntsman Advanced Materials Europe, Бельгия); триаллилизоцианурат (ФГУП «НИИ полимеров», Россия); бутадиен-акрилонитрильный каучук СКН-30КТРА (ФГУП «НИИ синтетического каучука», Россия) и 2,2'-бис(цианатофенил)пропан (Китай). Все вышеперечисленные компоненты использованы в исходном виде без какой-либо дополнительной обработки. Разработанное в рамках данного исследования связующее получено путем механического смешивания указанных компонентов в химическом реакторе в токе инертного газа при 120°C в течение 30 мин. Отверждение связующего проводили по ступенчатому режиму в температурном диапазоне $180\text{--}230^\circ\text{C}$.

Реологические свойства связующего изучали при использовании вискозиметра модели CAP 2000+ (фирма Brookfield, США) при скорости вращения шпинделя 5 об/мин в диапазоне температур от 100 до 160°C . Продолжительность гелеобразования связующего определяли при температуре 180°C . Термические характеристики процесса отверждения связующего определяли с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре DSC 204 F1 Phoenix (фирма Netzsch, Германия) при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в среде азота. Процесс термоокислительной деструкции отвержденного связующего изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) с использованием прибора STA 449 F3 Jupiter (фирма Netzsch, Германия) в среде воздуха при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Термомеханический анализ (ТМА) образцов отвержденного связующего проводили на приборе модели TMA 204 F1 Hyperion (фирма Netzsch, Германия) в режиме пенетрации при скорости нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Динамический механический анализ материалов осуществляли с использованием прибора DMA 242C (фирма Netzsch, Германия) при частоте 1 Гц и скорости нагрева $3^\circ\text{C}/\text{мин}$. Механические свойства изготовленных образцов ПКМ изучали в режиме статического изгиба на испытательной машине Тиратест-2200 (Германия) при скорости деформирования 10 мм/мин и температурах 20, 250 и 300°C . Исследованные образцы имели прямоугольную форму (геометрические размеры $10\times 50\times 1,1$ мм); при каждом испытании тестировали шесть образцов.

Результаты

Полученное связующее при комнатной температуре представляет собой пластическую массу желтого цвета, переходящую в состояние жидкого расплава при нагреве $>100^\circ\text{C}$. Кривая ДСК отверждения данной композиции показана на рис. 1. Присутствующий на термограмме ярко выраженный эндотермический пик при температуре 134°C

соответствует плавлению БМИ – основного компонента композиции. Отверждение связующего начинается при температуре $>150^{\circ}\text{C}$, о чем свидетельствует экзотермический пик (см. рис. 1); данный процесс приобретает ярко выраженный характер при температуре 180°C . На основании данных ДСК предложен цикл отверждения для данного состава связующего. В ходе анализа (методом ДСК) отвержденных образцов связующего наличие экзотермических пиков не обнаруживается, что свидетельствует о завершенности процесса полимеризации продукта. Для сравнения образцы, отвержденные в течение 4–6 ч при температуре 180°C , на кривых ДСК демонстрировали остаточное тепловыделение, что указывает на неполноту протекания реакции полимеризации.

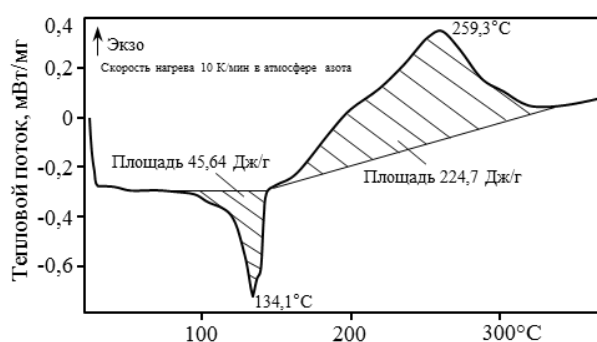


Рис. 1. Кривая ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия) отверждения бисмалеимидного связующего

Изучение реологических характеристик связующего позволяет оценить его технологичность (жизнеспособность в процессе переработки (формования) ПКМ) и определить потенциальные методы изготовления ПКМ на его основе. Зависимость динамической вязкости связующего от температуры приведена на рис. 2, а. Наименьшими показателями вязкости ($1\text{--}2\text{ Па}\cdot\text{с}$) данное связующее обладает при температуре $\geq 130^{\circ}\text{C}$. При указанных величинах вязкости возможна переработка данного связующего методами вакуумного формования, являющимися предпочтительными с точки зрения экономической эффективности и производительности. Однако проблема переработки данного связующего заключается в узком допустимом диапазоне температур формования. Так, измеренная продолжительность гелеобразования составляет 3,5 мин при температуре 180°C , что свидетельствует об ограниченной «живучести» состава при повышенных температурах. В соответствии с технологическими требованиями – для успешного осуществления пропитки наполнителя и формования качественных изделий из ПКМ – требуется сохранение вязкости связующего на уровне, близком к начальному, в течение 40–60 мин.

Как показали измерения вязкости связующего в изотермическом режиме в интервале температур $130\text{--}140^{\circ}\text{C}$ (см. рис. 2, б), данное требование в целом соблюдается при температурах $130\text{--}135^{\circ}\text{C}$. Значительное нарастание вязкости, обусловленное реакционным процессом, наблюдается по истечении ~ 40 мин, что допускает возможность осуществления пропитки наполнителя и получения качественного изделия из ПКМ. Предварительные эксперименты по изготовлению стекло- и углепластиков на базе рассматриваемого связующего методами RFI и VaRTM в этом температурном интервале оказались результативными и продемонстрировали возможность применения указанных методов для изготовления ПКМ. Следует отметить, что проблема узкого интервала температур переработки справедлива для разработанного связующего применительно к вакуумным методам формования ПКМ – RFI, VaRTM, RTM. Для препреговой технологии и метода прессования данный фактор не является критичным.

Процесс термоокислительной деструкции отвержденных образцов связующего изучен при помощи метода ТГА. На рис. 3, а приводится кривая потери массы полимера. Пунктирной линией показана первая производная этой кривой (дифференциальная кривая процесса деструкции), отвечающая скорости процесса разложения. Перегиб на кривой потери массы, соответствующий началу разложения полимерного материала, отмечается при температуре $\sim 425^{\circ}\text{C}$, которую условно можно принять за температуру начала процесса разложения. Потере 10% массы вещества соответствует температура $\sim 427^{\circ}\text{C}$. Согласно пику на кривой скорости процесса деструкции полимера (см. рис. 3, а – пунктирная линия), температура, соответствующая максимальной скорости потери массы вещества, при которой разложение полимера протекает наиболее интенсивно, составляет 440°C . Полученные данные свидетельствуют о высокой термостойкости разработанного материала и перспективе использования связующего данного типа для создания ПКМ, предназначенных для работы в условиях повышенных температур.

Температуру стеклования отвержденного связующего определяли с помощью совокупности методов ТМА и ДМА. Проведенные эксперименты позволяют сделать вывод о том, что переход из стеклообразного в вязкотекучее состояние для данного материала не характерен. Наблюдаемое падение жесткости полимера при температурах $375\text{--}380^{\circ}\text{C}$, по-видимому, обусловлено началом процесса его термической деструкции нежели релаксационным переходом. Такое поведение обычно характерно для густосшитых полимерных систем. На рис. 3, б приведена соответствующая ТМА-кривая материала. Данные, полученные с помощью ДМА, хорошо коррелируют с результатами термомеханического анализа и не приводятся

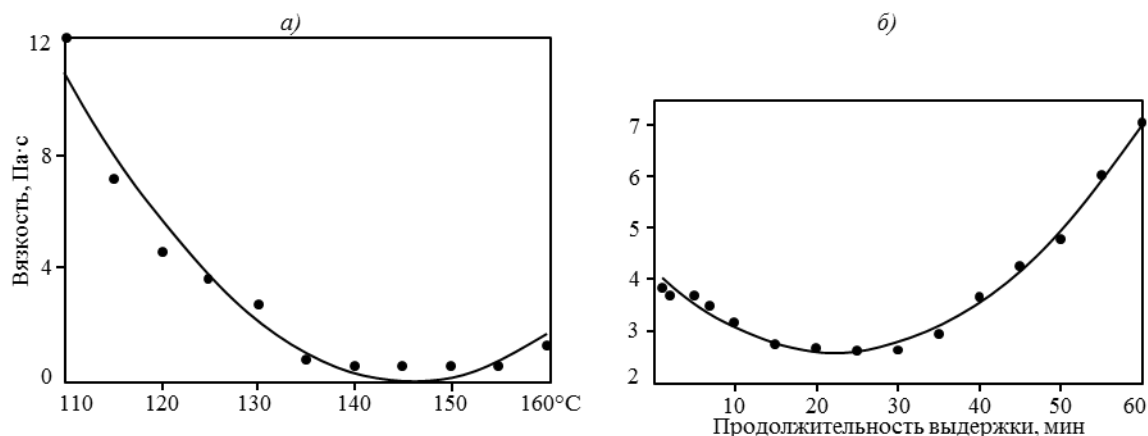


Рис. 2. Зависимость вязкости бисмалеимидного связующего от температуры (а) и продолжительности выдержки при температуре 130°C (б)

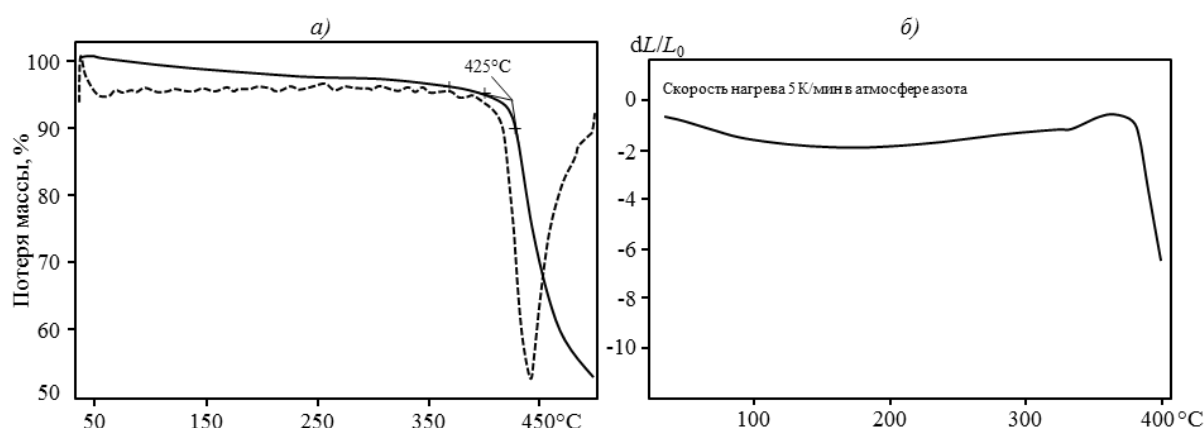


Рис. 3. Кривые, полученные с помощью термогравиметрического (а) и термомеханического анализа (б), для отвержденного бисмалеимидного связующего (--- дифференциальная кривая процесса деструкции)

Механические свойства углепластика на основе разработанного термостойкого связующего

Температура испытания, °С	Предел прочности при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа	Сохранение прочности, %
20	962	116	—
250	833	110	87
300	753	105	78

на рисунке. Таким образом, можно сделать вывод о том, что рабочая температура материалов на базе разработанного связующего, по сути, является лимитированной только началом процесса термодеструкции.

На основе разработанного связующего методом прямого прессования изготовлены образцы углепластика, состоящего из восьми слоев однонаправленной углеродной ткани ЭЛУР-П. Массовое содержание наполнителя в углепластике составило 66%, что при пересчете на объемную долю соответствует ~58%. Механические свойства полученного композита изучены в режиме статического изгиба при температурах 20, 250 и 300°C

(см. таблицу). Полученные при 20°C деформационно-прочностные показатели материалов являются типичными для ПКМ, армированных данным видом наполнителя (предел прочности при изгибе ~1000 МПа). Результаты испытаний ПКМ при повышенных температурах демонстрируют высокую деформационную стойкость полимерной матрицы: прочность ПКМ при 300°C (753 МПа) составляет 78% от исходного уровня. Такой уровень сохранения прочности углепластика свидетельствует о перспективе использования разработанного связующего на основе БМИ для создания ПКМ авиационного назначения,

предназначенных для работы при повышенных температурах.

Заключение

В результате проведенного исследования разработан состав связующего на основе БМИ, имеющий перспективу переработки с использованием широкого спектра методов (преpregовая технология, прессование, вакуумное формование и др.). Показана высокая термоустойчивость полученных на основе данного связующего полимерных материалов (температура начала термической деструкции $>420^{\circ}\text{C}$, высокая деформационная стойкость при нагреве). Для изготовленных

на основе полученного связующего углепластиков отмечается высокий уровень сохранения прочности при изгибе при температуре 300°C (78%). Результаты свидетельствуют о хорошей перспективе использования данной разработки для создания современных ПКМ авиационного назначения.

В дальнейшем необходимо оптимизировать технологические свойства связующего на основе БМИ, отработать технологию изготовления ПКМ методами вакуумного формования и продолжить изучение механических свойств ПКМ, а также их модификаций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов //Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. №3–4. С. 24–42.
3. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Yurkov G.Y. Prospects of using carbonaceous nanoparticles in binders for polymer composites //Nanotechnologies in Russia. 2012. V. 8. №3–4. P. 163–185.
4. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 38–42.
5. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Ким М.А., Бабин А.Н. Расплавные связующие для перспективных методов изготовления ПКМ нового поколения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 260–265.
6. Душин М.И., Мухаметов Р.Р., Платонов А.А., Меркулова Ю.И. Исследование фильтрационных характеристик армирующих наполнителей и связующих при разработке технологии безавтоклавного формования полимерных композиционных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2013. №2. С. 22–25.
7. Железняк В.Г., Мухаметов Р.Р., Чурсова Л.В. Исследование возможности создания термореактивного связующего на рабочую температуру до 400°C //Авиационные материалы и технологии. 2013. №S2. С. 58–61.
8. Мухаметов Р.Р., Меркулова Ю.И., Чурсова Л.В. Термореактивные полимерные связующие с прогнозируемым уровнем реологических и деформативных свойств //Клеи. Герметики. Технологии. 2012. №5. С. 19–21.
9. Прохорова Е.В., Мухаметов Р.Р. Модификация триазинных композиций //Труды ВИАМ. 2013. №9. Ст. 06 (viam-works.ru).
10. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Изотова Т.Ф., Гуреева Е.В. Композиционные термопластичные материалы и пенополиимиды //Труды ВИАМ. 2013. №11. Ст. 01 (viam-works.ru).
11. Xiong X.H., Chen P., Zhang J.X. et al. Cure kinetics and thermal properties of novel bismaleimides containing phthalide cardo structure //Thermochim. Acta. 2011. V. 514. P. 44–50.
12. Xiong X.H., Chen P., Yu Q. Synthesis and properties of chain-extended bis-maleimide resins containing phthalide cardo structure //Polym. Int. 2010. V. 59. P. 1665–1672.
13. Wu Q.A., Bao J.W., Zhang C. et al. The effect of thermal stability of carbon nanotubes on the flame retardancy of epoxy and bismaleimide/carbon fiber/buckypaper composites //J. Therm. Anal. Calorim. 2011. V. 103. P. 237–242.
14. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Алексашин В.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 5–11.