

УДК 667.621

*Ю.И. Меркулова¹, Р.Р. Мухаметов¹, Е.В. Долгова¹, К.Р. Ахмадиева¹***ПОЛИЦИАНУРАТНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТОВ
ПРОПИТКОЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-11-5-5

Описывается получение полициануратного связующего, перерабатываемого методом пропитки под давлением (RTM). Методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), ИК спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучена реакция циклотримеризации дицианового эфира в диапазоне температур от 130 до 150°C. На основании полученных результатов установлен оптимальный режим термообработки олигоцианурата, позволивший реализовать практически 100%-ную конверсию функциональных групп, получить теплостойкую полимерную матрицу с температурой стеклования $\geq 250^\circ\text{C}$. Угле- и стеклопластики на основе разработанного связующего имеют высокий уровень прочностных свойств как при комнатной, так и при повышенной температуре.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13.1 «Связующие для полимерных композиционных материалов конструкционного и специального назначения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Ключевые слова: олигоцианурат, пропитка под давлением (RTM).

This article describes preparation of polycyanurate binder, processed by the method of resin transfer molding (RTM). By the methods of HPLC, IR spectroscopy and DSC analysis the reaction of cyclotrimerization cyanate ester resin in the temperature range of 130 to 150°C is studied. The optimum mode of heat treatment is found for cyanate ester oligomer allowed to implement almost 100% conversion of the functional groups to obtain heat-resistant polymer matrix with $T_g \geq 250^\circ\text{C}$ on the basis of the received results. Fiberglass and carbon plastics based on the binder have a high level of strength properties, both at room and at elevated temperatures.

The work is executed within the implementation of the complex scientific direction 13.1 «Binding for polymer and composite materials of constructional and special purpose» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].

Keywords: cyanate ester oligomer, resin transfer molding (RTM).

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

К любому связующему, используемому в производстве полимерных композиционных материалов (ПКМ), предъявляется ряд требований, выполнение которых позволяет получать композиционные материалы с заданными эксплуатационными свойствами. На стадии изготовления связующего предпочтительно, чтобы все модификаторы растворялись в исходной смоле, а жизнеспособность, вязкость, растворимость, химическая активность этого состава сохранялись неизменными в течение нескольких месяцев хранения в условиях комнатной температуры [2, 3]. Состав связующего должен подби-

раться таким образом, чтобы отверждение прошло в минимальные сроки без неблагоприятного саморазогрева, вызывающего дефекты и деформацию изделия [4–6].

В настоящее время большое распространение получили новые безавтоклавные методы формования ПКМ, такие как RTM-технология (Resin Transfer Molding), заключающиеся в пропитке жидким связующим (при комнатной или повышенной температуре) пакета сухого армирующего наполнителя в герметично закрытом объеме под избыточным давлением, которое может быть создано с помощью вакуума или дополнительного избыточного давления, а также с помощью давления и вакуума одновременно [7]. Данные методы являются альтернативой автоклавным методам изготовления ПКМ и характеризуются экологической безопасностью, простотой и исключением использования ручного труда при формовании ПКМ [1, 8]. При использовании данных технологий также появляется возможность получения крупногабаритных деталей сложной геометрической формы.

Связующее, перерабатываемое по RTM-технологии, должно обладать требуемыми реологическими характеристиками, а именно – вязкость связующего не должна превышать 1 Па·с при температуре переработки и должно быть гарантировано сохранение этого значения в течение заданного времени [9]. Полимерная матрица на основе такого рода низковязкого связующего должна обеспечивать достаточный уровень прочностных и деформационных свойств.

Из большого ассортимента известных термореактивных полимеров в качестве связующих для ПКМ конструкционного назначения чаще всего используют эпоксидные олигомеры. Однако химическая структура сшитых сетчатых эпоксидов не позволяет поднять уровень температур эксплуатации ПКМ на их основе, сохраняя при этом высокий уровень механических показателей [5]. В настоящее время в качестве полимерных матриц для ПКМ большое распространение получили циановые эфиры различного химического строения, обладающие ценным комплексом свойств, для получения ПКМ с температурой эксплуатации до 180°C. Принципиальное использование циануратных олигомеров связано прежде всего с тем, что полицианураты обладают низким значением диэлектрической проницаемости, высокой температурой стеклования, а также высокими значениями упруго-прочностных свойств. Циануратные олигомеры синтезируют полициклотримеризацией ароматических циановых эфиров с формированием смолообразных термореактивных композиций [10–13]. Синтез полимеров циклоцепного строения отличается от большинства известных реакций тем, что протекает без выделения низкомолекулярных продуктов. Благодаря этому изготовление изделий из таких полимеров осуществляется полимеризацией мономеров или предварительно полученных низкомолекулярных олигомеров (как правило, низкоплавких и хорошо растворимых в органических растворителях) обычными методами переработки термореактивных полимеров. Помимо этого использование циановых эфиров в качестве основного компонента связующего дает возможность получать олигомеры с заданной конверсией функциональных групп. При этом вязкость олигомера может варьироваться в диапазоне от 0,1 до 20 Па·с, что позволяет выбрать технологию переработки полученного связующего. Учитывая все вышеизложенное, разработка составов цианэфирных связующих и создание на их основе ПКМ является перспективной задачей. В данной работе будет исследована возможность получения олигоцианурата, пригодного для переработки по RTM-технологии.

Методы исследований

Определение вязкости композиций проводили по ГОСТ 25271–93. Изменение вязкости в динамическом и изотермическом режимах изучали на вискозиметре

САР 2000+ компании Brookfield методом «конус–плита» при заданной температуре и скорости вращения шпинделя 100 об/мин.

ИК спектры получали на ИК Фурье-спектрометре Tensor 27 фирмы Bruker, оснащенном обогреваемой приставкой GladiATR. Оптические спектры дицианового эфира в процессе синтеза регистрировали в рабочей области спектра от 400 до 5000 см⁻¹. Для обработки спектров использовали программный пакет OPUS V.7.

Хроматографический анализ образцов проводили на установке LC-20 Prominence (фирма Shimadzu, Япония), состоящей из двух насосов LC-20AD, термостата СТО-20А, автосамплера SIL-20А, контроллера CBM-20А и спектрофотометрического детектора SPD-20А в соответствии с ASTM E682-2011.

Процесс отверждения олигоцианурата изучали методом ДСК с измерением теплового эффекта химической реакции на дифференциальном калориметре DSC 204 F1 Phoenix фирмы Netzsch согласно ISO 11357-5 (масса микрообразца 10–15 мг; скорость нагрева 10 К/мин в атмосфере азота).

Определение температуры стеклования термомеханическим методом (ТМА) проводили с использованием термоанализатора ТМА 402 F1 Hyperion фирмы Netzsch согласно ISO 11357-2. Для проведения испытаний изготавливали образцы в форме цилиндра $\varnothing 5$ мм и толщиной до 2 мм, при этом поверхности образца были гладкими.

Определение прочности при растяжении образцов ПКМ проводили на испытательной машине W+B LFM-250 по ASTM D3039.

Определение прочности при изгибе образцов ПКМ проводили на испытательной машине Zwick Z-100 по ASTM 7264/D 7264M.

Испытание на сжатие образцов ПКМ проводили по ГОСТ 25.602–80 на испытательной машине Тиратест-2300.

Испытание на сдвиг образцов ПКМ проводили по ASTM D638 на испытательной машине Тиратест-2300.

Результаты и обсуждение

В качестве объекта исследований выбран дициановый эфир бисфенола А, представляющий собой белый кристаллический порошок с температурой плавления 82–84°C, хорошо растворимый в органических растворителях и устойчивый при хранении при температуре 20–40°C в течение нескольких лет. Для получения олигомера с заданными свойствами исходный дициановый эфир подвергали циклотримеризации в диапазоне температур от 130 до 150°C. Циклотримеризацию дицианового эфира с получением олигоцианурата осуществляли в реакторе, снабженном рубашкой для термостатирования и мешалкой якорного типа.

Через каждые 2 ч циклотримеризации из реакционной массы осуществляли отбор проб для анализа методом ДСК вплоть до полного расходования мономера, которое характеризовалось полным исчезновением на кривой ДСК эндотермического пика, обусловленного плавлением исходного дицианового эфира, и фиксированием максимума экзотермического сигнала при температурах 240–300°C (рис. 1). Видно, что в процессе выдержки при температуре от 130 до 150°C эндотермический пик постепенно уменьшается и на последних стадиях синтеза полностью исчезает (кривая б на рис. 1). Смещение пиков плавления и появление множественных пиков (кривые 3–5 на рис. 1) для образцов на определенном этапе синтеза можно объяснить частичной кристаллизацией мономерного бисдицианового эфира в олигомерной смеси [14, 15]. Смещение экзотермических пиков в область более низких температур обусловлено протеканием реакции циклотримеризации цианатных групп, что увеличивает реакционную способность олигоцианурата.

В процессе синтеза олигоцианурата сняты ИК спектры реакционной смеси, которые представлены на рис. 2, а также результаты гель-проникающей хроматографии (ГПХ), представленные на рис. 3.

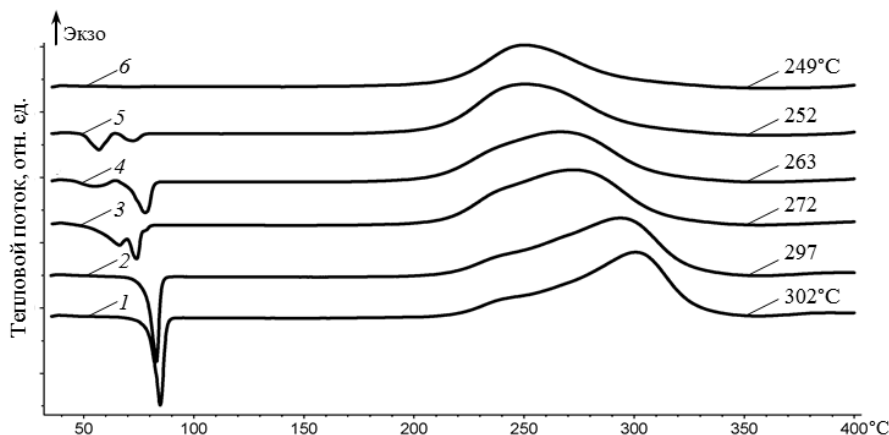


Рис. 1. Кривая ДСК исходного дицианового эфира (1) и после проведения синтеза при температуре 145–150°C в течение 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5) и 11 ч (6)

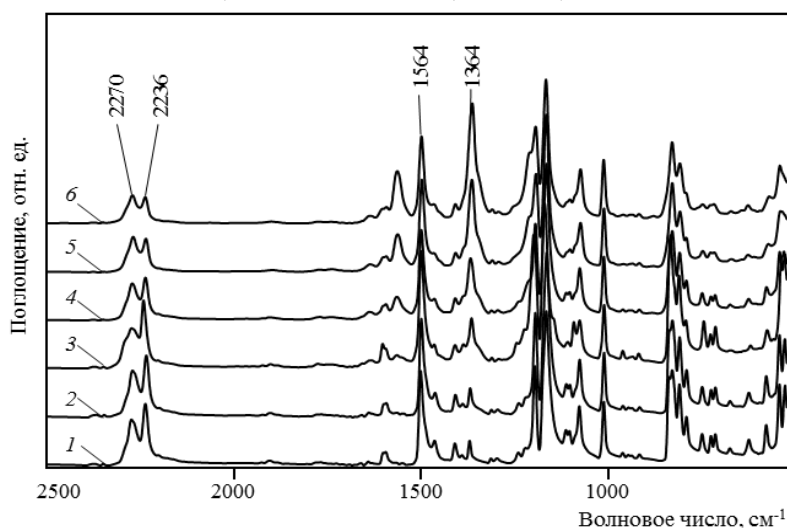


Рис. 2. ИК спектр исходного дицианового эфира (1) и после термообработки при 145°C в течение 2 (2), 4 (3), 6 (4), 8 (5) и 11 ч (6)

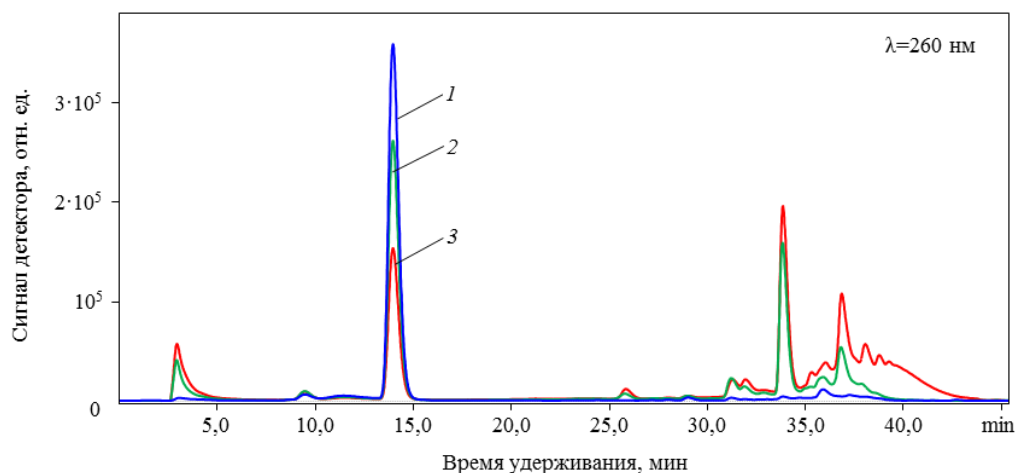


Рис. 3. Хроматограммы дицианового эфира в процессе синтеза для образцов, отобранных через 1 (1), 5 (2) и 9 ч (3) синтеза (хроматограммы дицианового эфира получены сотрудником ФГУП «ВИАМ», к.х.н. С.А. Пономаренко)

В процессе термообработки олигоцианурата на ИК спектре наблюдается появление валентных полос поглощения S-триазинового цикла при 1364 и 1564 см^{-1} , а также уменьшение относительной полосы поглощения функциональных $\text{N}\equiv\text{C}-\text{O}$ -групп дицианового эфира при 2236 см^{-1} . При сравнении хроматограмм, отражающих содержание мономера в процессе синтеза (рис. 3), можно отметить уменьшение пика на 14 мин, соответствующее расходованию функциональных $\text{N}\equiv\text{C}-\text{O}$ -групп дицианового эфира, а также увеличение интенсивности пиков на 34 мин и позже. Основной пик на 34 мин, проявляющийся по мере синтеза, характеризует образование триазинового цикла. Таким образом, проводя контролируемый синтез, возможно получать олигомеры с заданной конверсией функциональных групп.

Процесс расходования дицианового мономера в процессе синтеза контролировали методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), при этом также проводили контроль вязкости реакционной смеси. Из данных, полученных хроматографическим методом (рис. 4), можно выделить три области по продолжительности синтеза: область 1 – до 2,5 ч, область 2 – с 2,5 до 4,5 ч и область 3 – с 4,5 до 11 ч. При более детальном рассмотрении хроматограмм можно заметить, что профили образцов в области 1 практически не изменяются. Это может означать, что на этой стадии синтеза происходит накопление промежуточного продукта без протекания его дальнейшей олигомеризации. Далее в области 2 происходит изменение профилей в сторону, вероятно, выделения димеров и тримеров цианового эфира. При этом вязкость олигомера в области 1 и 2 меняется незначительно, что объясняется малым содержанием олигомерной фракции. В дальнейшем (область 3) профили образцов изменяются в сторону образования продукта с большей молекулярной массой, причем на этом этапе скорость расходования мономера цианового эфира бисфенола А увеличивается и становится постоянной до последней исследуемой точки. Вязкость при этом растет линейно до некоторой точки насыщения (до 1 Па·с), но далее растет по экспоненте. Постоянство скорости реакции даже при экстремальном росте вязкости можно объяснить преобладанием олигомеризации с эффектом автокатализа, поэтому на данном этапе необходимо более тщательно контролировать температуру в реакционной массе.

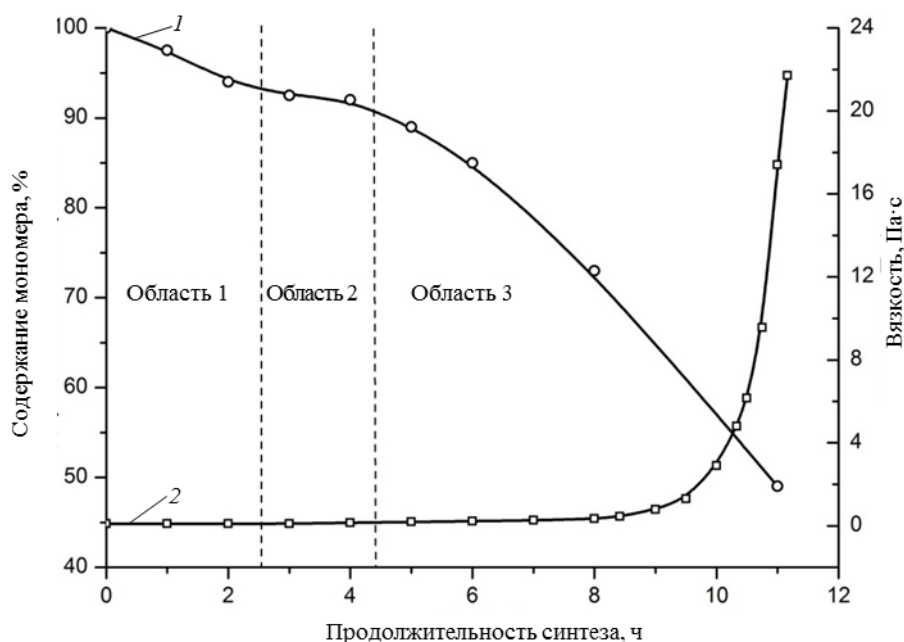


Рис. 4. Зависимость кажущейся вязкости (2) дицианового эфира при температуре 80°C и содержания мономера (1) от продолжительности синтеза

Учитывая требования, предъявляемые к связующим, перерабатываемым по технологии RTM, выбран состав олигоцианурата с вязкостью при температуре переработки не более 1 Па·с (рис. 5) и длительной жизнеспособностью (рис. 6). Из данных рис. 6 следует, что при температурах ниже 100°C вязкость связующего не будет претерпевать существенного изменения в течение 5 ч и более, что обеспечивает длительную жизнеспособность олигомера в течение процесса пропитки.

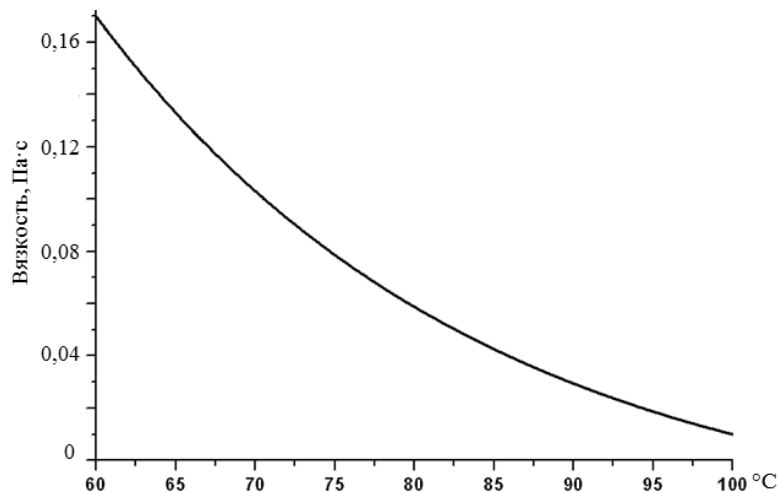


Рис. 5. Зависимость вязкости олигоцианурата от температуры

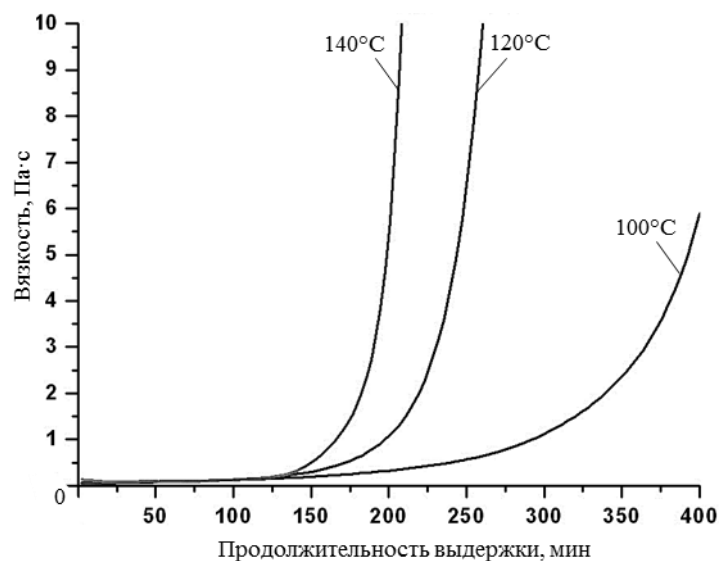


Рис. 6. Зависимость вязкости олигоцианурата от продолжительности выдержки при различных температурах

Последующее отверждение олигомера и получение сшитой полимерной матрицы исследовано методом ИК спектроскопии путем регистрации уменьшения относительной полосы поглощения функциональных $N\equiv C-O$ -групп дицианового эфира при 2233 см^{-1} в процессе термообработки олигомеров (рис. 7). Изотермический прогрев олигомера при температуре 180–220°C в течение 6 ч приводит к постепенному уменьшению в ИК спектре полосы поглощения при 2233 см^{-1} , что свидетельствует о расходовании цианатных групп в процессе отверждения олигомера и подтверждает протекание реакции полициклотримеризации и образования S-триазиновых циклов. Практически полное исчезновение полосы поглощения функциональных $N\equiv C-O$ -групп дицианового эфира свидетельствует о протекании реакции циклотримеризации с высокой конверсией.

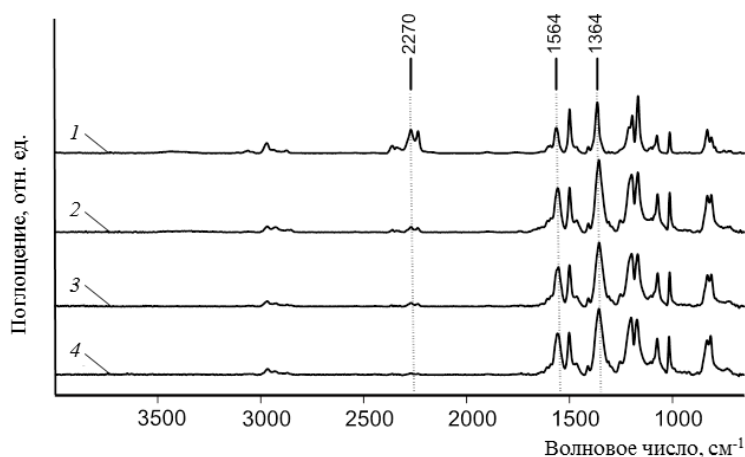


Рис. 7. ИК спектр исходного дицианового эфира (1) и после отверждения при 180°C в течение 3 (2), 6 ч (3) и при 220°C в течение 2 ч (4)

Температура стеклования исходной полимерной матрицы равна 252°C, при этом значение температуры стеклования для полимерной матрицы, подвергшейся кипячению, относительно исходного значения уменьшается всего на 6% и составляет 238°C. Данная особенность отвержденных полимерных матриц немодифицированных дициановых эфиров может являться преимуществом при их использовании для получения ПКМ для авиастроения и космической отрасли. При этом влагонасыщение полициануратной матрицы составляет всего 1,2%, тогда как данный показатель для эпоксидных полимерных матриц равняется 3–4%.

Следует отметить, что отверждение олигоцианурата протекает без выделения каких-либо низкомолекулярных продуктов реакции, что позволяет не только получать монолитную матрицу и ПКМ на ее основе, но и реализовать упрощенный технологический режим, заключающийся в формовании композита в диапазоне температур от 160 до 220°C.

На основе полученного олигоцианурата методом пропитки под давлением изготовили угле- и стеклопластики. Видно (см. таблицу), что полученные угле- и стеклопластики демонстрируют высокое сохранение свойств при температуре 200°C.

Уруго-прочностные свойства композитов на основе олигоцианурата в направлении приложения нагрузки 0 град

Свойства	Значения свойств			
	для углепластика (ткань Porcher)		для стеклопластика (ткань Т-10)	
	при температуре испытания, °С			
	20	200	20	200
Предел прочности, МПа:				
– при растяжении	1030	860 (сохранение 83%)	550	560
– при статическом изгибе	1050	620 (сохранение 59%)	740	620 (сохранение 84%)
– при сжатии	790	650 (сохранение 82%)	600	460 (сохранение 77%)
– при межслойном сдвиге	60	45 (сохранение 75%)	75	42 (сохранение 56%)

Примечание. Образцы композитов изготовлены сотрудниками ФГУП «ВИАМ» К.О. Тундайкиным и Е.А. Вешкиным.

На основе полученного олигоцианурата во ФГУП «ВИАМ» разработан и паспортризован углепластик марки ВКУ-48, работающий в интервале температур от -60 до плюс +200°C.

Выводы

Показано, что из дицианового эфира возможно получать олигомеры с заданной конверсией функциональных групп. При этом вязкость олигомера может варьироваться в диапазоне от 0,1 до 20 Па·с, что позволяет выбрать технологию переработки полученного связующего. Олигомеры с низкой вязкостью обладают длительной жизнеспособностью, что позволяет проводить их переработку по RTM-технологии. При этом установлено, что композиты на основе полученного цианэфирного связующего обладают высокими физико-механическими показателями не только при комнатной, но и при повышенных температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 822 с.
3. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // *Вестник Российской академии наук*. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
4. 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.
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. №5. С. 260–265.
6. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // *Металлы Евразии*. 2012. №3. С. 10–14.
7. 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.
8. Хрульков А.В., Душин М.И., Попов Ю.О., Коган Д.И. Исследования и разработка автоклавных и безавтоклавных технологий формования ПКМ // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 292–301.
9. Beckwith S.W. Resin Infusion Technology: Part 3 – A Detailed Overview of RTM and VIP Infusion Processing Technologies // *SAMPE Journal*. 2007. V. 43. №4. P. 66–70.
10. Yung-Tin Cnen, C.W. Macosko. Kinetics and Rheology Characterization During Curing of Dicyanates // *Journal of Applied Polymer Science*. 1996. V. 62. P. 567–576.
11. 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.
12. Кузнецов А.А., Семенова Г.К. Перспективные высокотемпературные связующие для полимерных композиционных материалов // *Российский химический журнал*. 2009. Т. LIII. №4. С. 86–96.
13. Мухаметов Р.Р., Шимкин А.А., Долгова Е.В., Меркулова Ю.И. Полифункциональные циановые эфиры для изготовления композиционных материалов // *Журнал прикладной химии*. 2014. Т. 87. Вып. 12. С. 1836–1840.
14. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. 256 с.
15. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. 216 с.