

УДК 66.014:541.64

Р.Р. Мухаметов¹, К.Р. Ахмадиева¹, Н.А. Соловьева¹, А.И. Гуляев¹

ПОВЫШЕНИЕ ВОДОСТОЙКОСТИ БИСМАЛЕИМИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-8-8

Разработано бисмалеимидное связующее с повышенной устойчивостью к воздействию влаги. Использование в составе связующего аллильного и пропенильного отвердителя позволило получить сетчатый структурно-эластифицированный сополиимид. Выбор соотношения компонентов, использование активных разбавителей, варьирование времени синтеза позволили получить технологичный безрастворный состав бисмалеимидного связующего для изготовления композиционных материалов с температурой эксплуатации до 200°C во влажной среде.

Ключевые слова: бисмалеимидное связующее, пропенильный отвердитель бисмалеимидов, структурно-эластифицированный сополиимид, микроструктура бисмалеимидов.

Bismaleimide binder was developed with high resistance to water. Using a part of the binder allyl and propenyl hardener yielded net structurally elasticized co-polyimide. The choice of a ratio of components, the use of active diluents, the variation in time of synthesis allowed to obtain without solvent of bismaleimide binder composition for the manufacture of composite materials with operating temperature up to 200°C in a humid environment.

Keywords: bismaleimide binder, propenyl hardener of bismaleimides, structurally elasticized copolyimide, the microstructure of bismaleimides.

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

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 4. «Интеллектуальные, адаптивные материалы и покрытия» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

В связи с интенсивным развитием современной техники возрастают требования к полимерным материалам (ПМ) в стремлении предельно повысить их эксплуатационные показатели и сохранить большую часть исходных свойств в широком температурном диапазоне. Такие требования к полимерам и ПМ особенно трудновыполнимы в тех случаях, когда нагруженный материал длительно работает при повышенных температурах и влажности. Снижение устойчивости полимеров и ПМ к высоким температурам и влажности вызывает потерю жесткости конструкции, нарушение герметичности, неравномерное распределение нагрузки по объему материала, снижение диэлектрических свойств и др. [2–9].

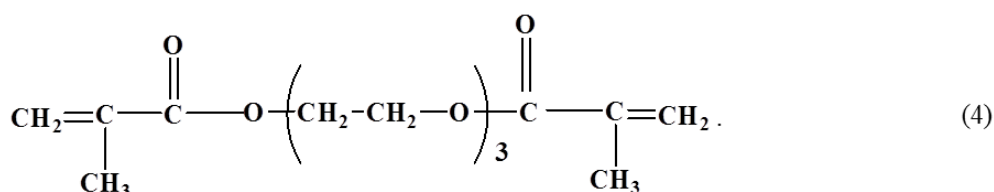
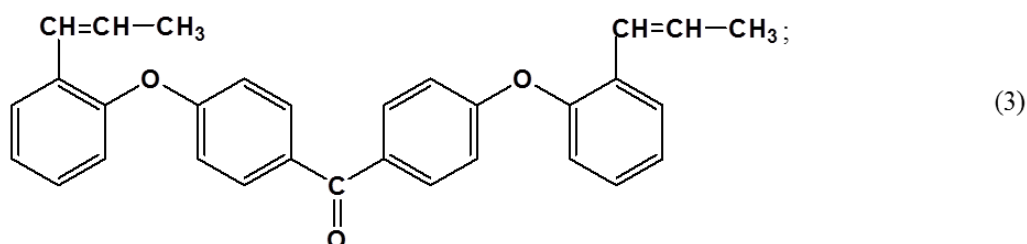
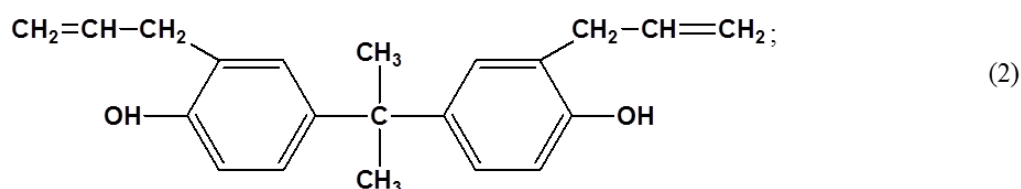
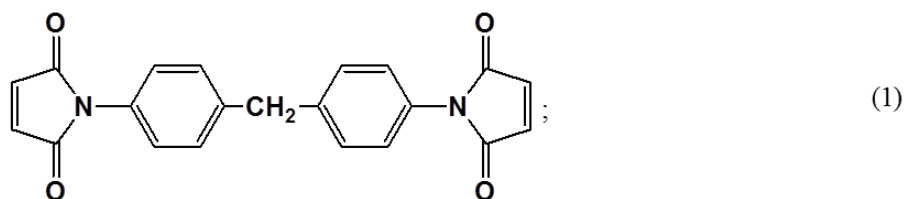
Бисмалеимидные (БМИ) связующие благодаря высокой температуре стеклования и хорошим технологическим свойствам широко используются в качестве полимерных матриц для производства изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ), длительно эксплуатирующихся при температурах до 220–250°C (сухое состояние) и 180°C (при равновесном водопоглощении) [10–14]. Критическими параметрами для БМИ являются водопоглощение и трещиностойкость – прежде всего при использовании их в производстве изделий электротехнического назначения и крупногабаритных

конструкций авиакосмического назначения [15]. Снижение водопоглощения БМИ достигается при использовании в качестве отвердителей аллильных и пропенильных соединений (БМИ второго поколения), которые в условиях отверждения не гомополимеризуются, а взаимодействуют друг с другом и с БМИ, что позволяет получить сетчатый структурно-эластифицированный сополиимид с низким водопоглощением и высокой температурой стеклования. Группу аллильных отвердителей составляют такие соединения, как бисаллилфенолы (связующее марки Matrimid 5292В), бисаллилфенилы (смеси изомеров марок ТМ-121, ТМ-120 и др.), биспропенилфеноксилы (марок ТМ 123-1 и ТМ 123-2). При отверждении композиций аллильными соединениями протекают реакции присоединения по кратной связи БМИ с одновременной перегруппировкой в аллилфеноле (ENE-реакция), за которой следует циклоприсоединение по реакции Дильса–Альдера. Изменяя соотношение аллильных и пропенильных отвердителей, возможно получение БМИ с наилучшим соотношением теплостойкости и водостойкости [16].

Снижение уровня водопоглощения отвержденных БМИ-связующих особенно актуально, поскольку в производстве крупногабаритных конструкций в последнее время наблюдается тенденция замены эпоксипластов на более тепло- и огнестойкие малеимидопласты.

Материалы и методы

Все соединения получали из коммерческих источников и использовали без дополнительной очистки. Для изготовления связующих использовали следующие соединения: Compimid MDAB (1), Compimid ТМ-123 (2), Compimid ТМ-124 (3) фирмы Evonic (Германия) и ненасыщенную полиэфирную смолу марки ТГМ-3 (4):



Определение температуры стеклования проводили термомеханическим методом с использованием термомеханического анализатора TMA 402 F1 Hyperion фирмы Netzsch согласно ISO 11357-2. Для проведения испытаний изготавливали образцы в форме круга диаметром 5 мм и толщиной до 2 мм с гладкими торцевыми поверхностями.

Реологические кривые связующего получали на вискозиметре Брукфильда системы «конус–плита», модель CAP 2000+ (шпindelь №1, скорость сдвига 67 c^{-1}).

Механические испытания углепластиков проводили по ГОСТ 25.604–82 (изгиб) и РД 50-675–88 (межслойный сдвиг) на установке LFM-100 (Швейцария), по ГОСТ 25.601–80 (растяжение) – на установке LFM-250.

Исследование шлифов проводили на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA 10 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Травление проводили в среде разреженного воздуха в вакуумной установке для ионного травления FINE COAT JFC-1100 при напряжении 500 В и переменном токе 10 мА в течение 30 мин. Получены изображения микроструктуры полимерной матрицы в режиме обратноотраженных электронов при увеличении $\times 20000$. Подготовку изображений к количественному анализу и их математическую обработку проводили при помощи компьютерной программы Image Expert Pro 3x.

Методика приготовления связующего

Соотношение соединений Comprimid TM-123 и Comprimid TM-124 для получения модифицированного отвердителя выбирали на основании результатов водопоглощения и температуры стеклования отвержденных БМИ композиций. Смешение двух отвердителей в заданном соотношении проводили при комнатной температуре до получения однородного прозрачного смолообразного состава.

Образцы БМИ-связующих получали в химическом реакторе при температуре $120\text{--}140^\circ\text{C}$ при интенсивном перемешивании до состояния однородной прозрачной массы. Отверждение связующих проводили в алюминиевых чашечках в температурном диапазоне $150\text{--}250^\circ\text{C}$. Полученные образцы помещали в кипящую воду на 24 ч, после чего определяли температуру стеклования, привес образцов и оценивали внешний вид.

Результаты и обсуждение

С точки зрения получения изделий с высокими механическими характеристиками более эффективны трехкомпонентные системы, содержащие соединения, которые не гомополимеризуются в условиях отверждения и реагируют со вторым компонентом и БМИ [15].

На рис. 1 представлена зависимость температуры стеклования и водопоглощения отвержденных композиций от количества вводимого пропенильного отвердителя марки Comprimid TM-123.

Использование модифицированного отвердителя на основе соединений Comprimid TM-123 и Comprimid TM-124 приводит к значительному увеличению температуры стеклования (T_c) после выдержки в кипящей воде в течение 24 ч. Исключение из состава БМИ композиции TM-123 (нулевая концентрация) снижает температуру стеклования с 286 (рис. 1, кривая 1) до 210°C (рис. 1, кривая 2). Использование в составе БМИ композиции TM-123, особенно при содержании 20% и более, незначительно снижает T_c после выдержки в кипящей воде (в среднем наблюдается снижение T_c во всем диапазоне – на $6\text{--}11^\circ\text{C}$) (рис. 1, кривая 2). Водопоглощение увеличивается при повышении содержания соединения TM-123 во всем исследуемом диапазоне (рис. 1, кривая 3). Таким

образом, оптимальным содержанием пропенильного отвердителя является диапазон от 20 до 30%, что обеспечивает высокое сохранение значений температуры T_c после выдержки в воде и сравнительно наименьшее водопоглощение.

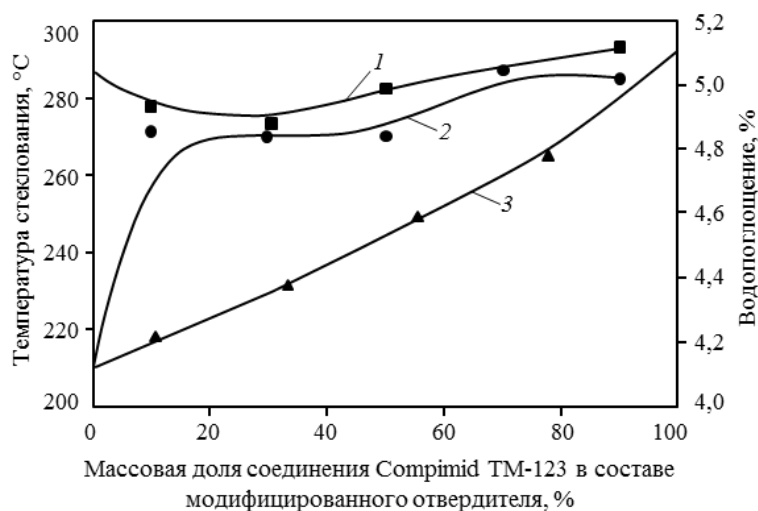


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования и водопоглощения от количества используемого соединения Comprimid TM-123 в составе модифицированного отвердителя:

1, 2 – соответственно температура стеклования образцов до кипячения и после кипячения в течение 24 ч; 3 – водопоглощение образцов

Полученная композиция представляет собой высоковязкую прозрачную смолу коричневого цвета. Сочетание хороших технологических свойств – липкость, отсутствие в составе растворителя, текучесть и др. – предполагает использование полученной композиции в качестве связующего для получения препрегов, перерабатываемых по расплавной технологии.

Модификация полученной композиции с целью снижения вязкости позволит перерабатывать ее методом пропитки под давлением, намотки и литьевым прессованием. Аллилсодержащие мономеры, вводимые в состав БМИ композиций, играют роль активных разбавителей и сополимеризуются при их отверждении. Введение в состав композиции 3% (по массе) соединения марки ТГМ-3 (4), представляющего собой низковязкую смолу, позволило существенно снизить вязкость БМИ-связующего и получить препреги с требуемыми конфекционными свойствами. Введение в состав смолы соединения ТГМ-3 практически не снижает температуру стеклования отвержденной композиции, но существенно снижает водопоглощение – до 3,84%.

Аллильные и пропенильные соединения не гомополимеризуются в условиях отверждения, а реагируют друг с другом и БМИ, что позволяет получать сетчатый структурно-эластифицированный сополиимид (рис. 2) с лучшими механическими свойствами и температурой стеклования.

На основании полученных результатов выбран состав, включающий соединения марок Comprimid MDAB, Comprimid TM-123, Comprimid TM-124 и ТГМ-3. Отверждение полученной композиции проводили в температурном диапазоне 150–250°C с получением монолитных образцов.

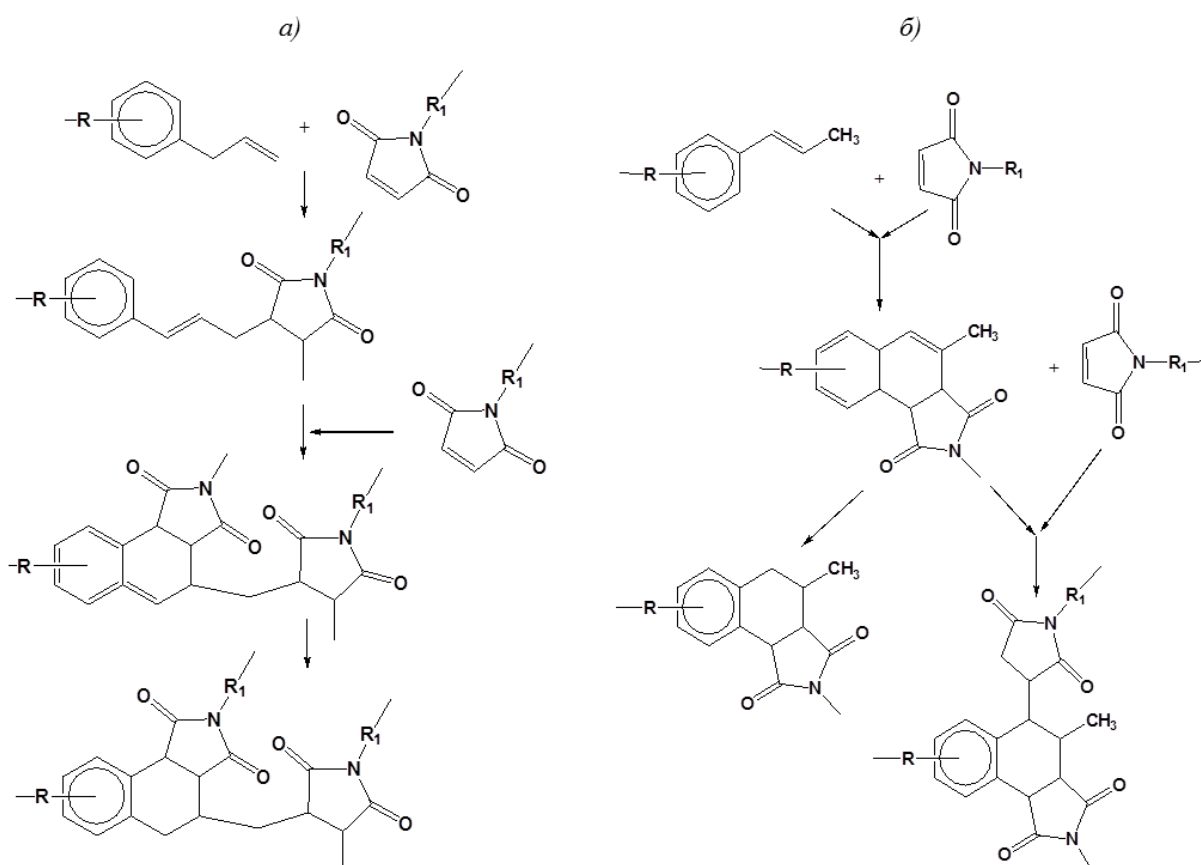


Рис. 2. Отверждение БМИ аллильными (а) и пропенильными (б) соединениями

С использованием полученной композиции и ткани фирмы «Порше» (арт. 4750) прессовым методом получены углепластики и определены их физико-механические свойства (см. таблицу).

Уруго-прочностные свойства углепластика на БМИ-связующем

Свойства	Температура испытания, °С	Значение свойств	
		в исходном состоянии	после ТВС*
Температура стеклования T_c , °С	–	229	210
Предел прочности, МПа:	при межслойном сдвиге	20	60
		200	55
		220	45
	при сжатии	20	586
		200	490
		220	770
при изгибе	20	1080	
	200	973	
	220	770	
Сорбция влаги после ТВС*, %	–	–	0,67
Предел прочности при сдвиге клеевого соединения, МПа	20	19,7	–
	250	18,8	–
	300	12,3	–

* ТВС – тепловлажностное старение (ГОСТ 9.707–81). Режим испытания: $T=60\pm 2^\circ\text{C}$, $\varphi=85\%$.

Проведенные испытания образцов полученных углепластиков, выдержанных в климатической камере в течение 1 мес, показали сохранение физико-механических свойств на уровне 85% – при температуре испытаний 200°C и 80% – при температуре испытаний 220°C от исходных значений. Разработанный состав, использованный в качестве клея, показал сохранение исходных свойств (прочность при сдвиге 21 МПа) на уровне 95% – при 250°C и на уровне 60% – при 300°C.

Проведено исследование микроструктуры ранее разработанных отвержденных БМИ-связующих марок ПАИС-104, Matrimid 5292 [15] и полученной композиции (рис. 3). Анализ микроструктуры проведен на основании предположения о том, что обнаруженным неоднородностям соответствуют структурные образования с различной плотностью макромолекулярной упаковки. В исследуемых образцах выявлена микрогетерогенная структура, при этом количественные характеристики микроструктуры исследованных матриц различаются. Структурные образования с относительно высокой яркостью (микродисперсная фаза) характеризуются большей плотностью макромолекулярной упаковки и стойкостью к окислительной деструкции. Темные участки представляют собой структурные образования с меньшей плотностью макромолекулярной упаковки, которые обычно характеризуются большей сегментарной подвижностью.

На рис. 3, *а* изображена микроструктура связующего ПАИС-104. Среднее значение объемной доли микродисперсной фазы составило 72,2%. Среднее значение объемной доли образований с большей плотностью макромолекулярной упаковки составило 61,2 и 55,4% (рис. 3, *б*, *в*) для связующего марки Matrimid 5292 и разработанного состава соответственно.

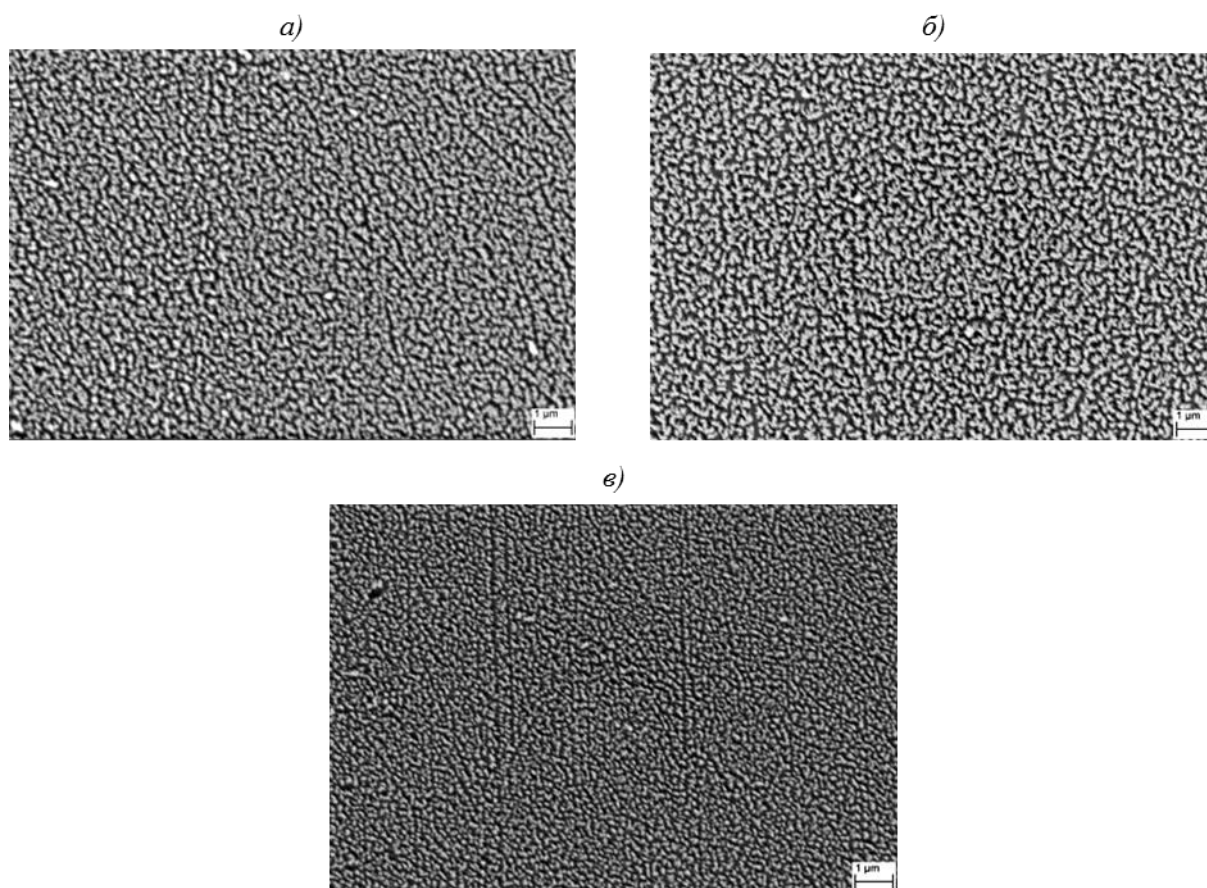


Рис. 3. Микроструктура отвержденных БМИ-связующих марок ПАИС-104 (*а*), Matrimid 5292 (*б*) и разработанного состава марки БМС-1 (*в*)

Микроструктура разработанного БМИ-связующего характеризуется не только меньшей объемной долей структурных образований с большей плотностью макромолекулярной упаковки по сравнению с матрицами ПАИС-104 и Matrimid 5292, но и высокой однородностью морфологических параметров микроструктуры (размер и форма структурных образований). Выявленные особенности микроструктуры разработанного состава марки БМС-1 приводят к образованию доменов с высокой плотностью сетки.

Заключения

Использование для БМИ-связующих в качестве отвердителей смеси из аллильного и пропенильного отвердителей показало их перспективность с точки зрения повышения устойчивости после тепловлажностного старения.

Использование аллильного и пропенильного соединения позволяет получить сетчатый структурно-эластифицированный сополиимид с меньшей объемной долей структурных образований и с большей плотностью макромолекулярной упаковки.

Выбор соотношения компонентов, использование активных разбавителей, варьирование продолжительности синтеза позволило получить технологичный безрастворный состав БМИ-связующего для изготовления ПКМ с температурой эксплуатации до 200°C во влажной среде.

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. Каблов Е.Н. *Химия в авиационном материаловедении* // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
3. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // *Полимерные материалы и технологии*. 2016. Т. 2. №2. С. 37–42.
4. Деев И.С., Каблов Е.Н., Кобец Л.П., Чурсова Л.В. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии деформации микрофазовой структуры полимерных матриц при механическом нагружении // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №7. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru/ru/articles> (дата обращения: 05.09.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-6-6.
5. 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.
6. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Дыкун М.И. Аппретирирование углеродных волокон-наполнителей термопластичных карбопластиков // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №10. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.03.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-10-3-3.
7. Тюменева Т.Ю., Когтёнков А.С., Лукина Н.Ф., Чурсова Л.В. Влияние наполнителей на свойства клеев резинотехнического назначения // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №4. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.02.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-4-5-5.
8. Гуляев И.Н., Гуняев Г.М., Раскутин А.Е. Полимерные композиционные материалы с функциями адаптации и диагностики состояния // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 242–253.
9. Мухаметов Р.Р., Долгова Е.В., Меркулова Ю.И., Душин М.И. Разработка бисмалеимидного термостойкого связующего для композиционных материалов авиационного назначения // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №4 (33). С. 53–57. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-4-53-57.

10. Stenzenberger H.D. Recent advances in thermosetting polyimides // *British Polymer Journal*. 1988. Vol. 20. No. 5. P. 383–396.
11. McConnell V.P. Resins for the hot zone. Part II: BMIs, CEs, benzoxazines and phthalonitriles // *High Performance Composites*. 2009. Vol. 17. Issue 5. P. 43. URL: <http://www.compositesworld.com> (дата обращения: 12.04.2017).
12. Mangalgiri P.D. Polymer-matrix composites for high-temperature applications // *Def. Sci. J.* 2005. Vol. 55. No. 2. P. 175–193.
13. Black S. Are high-temp thermosets ready to go commercial? // *High-Perform Composites*. URL: <http://www.compositesworld.com/articles/are-high-temp-thermosets-ready-to-go-commercial> (дата обращения: 12.04.2017).
14. Iijima T. *The Polymeric Materials Encyclopedia*, Boca Raton: CRC, 1996. Vol. 1. P. 683–687.
15. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. С. 528–623.
16. Михайлин Ю.А., Мийченко И.П. Малееинимидные связующие (обзор) // *Пластические массы*. 1992. №5. С. 56–59.