

УДК 678.072

М.А. Жаринов¹, А.А. Шимкин¹, К.Р. Ахмадиева¹, И.В. Зеленина¹

ОСОБЕННОСТИ И СВОЙСТВА РАСПЛАВНОГО ПОЛИИМИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОГО ТИПА

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-46-53

Рассмотрены основные типы полиимидных связующих для создания термостойких полимерных конструкционных материалов. Приведены особенности синтеза и условий отверждения расплавно-го полиимидного связующего полимеризационного типа марки ВС-51. Получены образцы отвержденной полимерной матрицы связующего ВС-51. Методами термического анализа исследованы свойства отвержденных образцов связующего и углепластика на его основе. Приведены физические свойства образцов углепластиков и отвержденной полимерной матрицы связующего ВС-51 в сравнении с зарубежными и отечественными аналогами.

Ключевые слова: полимерные связующие, полиимиды, полиимидные связующие полимеризационного типа, термостойкие углепластики, расплавные связующие, полимерная матрица, термический анализ, физико-механические свойства.

М.А. Zharinov¹, А.А. Shimkin¹, К.Р. Akhmadieva¹, I.V. Zelenina¹

FEATURES AND PROPERTIES OF SOLVENT-FREE PMR-TYPE POLYIMIDE RESIN

The paper reviews general types of existing polyimide resins for high-temperature carbon reinforced plastics. Synthesis and cure conditions details of solvent-free PMR-type polyimide binder VS-51 are specified. Samples of cured polymer matrix of VS-51 resin are obtained. Properties of cured samples of the resin and carbon reinforced composites are studied by thermal analysis. The physical properties of carbon reinforced plastics and cured polymer matrix of VS-51 resin are given in comparison with existing foreign and domestic analogues.

Keywords: polymer resins, polyimides, PMR-type polyimide resins, high-temperature carbon reinforced plastics, solvent-free binders, polymer matrix, thermal analysis, physical mechanical properties.

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

Одной из основных тенденций развития авиационного материаловедения является увеличение доли полимерных композиционных материалов (ПКМ) в конструкциях перспективных изделий аэрокосмической техники. В частности, это достигается увеличением рабочей температуры ПКМ, что позволяет внедрять данные материалы в теплонагруженные элементы конструкций, существенно увеличивая их энергоэффективность [1].

В настоящее время одними из наиболее широко применяемых в мире термостойких материалов являются ПКМ на основе полиимидных связующих. Полиимиды – класс высокотермостойких полимеров гетероциклического строения, отличающихся высокими физико-химическими показателями, радиационной и химической стойкостью,

хорошей термостабильностью в интервале температур от -150 до $+350^{\circ}\text{C}$, а также относительно невысокой стоимостью исходных компонентов. Впервые широкое применение в промышленности получили полиимидные связующие поликонденсационного типа марок Skybond (фирма Monsanto, США), Pyralin PJ (фирма DuPont, США) и СП-97 («Институт пластмасс», СССР). Данные связующие представляют собой 40–70%-ные растворы имидообразующей смеси компонентов в низкокипящем растворителе. При отверждении данных связующих (температура формования 180 – 350°C) получают полиимиды линейного строения с максимальной рабочей температурой – до 320°C [2]. К основным недостаткам данного вида связующих относятся:

- высокая пористость ПКМ на их основе – до 20%;
- низкое сохранение физико-механических свойств после воздействия повышенных температур.

В связи с вышеперечисленными недостатками связующие марок Skybond и Pyralin PJ в настоящее время практически не используются за рубежом для получения термостойких ПКМ.

С целью снижения пористости полиимидных ПКМ, повышения их физико-механических свойств, увеличения срока эксплуатации изделий при повышенных температурах, а также общего увеличения технологичности, исследовательским центром LARC при NASA (США) разработан класс полиимидных связующих полимеризационного типа – так называемых PMR-полиимидов. Особенность таких составов заключается в отверждении связующих по полимеризационному механизму без выделения низкомолекулярных веществ, характерного для полиимидных связующих поликонденсационного типа. Полиимиды типа PMR достаточно широко применяются в мире при производстве термостойких ПКМ для изделий высокотехнологичных отраслей промышленности (панели двигателей, обтекатели гондол ГТД, многослойные обшивки, сопла двигателей реактивных истребителей и др.) [2]. Первые сообщения в научно-технической литературе о таких связующих приходятся на начало 1970-х годов [3, 4], однако благодаря комплексу высоких физико-химических, термомеханических, прочностных, технологических и эксплуатационных свойств PMR-составы не теряют своей значимости и в настоящее время.

Несмотря на значительные успехи, достигнутые в последние десятилетия в области оптимизации составов полиимидных связующих полимеризационного типа для термостойких ПКМ, актуальными остаются задачи повышения технологичности переработки, а также увеличения значений максимальной рабочей температуры и прочностных показателей [5–7]. Так, процесс получения препрегов на основе наиболее применяемых зарубежных марок полиимидных связующих полимеризационного типа (PMR-15 и его аналогов) весьма осложнен ввиду растворных форм связующих, наличия в их составе токсичного метанола и малого срока хранения связующих, зачастую не превышающего 3 недель [4].

Таким образом, становится очевидной необходимость создания нового полиимидного связующего полимеризационного типа с увеличенным сроком хранения и возможностью применения современных методов изготовления препрегов, при этом сохраняющего все отличительные характеристики зарубежного связующего марки PMR-15 и его аналогов, обуславливающих их широкое применение в мировой промышленности. Одним из способов решения данной задачи является разработка расплавленного (безрастворного) полиимидного связующего полимеризационного типа.

Материалы и методы

Объектами исследований являются разработанное во ФГУП «ВИАМ» расплавленное полиимидное связующее полимеризационного типа марки ВС-51 (ТУ1-595-12-1682–2017) и углепластик на его основе.

Исходными компонентами для синтеза полиимидного связующего являлись следующие мономеры и растворители (в скобках – химическая чистота вещества): диангидрид бензофенонтетракарбоновой кислоты (>97%); диаминодифенилметан (>97%); эндиковый ангидрид (>97%); спирт этиловый абсолютный (99,8%). Связующее марки ВС-51 синтезировали в круглодонной колбе, снабженной обогревом, мешалкой, термометром и обратным холодильником. Синтез осуществляли в две стадии (рис. 1): на первой стадии получали кислые эфиры карбоновых кислот путем взаимодействия соответствующих ангидридов с эквимольным количеством этанола; на второй стадии осуществляли взаимодействие диаминодифенилметана с полученным расплавом кислых эфиров карбоновых кислот с образованием имидообразующей смеси компонентов в виде четвертичной аммонийной соли. По внешнему виду связующее марки ВС-51 представляет собой твердое смолообразное вещество от красного до коричневого цвета.

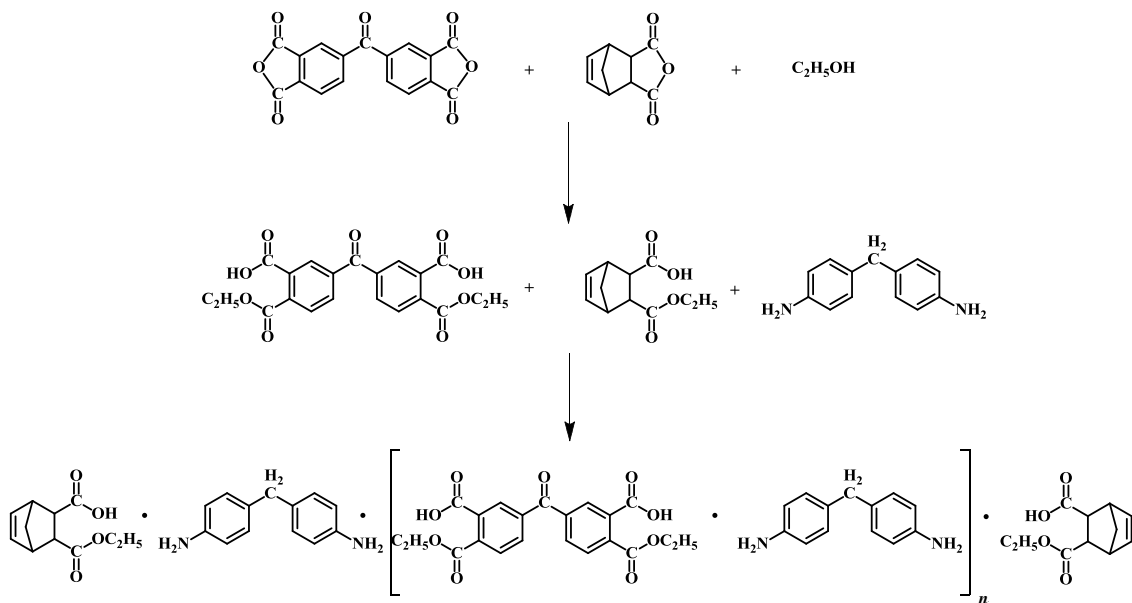


Рис. 1. Схема синтеза полиимидного связующего ВС-51

Соотношение исходных компонентов выбрали из расчета получения олигоимида с молекулярной массой, равной 1500 г/моль.

Полиимидное связующее ВС-51 отверждали и проводили исследования отвержденной полимерной матрицы. Плотность отвержденной полимерной матрицы связующего ВС-51 и углепластиков на его основе определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139–69.

Температуру стеклования и температуру начала интенсивной термоокислительной деструкции отвержденной полимерной матрицы связующего ВС-51 определяли методами ТМА (ГОСТ Р 56723–2015) и ТГА (ГОСТ Р 56721–2015).

Для изготовления углепластика использовали углеродную ткань ВТкУ-2.200 (ТУ1-595-11-1615–2016) и связующее ВС-51 в виде расплава. Препрег ВС-51/ВТкУ-2.200 для углепластика получали дублированием армирующего наполнителя с полимерным связующим при температуре 70–80°C. Углепластик формовали методом прямого прессования до конечной температуры 300°C с последующей дополнительной термообработкой.

Температуру стеклования углепластика определяли методом ДМА (ГОСТ Р 56753–2015).

Результаты и обсуждение

На технологические, эксплуатационные и физико-химические свойства полиимидного связующего сильное влияние оказывает химическая структура входящих в него мономеров [8]. Так, при синтезе жесткоцепных полиимидов, получаемых при взаимодействии ароматических диаминов и диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот, содержащих в своем составе только бензольные кольца без «шарнирных» групп, получают наиболее термостойкие полимерные матрицы. Однако такие жесткоцепные полимеры обладают невысокими физико-механическими свойствами, а их переработка возможна только при высоких значениях температуры и давления, что затрудняет применение метода автоклавного формования. Расплавная форма связующего подразумевает отсутствие растворителя в составе связующего [9, 10], что обуславливает выбор ангидридов, способных к взаимодействию с этиловым спиртом в эквимолярных количествах.

Выбранные мономеры и подобранные условия синтеза связующего ВС-51 позволили достичь показателя содержания сухого вещества в имидообразующей смеси компонентов в диапазоне 98–100%. При этом общее количество летучих веществ, выделяемых в процессе переработки, снижено до 20% (по массе), что в среднем на 20–30% (по массе) меньше по сравнению с полиимидным связующим марки PMR-15 и его аналогами, количество летучих веществ в которых находится на уровне 40–50%. Необходимо отметить, что рассмотренное для сравнения связующее СП-97С не является прямым аналогом связующих PMR-15 и ВС-51 вследствие поликонденсационного механизма отверждения, однако представляется целесообразным сопоставление его свойств с PMR-составами в связи с широким применением данного связующего при производстве термостойких конструкционных ПКМ в Российской Федерации [11]. Помимо этого использование в качестве исходного компонента этилового спирта (взамен метилового в зарубежных аналогах) позволяет существенно снизить токсичность полиимидного связующего ВС-51. Необходимо также отметить, что вследствие повышенной концентрации расплавного связующего отсутствует выделение в отдельную фазу малорастворимых продуктов взаимодействия исходных компонентов. В связи с этим срок хранения полиимидного связующего полимеризационного типа при температуре -10°C увеличивается по меньшей мере до 6 мес.

Для первоначальной оценки свойств разработанного полиимидного связующего полимеризационного типа получали отвержденные образцы полимерной матрицы. Главным отличием полиимидных связующих полимеризационного типа от полиимидных связующих поликонденсационного типа является наличие в составе связующего ненасыщенных концевых групп, способных на конечной стадии формования изделия полимеризоваться с образованием сетчатого полиимида без выделения летучих веществ [2]. Таким образом, отверждение полиимидного связующего ВС-51 – двухстадийный процесс (рис. 2), на *первой стадии* которого происходит образование линейных олигоимидов (поликонденсационный процесс с выделением низкомолекулярных веществ). Форполимер, полученный на данной стадии, представляет собой пористый хрупкий имидопласт. На *второй стадии* происходит высокотемпературная полимеризация линейных олигоимидов по ненасыщенным концевым группам с образованием сетчатого полиимида.

Основным преимуществом полиимидных связующих полимеризационного типа является низкая пористость отвержденных изделий, высокие прочностные свойства, хорошее сохранение физико-механических показателей после длительного воздействия повышенных температур [12–14].

Первую стадию отверждения связующего осуществляли при ступенчатой термообработке в вакуум-сушильном шкафу в диапазоне температур $80\text{--}200^{\circ}\text{C}$. Для проведения второй стадии полученный вспененный олигоимид измельчали в порошок и отверждали с конечной температурой формования 320°C .

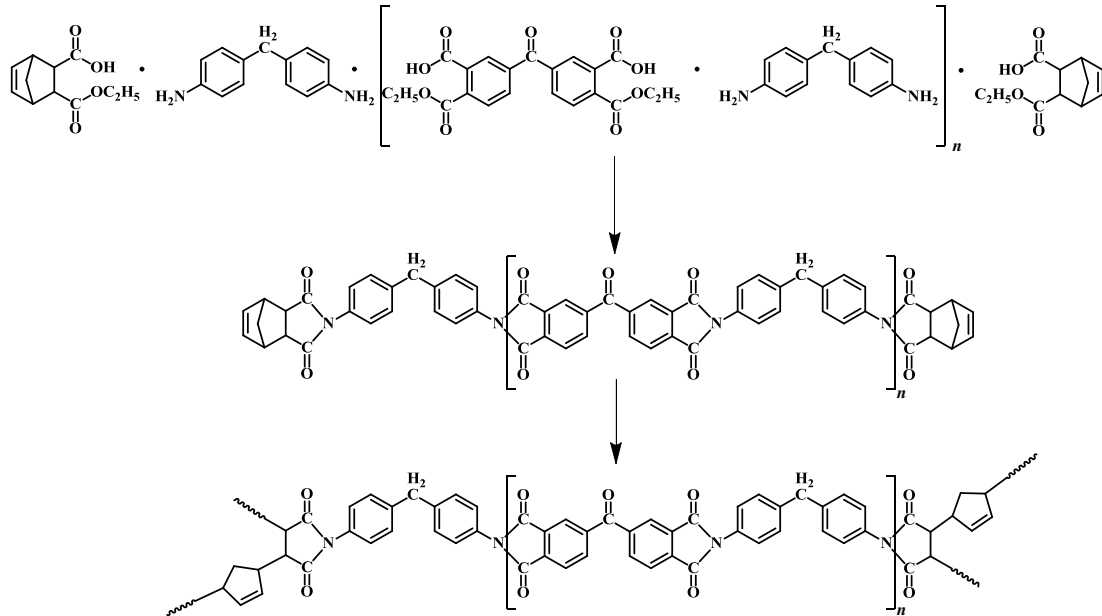


Рис. 2. Схема реакций, протекающих при отверждении связующего ВС-51

Для определения условий отверждения олигоимида проведена термообработка форполимера в свободном состоянии и в закрытых пресс-формах под давлением. На рис. 3 представлены результаты ТМА для полимерной матрицы полиимидного связующего ВС-51 в зависимости от условий отверждения. Видно, что конечную стадию формирования полиимидного связующего полимеризационного типа необходимо проводить под давлением, иначе происходит потеря циклопентадиена, выделяющегося в процессе обратной реакции Дильса–Альдера, что приводит к уменьшению степени сшивки и значительному снижению температуры стеклования, а также повышению пористости [4].

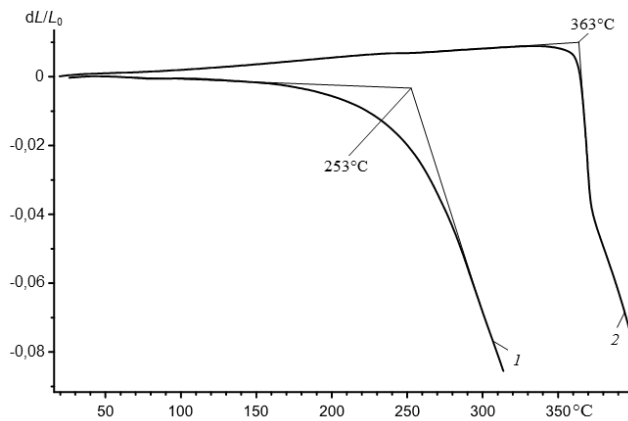


Рис. 3. Температура стеклования отвержденной матрицы связующего ВС-51 в зависимости от условий формирования:

1 – отверждение в свободном состоянии; 2 – отверждение под давлением

Для расчета пористости ПКМ одним из важнейших параметров является плотность полимерной матрицы. Для отвержденной в свободном состоянии полимерной матрицы оказалось невозможным установить значение плотности ввиду большой пористости образца, в случае отверждения полиимидного связующего полимеризационного типа ВС-51 под давлением значение плотности находится в диапазоне 1,30–1,33 г/см³.

Проведены исследования термоокислительной устойчивости отвержденной матрицы полиимидного связующего ВС-51 методом ТГА. Результаты исследований приведены на рис. 4. Температура начала интенсивной термоокислительной деструкции 514°C, потеря массы при 500°C составляет 3,0%. Термостойкость связующего находится на уровне известных аналогов.

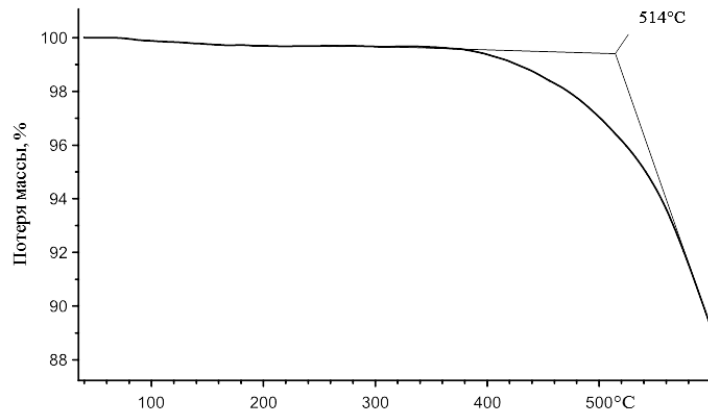


Рис. 4. Температура начала интенсивной термоокислительной деструкции отвержденной матрицы связующего ВС-51

Для оценки возможности применения полиимидного связующего полимеризационного типа для создания конструкционных полимерных композиционных материалов изготовлены и исследованы образцы углепластика на основе равнопрочной углеродной ткани ВТкУ-2.200. Образцы углепластика характеризуются следующими значениями физических показателей: плотность 1,575–1,592 г/см³; содержание связующего 36–39%, пористость 0,4–0,6%.

Проведена оценка теплостойкости полученных образцов углепластика методом ДМА. Результаты исследований представлены на рис. 5. Температура стеклования, определенная по экстраполированному началу падения модуля упругости, составила 377°C, температура пика тангенса угла механических потерь 409°C. Эти значения находятся на уровне значений для зарубежных аналогов и значительно превышают показатели связующего СП-97С вследствие сетчатой структуры отвержденной полимерной матрицы связующего ВС-51.

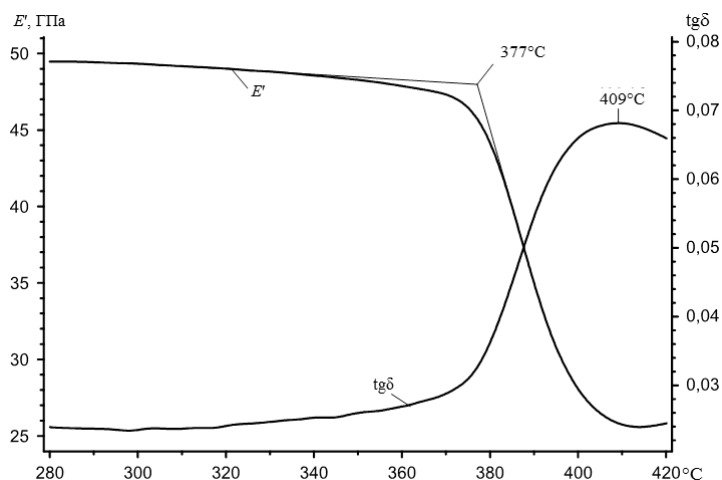


Рис. 5. Температура стеклования образцов углепластика ВС-51/ВТкУ-2.200

Таким образом, разработанное во ФГУП «ВИАМ» полиимидное связующее полимеризационного типа марки ВС-51 по своим характеристикам не уступает зарубежному аналогу марки PMR-15 и наиболее распространенному в Российской Федерации поликонденсационному полиимидному связующему СП-97С, при этом за счет реализации расплавной формы связующего ВС-51 значительно улучшены технологические и эксплуатационные свойства. Сравнение основных показателей связующих марок ВС-51, PMR-15 и СП-97С представлено в таблице.

Сравнение основных показателей полиимидных связующих [15]

Свойства	Значения свойств для связующих		
	ВС-51	PMR-15	СП-97С
Внешний вид	Твердое смолообразное вещество от красного до коричневого цвета	Вязкая жидкость желто-коричневого цвета	
Тип связующего	Расплавное	Растворное	
Концентрация связующего, %	98–100	50–55	60–65
Срок хранения связующего при температуре 25°C	Не менее 3 мес	Не более 3 недель	До 3 мес
Конечная температура отверждения, °С	300	320	350
Температура стеклования отвержденной полимерной матрицы, °С	363	–	–
Температура стеклования углепластиков, °С	377	330–370	330–350
Температура начала интенсивной термоокислительной деструкции, °С	514	Не менее 500	
Токсичность связующего (определяется низкомолекулярными веществами, выделяющимися в процессе формования ПКМ)	Определяется этанолом	Определяется метанолом	Определяется этанолом и N-метилпирролидоном

Заключения

Исходя из приведенных данных, можно сделать вывод, что разработанное во ФГУП «ВИАМ» полиимидное связующее полимеризационного типа марки ВС-51 за счет возможности применения расплавной технологии переработки в препреги, снижения количества выделяемых летучих веществ в процессе формования ПКМ, повышения срока хранения связующего обладает значительными преимуществами перед существующими зарубежными и отечественными аналогами. Применение разработанного связующего позволит существенно оптимизировать процесс производства деталей и сборочных единиц из конструкционных ПКМ, способных длительно эксплуатироваться при повышенных температурах. Для определения режимов формования ПКМ и исследования их физических и упруго-прочностных свойств, необходимых для оценки возможности их применения в перспективных изделиях авиационной техники, в дальнейшем планируется проведение работ по изготовлению и исследованию образцов стекло- и углепластиков на основе расплавного связующего ВС-51.

Благодарности

Авторы выражают благодарность ведущему научному сотруднику ФГУП «ВИАМ» к.х.н. М.А. Хаскову за проведение термического анализа объектов исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Материалы и технологии ВИАМ для «Авиадвигателя» // Пермские авиационные двигатели. 2014. №31. С. 43–47.
2. Михайлин Ю.А. Технологические и эксплуатационные характеристики полиимидных связующих, препрегов и имидопластов типа PMR (обзор) // Пластические массы. 1984. №3. С. 17–23.
3. Preparation of polyimides from mixtures of monomeric diamines and esters of polycarboxylic acids: pat. US 3745149; field 29.09.71; publ. 10.07.73.
4. Wilson D. PMR-15 Processing, Properties and Problems – a Review // British Polymer Journal 1988. No. 20. P. 405–416.
5. 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.
6. 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.
7. Гуляев И.Н., Власенко Ф.С., Зеленина И.В., Раскутин А.Е. Направления развития термостойких углепластиков на основе полиимидных и гетероциклических полимеров // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №1. Ст. 04. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 23.11.2018) DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-1-4-4.
8. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
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. С. 53–57. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-4-53-57.
10. 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.
11. Гусева М.А. Циановые эфиры – перспективные термореактивные связующие (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2015. №2 (35). С. 45–50. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-45-50.
12. Pater R.H. The 316 C and 371 C composite properties of an improved PMR polyimide: LaRC-RP46 // The 36th International SAMPE Symposium and Exhibition. San Diego, CA. 1991. P. 15–18.
13. Low toxicity high temperature PMR polyimides: pat. US 5171822 A; field 11.02.92; publ. 15.12.92.
14. Low-toxicity, High-Temperature Polyimides: pat. US 6184333 B1; field 15.01.99 publ.06.02.01.
15. Кузнецов А.А., Семенова Г.К. Перспективные высокотемпературные термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов // Российский химический журнал. 2010. Т. 53. №4. С. 86–96.