

ФТАЛОНИТРИЛЬНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ВАКУУМНОЙ ИНФУЗИИ

Б. А. Булгаков, А. В. Бабкин, А. В. Кепман, В. В. Авдеев

МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет,
Кафедра химической технологии и новых материалов
E-mail: bbulgakov@gmail.com

Были синтезированы легкоплавкие бис-фталонитрильные мономеры, позволившие получить терморезистивные связующие для изготовления углепластиков с повышенной термоокислительной стабильностью современными инжекционными методами. Впервые в мировой практике были изготовлены образцы композитов с фталонитрильными матрицами методом вакуумной инфузии расплава связующего (120 °С) в углеродную ткань. Материалы сохраняли 70–80% свойств при температурах до 400 °С и продемонстрировали высокую огнестойкость (КИ > 80%).

Ключевые слова: фталонитрилы, углепластики, термические свойства, механические свойства, синтез.

Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) вытесняют традиционные металлы и сплавы из различных отраслей промышленности, а аэрокосмическая отрасль является своеобразным плацдармом для демонстрации возможностей и разработки новых технологий конструктивных ПКМ. Современный широкофюзеляжный лайнер Boeing 787 Dreamliner более чем на 50% по массе построен из ПКМ, а в случае военных самолетов их доля в конструкции планера может превышать 80% (Eurofighter Typhoon). Успех полимерных композитов кроется в низкой плотности этих материалов, высокой удельной прочности, возможности формовать крупногабаритные изделия сложной формы, снижая число деталей при сборке в 10–20 раз. Кроме того, ПКМ, в отличие от металлов, не подвержены усталости и коррозии, за счет чего надежнее в эксплуатации. Тем не менее, современные конструктивные ПКМ применяются при температурах не выше 250 °С, тогда как существует запрос на внедрение композитов в элементах двигателей, обшивки сверхзвуковых самолётов, тепловых щитов космических аппаратов и других изделиях.

Полимеры, полученные из бис-фталонитрилов являются наиболее термостойкими среди всех известных полимеров и имеют температуры стеклования выше 400 °С. Долгое время внедрению бис-фталонитрилов мешал узкий технологический интервал, обусловленный близостью температур плавления мономеров (> 170 °С) к температуре начала быстрой полимеризации (~220 °С). Такие свойства связующих существенно ограничивают размеры и способы получения изделий из них. Таким образом, получение легкоплавких мономеров на долгие годы стало основной задачей ученых, работающих с данным типом матриц. Одним из наиболее успешных подходов к решению проблемы предложил Т. Келлер из лаборатории ВМС США. Были синтезированы фталонитрильные олигомеры с температурами стеклования вплоть до 42 °С [1, 2], однако наличие длинных подвижных цепочек в структуре полимера приводило к снижению механических свойств при повышенных температурах и падению температуры стеклования полимеров. Вероятно, именно с этим связано отсутствие информации о композитах, полученных из описанных олигомеров. В литературе встречались лишь примеры формования ПКМ с бис-фталонитрильных мономеров по растворным препреговым технологиям, не пригодным для масштабирования в производство [3–5].

Результаты и обсуждение

Нами был предложен подход, заключающийся во введении коротких гибких мостиков в молекулу бис-фталонитрильного мономера, чтобы снижение температуры плавления мономеров минимально повлияло на подвижность полимерных звеньев. Были синтезированы бис-фталонитрилы, соединенные различными кремнийсодержащими мостиками (рис. 1).

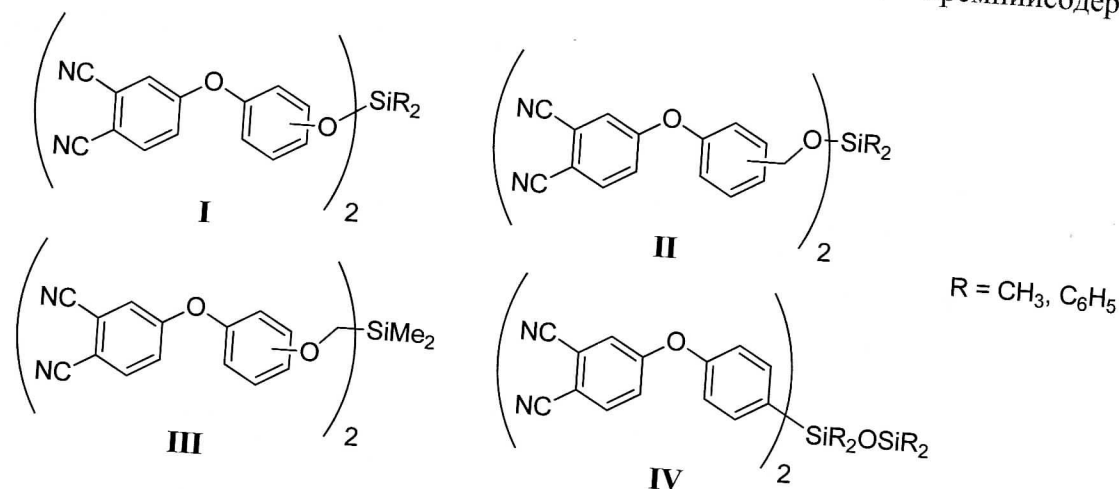


Рис. 1. Легкоплавкие кремнийсодержащие бис-фталонитрилы.

Все кремнийсодержащие соединения оказались аморфными и обладали температурами стеклования от -1 до 27 °C в зависимости от строения мостика его положения относительно фталонитрильного кольца [6–9]. Мономеры группы I проявили наименьшую устойчивость к гидролизу, по-видимому, из-за стерически невыгодного строения молекулы, что косвенно подтверждается разложением этих мономеров при полимеризации в инертной атмосфере. Полимеры, полученные из мономеров групп II – IV, продемонстрировали свойства, характерные для фталонитрилов (табл. 1). Но в то же время, синтез мономеров III и IV достаточно сложен и не пригоден для масштабирования в промышленности, а мономер II подвержен медленному гидролизу на воздухе. Невысокие значения модуля упругости кремнийсодержащих полимеров также снижают привлекательность использования этих мономеров. Тем не менее, предложенный подход показал, что введение гибких коротких мостиков в молекулу бис-фталонитрильного мономера приводят к снижению температуры плавления при сохранении характерной для фталонитрильных полимеров термостойкости.

На базе экспериментальных значений температур стеклования была разработана и верифицирована молекулярно-динамическая модель, позволившая предсказать температуры стеклования бис-фталонитрильных мономеров с гибкими мостиками [9]. На основании расчетов в качестве альтернативы кремнийсодержащим линкерам были выбраны фосфатные и фосфонатные фрагменты. Синтез мономеров был основан на реакции нуклеофильного ароматического замещения между 4-нитрофталонитрилом и ароматическими диолами (резорцин, гидрохинон) с выделением продукта моно-замещения (1 или 2, рис. 2). На второй стадии синтеза получали бис-фталонитрил по реакции между продуктами 1 или 2 и соответствующим дихлорангидридом фосфорной или фосфористой кислоты (рис. 2, [9]). Была получена серия фосфорсодержащих мономеров, отличающихся между собой положением фосфатного мостика и заместителями при фосфоре.

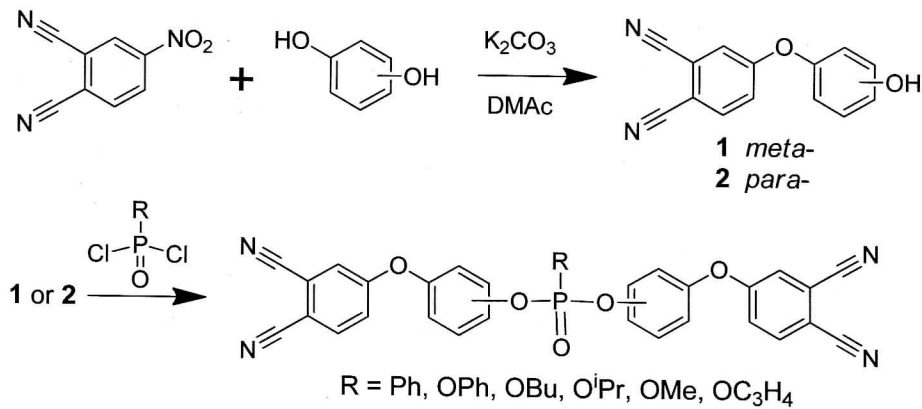


Рис. 2. Схема синтеза фосфорсодержащих бис-фталонитрилов.

Как и ожидалось, наиболее низкие температуры стеклования были найдены для мономеров, содержащих при фосфоре окси-алкильные заместители. В то же время бис-(3-(3,4-дицианофенокси)фенил)метил фосфат оказался кристаллическим соединением с $T_{пл} = 116$ °С. Термические свойства фосфорсодержащих полимеров оказались на одном уровне независимо от типа заместителя при фосфоре и положения линкера.

Таблица 1. Свойства избранных легкоплавких фталонитрилов, исследованных в работе

Мономер Формула	Полимер*			Y _c , % (Ag, 900 °C)	Источник	
	T _с , °C	T _с , °C	E', ГПа			
	12	420	2,6	537	79	[6]
	25	>450	3,5	508	77	—
	21	455	—	523	80	[9]
Связующее PNT	22	>450	5,1	512	75	—

*Полимеризацию проводили в присутствии 1,3-бис-(4-аминофенокси)бензола в качестве инициатора полимеризации (4–10%) с финальной температурой выдержки 375 °С.

Несмотря на привлекательность использования алкил-фосфатов ввиду наиболее низких температур стеклования, масштабирование синтеза этих соединений затруднено. Поэтому в качестве основного мономера для дальнейшей работы был выбран бис-(3-(3,4-дицианофенокси)фенил)фенил фосфат (PN), имеющий подходящую температуру стеклования – 21 °С (табл. 1). Была оценена гидролитическая стабильность выбранного соединения. Показано, что в кислой среде гидролиз фосфорэфирной связи практически не протекает, но при повышении pH устойчивость мономера существенно падает [10]. Для изготовления ПКМ использовали связующие, полученные смешением PN и классического тугоплавкого мономера 4,4'-(1,3-фениленбис(окси))дифталонитрила (MPN, $T_{пл} = 185$ °С). Из углеродной ткани (саржа 2×2, волокно НТА-40, $\sigma = 4$ ГПа, $E = 230$ ГПа) впервые в мировой практике были получены ПКМ с фталонитрильными матрицами методом вакуумной инфузии расплава связующего. Также на основе этих мономеров был разработан состав PNT, позволяющий проводить инфузию при рекордно низкой температуре 120 °С, а отверждение в

форме при типичной для термостойких эпоксидных смол процедуре (180 °С, 6 часов). Механические характеристики ПКМ оказались на уровне, сравнимом с другими термостойкими ПКМ (табл. 2). При этом материалы сохраняют прочность при температурах до 450 °С (краткосрочно) на уровне не менее 70–80% от значения при комнатной температуре. Снижение температуры пост-отверждения до 330 °С позволило улучшить прочность ПКМ. По фотографиям РЭМ было установлено, что в образцах, пост-отвержденных при 375 °С наблюдались микротрещины, вызванные усадкой матрицы, тогда как снижение температуры отверждения хотя и несколько снизило теплостойкость матрицы, но привело к снижению усадки с 5.6% до 0.63%. Ввиду присутствия фосфатных звеньев разработанные матрицы и ПКМ на их основе продемонстрировали наибольшие значения КИ среди полимерных материалов (60% и >80% соответственно).

Таблица 2. Механические характеристики избранных ПКМ, полученных в работе

Матрица	Температура	σ_{11}^+ , МПа	σ_{11}^- , МПа	τ_{13} , МПа	τ_{12} , МПа
PN/MPN 50/50 [11]	25 °С	487	341	31	66.3
	300 °С	535	315	30	64.5
PNT (375 °С)	25 °С	635	538	36	75
	300 °С	–	–	43	75
PNT (330 °С)	25 °С	834	744	44	106
	300 °С	–	–	42	89

Выводы

За счет введения гибких фосфатных мостиков были получены бис-фталонитрилы с улучшенной технологичностью без потери в термических свойствах полимеров. Впервые в мировой практике была проведена вакуумная инфузия расплавом фталонитрильного связующего. Полученные углепластики показали сохранение прочности при температурах до 450 °С и рекордно высокую огнестойкость. Создана промышленная технология получения высокотермостойких ПКМ для применений в авиационной и космической промышленности.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования, государственный контракт № 14.607.21.0204 (RFMEFI60718X0204)

Список литературы

1. M. Laskoski, M. B. Schear, A. Neal, D. D. Dominguez, H. L. Ricks-Laskoski, J. Hervey, T. M. Keller, *Polymer*, **2015**, 67, 185.
2. M. Laskoski, J. S. Clarke, A. Neal, H. L. Ricks-Laskoski, W. Judson Hervey, T. M. Keller, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2016**, 54, 1639.
3. S. B. Sastri, J. P. Armistead, T. M. Keller, U. Sorathia, *Polym. Compos.*, **1997**, 18, 48.
4. D. D. Dominguez, H. N. Jones, T. M. Keller, *Polym. Compos.*, **2004**, 25, 554.
5. Y. Luo, M. Xu, H. Pan, K. Jia, X. Liu, *Polym. Eng. Sci.*, **2016**, 56, 150.
6. A. V. Babkin, E. B. Zodbinov, B. A. Bulgakov, A. V. Kepman, V. V. Avdeev, *Eur. Polym. J.*, **2015**, 66, 452.
7. A. V. Babkin, E. B. Zodbinov, B. A. Bulgakov, A. V. Kepman, V. V. Avdeev, *Polym. Sci., Ser. B*, **2016**, 58, 298.
8. P. B. Dzhevakov, R. F. Korotkov, B. A. Bulgakov, A. V. Babkin, A. V. Kepman, V. V. Avdeev, *Mendeleev Commun.*, **2016**, 26, 527.

9. В. А. Керман, *84*, 205.

10. К. S. *17*, 10.

11. В. А. Керман,

С, 6 часов).
с другими
температурах
комнатной
о улучшить
вцах, пост-
рицы, тогда
ть матрицы,
ых звеньев
ачения КИ

9. B. A. Bulgakov, A. V. Babkin, P. B. Dzhevakov, A. A. Bogolyubov, A. V. Sulimov, A. V. Kepman, Yu. g. Kolyagin, D. V. Guseva, V. Yu. Rudyak, A. V. Chertovich, *Eur. Polym. J.*, **2016**, 84, 205.
10. K. S. Belsky, A. V. Sulimov, B. A. Bulgakov, A. V. Babkin, A. V. Kepman, *Data Brief*, **2017**, 17, 10.
11. B. A. Bulgakov, A. V. Sulimov, A. V. Babkin, I. A. Timoshkin, A. V. Solopchenko, A. V. Kepman, V. V. Avdeev, *J. Compos. Mater.*, **2017**, 51, 4157.

трилы с
первые в
ильного
турах до
лучения
нности.
ования,

, Т. М.

ller, J.

m. J.,

Ser.

eev,