

На правах рукописи



Бабкин Александр Владимирович

ВЫСОКОТЕРМОСТОЙКИЕ ФТАЛОНИТРИЛЬНЫЕ
МАТРИЦЫ И ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, химические науки

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2016

Работа выполнена в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова на химическом факультете (кафедра химической технологии и новых материалов, лаборатория новых углеродных материалов)

Научный руководитель:

Кепман Алексей Валерьевич
кандидат химических наук

Официальные оппоненты:

Кузнецов Александр Алексеевич
доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН), заведующий лабораторией термостойких термопластов

Щербина Анна Анатольевна
кандидат химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), старший научный сотрудник лаборатории структурно-морфологических исследований

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Защита состоится «21» декабря 2016 года в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 501.001.60 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, химический факультет, Лабораторный корпус «А», кафедра высокомолекулярных соединений, аудитория 501.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова www.chem.msu.ru. Текст автореферата размещен на сайте ВАК при Министерстве образования и науки Российской Федерации <http://vak.ed.gov.ru/>.

Автореферат разослан « »

2016 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,
кандидат химических наук



Долгова Алла Анатольевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Современное развитие автомобильной, авиационной и космической техники требует применения материалов с высокими удельными характеристиками прочности. Использование композиционных полимерных материалов на основе полимерных матриц и непрерывных углеродных или стеклянных волокон позволяет достичь снижения массы конструкций, но температура эксплуатации таких материалов ограничена термической стабильностью и термомеханическими свойствами полимерной матрицы.

В качестве полимерных матриц для длительного использования при температурах до 280°C в большинстве случаев применяются полиимиды в связи с их высокой температурой стеклования. Для обеспечения температуры эксплуатации при температурах до 375°C, которые могут достигаться в камерах компрессора реактивных двигателей и в сверхзвуковых летательных аппаратах, актуально создание технологичных легких полимерных композиционных материалов, способных выдерживать указанные условия. Таким высоким требованиям могут удовлетворять полимерные матрицы на основе фталонитрилов (ФН).

Степень разработанности темы. Разработка связующих на основе фталонитрильных мономеров и олигомеров началась с 1980-х годов. Синтезировано множество фталонитрильных мономеров, содержащих различные связывающие фрагменты (мостики), такие как имиды, ароматические эфиры, бисфенол А, сульфоны и др. Разработанные на сегодняшний день фталонитрильные связующие обладают высокой термической и термоокислительной стабильностью, высокими механическими свойствами, низким влагопоглощением и высокой пожароустойчивостью. Отверждение фталонитрильных связующих характеризуется низким экзотермическим эффектом и не приводит к образованию низкомолекулярных летучих продуктов, что позволяет получать материалы с высокими эксплуатационными характеристиками, а также формовать толстостенные изделия. По уровню механических характеристик полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе фталонитрильных связующих превосходят традиционные теплостойкие ПКМ на основе полиимидов. Основными недостатками существующих на сегодняшний день полимерных матриц на основе фталонитрилов являются высокая температура отверждения и узкий интервал перерабатываемости, так как исходные ФН мономеры обладают высокой температурой плавления, что ограничивает их применение для получения ПКМ на их основе.

Объектами исследования настоящей работы были новые ФН мономеры, содержащие в своем составе гибкие мостики, такие как O-Si-O или O-P-O,

фталонитрильные связующие и их смеси, полимерные матрицы на их основе и полимерные композиционные материалы, армированные углеродными волокнами.

Для практического использования наибольший интерес представляют ФН мономеры с минимальной температурой стеклования¹. Для обеспечения минимальной температуры стеклования были выбраны новые мономеры, содержащие в своем составе фрагменты O-Si-O или O-P-O. Данные структурные фрагменты обуславливают подвижность молекул мономеров, приводят к понижению температуры стеклования и расширению технологического интервала.

Цель работы заключалась в получении новых фталонитрильных полимерных матриц с высокой теплостойкостью на основе новых легкоплавких ФН, содержащих силоксановые и фосфатные фрагменты, для создания термостойких и высокопрочных ПКМ с расширенной областью их применения в высокотемпературных условиях; изучение физико-химических и механических свойств связующих и ПКМ на их основе.

Реализация заявленной цели может быть представлена в виде последовательного решения следующих научно-технических **задач**:

- синтез новых ФН мономеров, содержащих фрагменты O-Si-O или O-P-O; установление закономерностей влияния химической природы связывающего фрагмента на температуру стеклования мономера;
- исследование термических свойств отвержденных мономеров: теплостойкость, температуры начала разложения и выход коксового остатка;
- установление закономерностей полимеризации новых ФН мономеров для подбора условий их отверждения;
- получение новых связующих на основе ФН мономеров и их смесей с комплексным исследованием физико-химических и механических характеристик;
- получение ПКМ на основе новых ФН связующих с исследованием комплекса их механических свойств.

Научная новизна. В ходе работы впервые:

- разработаны методики получения и синтезирован ряд перспективных ФН мономеров с температурой стеклования от -1 до 26°C;
- установлены закономерности влияния режима отверждения синтезированных мономеров на температуру стеклования полимерной матрицы;

¹ Мономеры, содержащие гибкие фрагменты могут не кристаллизоваться, а переходить в аморфное стеклообразное состояние при охлаждении, и для них можно определить только температуру стеклования, которая обуславливает переход в вязкотекучее состояние.

- разработаны методы получения и получены новые фталонитрильные полимерные матрицы с высокой теплостойкостью и термической стабильностью до 500°C;
- определен комплекс термических и механических свойств новых фталонитрильных матриц на основе индивидуальных ФН мономеров и их смесей;
- продемонстрирована возможность получения ПКМ на основе ФН связующих инъекционными методами и определен комплекс их механических свойств.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы обоснована тем, что предложен принципиально новый подход к синтезу ФН мономеров за счет введения гибких связывающих фрагментов, установлены закономерности влияния химической природы связывающего фрагмента на температуру стеклования мономера. Полученные в результате работы мономеры и связующие могут быть использованы для создания конструкций из ПКМ, устойчивых к температурам до 300-375°C и сохраняющих до 90% прочности при 300°C. Разработка материалов с высокой термической стабильностью открывает новые возможности применения ПКМ в изделиях, где требуется устойчивость к повышенным температурам, а хорошая технологичность позволяет изготавливать детали сложной формы.

Результаты работы использованы для получения материалов с потенциально возможным применением в лопатках компрессора турбореактивного двигателя, которые на сегодняшний день проходят испытания в ФГУП "ЦИАМ им. П.И. Баранова".

Полученные результаты работы представляют интерес для внедрения в компании АО «Климов» — российским разработчиком газотурбинных двигателей.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», утвержденной постановлением Правительства Российской Федерации от 28 ноября 2013 г. №1096 (соглашение № 14.576.21.0039 от 8 июля 2014 г.).

Методология и методы диссертационного исследования основаны на использовании комплексного подхода к решению задач диссертации, заключающегося в применении набора современных экспериментальных и теоретических методов исследования для синтеза и характеристики новых ФН мономеров, определении физико-химических и механических свойств связующих и ПКМ на их основе. В работе были применены следующие методы исследования: ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, дифференциально сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ, термомеханический анализ, методы анализа механических характеристик.

Положения, выносимые на защиту: (1) новые мономеры из класса ФН и методики их синтеза; (2) результаты характеристики синтезированных мономеров физико-

химическими методами; (3) закономерности отверждения новых фталонитрильных мономеров и методики получения отвержденных полимерных матриц на их основе; (4) результаты исследования физико-химических и механических свойств отвержденных фталонитрильных матриц на основе новых ФН мономеров и их смесей; (5) методика получения ПКМ на основе ФН матриц инъекционными методами; (6) результаты изучения механических свойств ПКМ на основе новых ФН матриц.

Личный вклад автора заключается в постановке задач и обосновании направлений исследований, а также в непосредственном выполнении основного объема теоретических и экспериментальных исследований по синтезу новых ФН мономеров и изучению их физико-химических свойств, получению полимерных матриц и ПКМ на их основе, изучению комплекса их механических характеристик с последующим анализом и обобщением экспериментальных данных.

Степень достоверности и апробация работы. Все полученные данные подтверждены с использованием современных приборов для определения структуры и контроля чистоты получаемых соединений.

Результаты работы докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях: Thermosets 2015 - From Monomers to Components (Берлин, Германия, 2015), Всероссийской конференции «Авиадвигатели XXI века» (Москва, 2015), Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем "Яльчик-2016"» (Марий Чодра, Россия, 2016).

Публикации. Материалы диссертации изложены в 8 печатных работах, из них 4 статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных Высшей аттестационной комиссией РФ для опубликования основных результатов диссертации, один патент РФ и 3 публикации в сборнике трудов и тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (123 наименований). Содержание диссертационной работы изложено на 143 страницах машинописного текста, содержит 83 рисунка, 23 таблицы и 123 литературных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность и практическая значимость получения полимерных композиционных материалов с высокой термической стабильностью на основе фталонитрильных мономеров, перечислены использованные в работе подходы и методы исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, а также представлены данные по апробации работы и опубликованным статьям в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК.

1 Обзор литературы.

В **обзоре литературы** представлен анализ данных по синтезу, полимеризации и изучению свойств ФН связующих, приведены существующие подходы к переработке ФН связующих и данные о ПКМ на их основе, их механических и термических свойствах.

На основании представленных данных сделан вывод о том, что ФН связующие обладают высокой термической и термоокислительной стабильностью, высокими механическими свойствами, низким влагопоглощением и низкой горючестью. Отверждение ФН связующих характеризуется низким экзотермическим эффектом и не приводит к образованию низкомолекулярных летучих продуктов, что позволяет получать материалы с высокими эксплуатационными характеристиками, а также формировать толстостенные изделия. По уровню механических характеристик ПКМ на основе ФН связующих превосходят традиционные теплостойкие ПКМ на основе полиимидов.

Недостатком существующих на сегодняшний день ФН связующих является высокая температура плавления мономеров, что обуславливает низкую технологичность таких связующих и ограничивает их применение для получения ПКМ на их основе.

2 Экспериментальная часть.

В **экспериментальной части** описаны методики синтеза ФН мономеров с характеристикой соединений методами ЯМР и ДСК, приведены методики отверждения ФН связующих и методика получения ПКМ на основе углеродной ткани и ФН связующего с использованием высокотемпературной вакуумной инфузии. Глава содержит данные о применяемом аппаратурном оформлении для проведения комплексного изучения термических и механических свойств ФН связующих и ПКМ на их основе.

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{31}P регистрировались на спектрометре Bruker Avance III 600, 150, 125 и 160 МГц соответственно.

Температуры стеклования определяли методом ДСК в соответствии с ГОСТ Р 55135 с применением дифференциального сканирующего калориметра марки NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix.

Определение теплостойкости методом трехточечного изгиба проводили на термомеханическом анализаторе (ТМА) NETZSCH TMA 402 в соответствии с ГОСТ Р 32618.2 и методом пенетрации в соответствии с ГОСТ Р 56723.

Определение коксового остатка, термической и термоокислительной стабильности методом ТГА проводили на приборе NETZSCH TG 209 F3 Tarsus.

Для определения показателей трещиностойкости отвержденных связующих использовали универсальную электромеханическую испытательную машину, снабженную приборами для измерения силы Hounsfield H5KS.

Значение предела прочности при растяжении, сжатии и сдвигах углепластиков на основе ФН связующих определяли с применением испытательных машины Hounsfield H100KS и Instron 598, снабженных термокамерами для проведения измерений при повышенной температуре.

Определение реологических характеристик связующих проводили на вискозиметре Брукфильда типа «конус-плита».

Для изучения процессов отверждения была сконструирована нагревательная система, позволяющая проводить отверждение в инертной атмосфере при высоких температурах с программируемым температурным режимом.

3 Результаты и обсуждение

Глава **результаты и обсуждение** посвящена анализу проведенных исследований по синтезу и определению свойств фталонитрильных мономеров, установлению закономерностей их отверждения, получению связующих и ПКМ на их основе с изучением комплекса их физико-химических и механических свойств.

3.1 Обоснование выбора структуры мономеров

Впервые примененным подходом к уменьшению температуры плавления фталонитрильных мономеров стало введение силоксановой -O-SiR₂-O- и фосфатной -O-P(=O)(-OR)-O- групп в структуру молекулы. Использование силоксанового гибкого мостика существенно увеличивает подвижность фрагментов молекулы. Силоксановые группы являются, как правило, термически стабильными. Введение в структуру полимера фосфора приводит к существенному увеличению стойкости полимера к окислительной среде при нагревании, а также уменьшает его горючесть.

Исходя из описанных предпосылок, были выбраны структуры мономеров, содержащие силоксановый и фосфатный мостики, структурные формулы и сокращенные названия которых приведены в таблице 1.

Для получения ФН мономеров, содержащих силоксановый мостик, была выбрана следующая стратегия синтеза. В качестве исходного компонента использовали 4-нитрофталонитрил, который легко вступает в реакции нуклеофильного замещения с высоким выходом с гидроксibenзиловыми спиртами. Затем замещенный фталонитрил

обрабатывали дихлордиалкил- или дихлорарил-алкилсиланом с целью получения молекулы, содержащей два фталонитрильных фрагмента, обуславливающих возможность образования термостабильной трехмерной сетки полимера, а также центральный гибкий фрагмент, отвечающий за низкую температуру плавления мономера. Данный подход, подразумевающий использование гидроксибензилового спирта, обеспечивает получение гидроксилсодержащего фталонитрила с высоким выходом, так как исходный гидроксибензиловый спирт содержит в своем составе два гидроксила с существенно отличающейся реакционной способностью. В связи с этим при проведении реакции отсутствуют конкурирующие процессы образования дизамещенного продукта, как, например, при реакции 4-нитрофталонитрила с резорцином.

Таблица 1 – Структурные формулы синтезированных мономеров и их температуры стеклования

Формула мономера	Сокращенное наименование	Температура стеклования, °C
	RSiPh ₂ PN	29
	RSiMePhPN	29
	RPPhPN	22
	HQPhPN	50
	m-SiMe ₂ PN	-1
	p-SiMe ₂ PN	2
	m-SiMePhPN	11
	p-SiMePhPN	12
	m-SiPh ₂ PN	21
	p-SiPh ₂ PN	26
	MPN	T _{пл} 186

3.2 Синтез ФН мономеров.

Синтез кремний- и фосфорсодержащих мономеров. При планировании эксперимента была предложена схема синтеза, приведенная на рисунке 1, где связь с кремнием и фосфором образует гидроксил, вводимый различными бисфенолами.

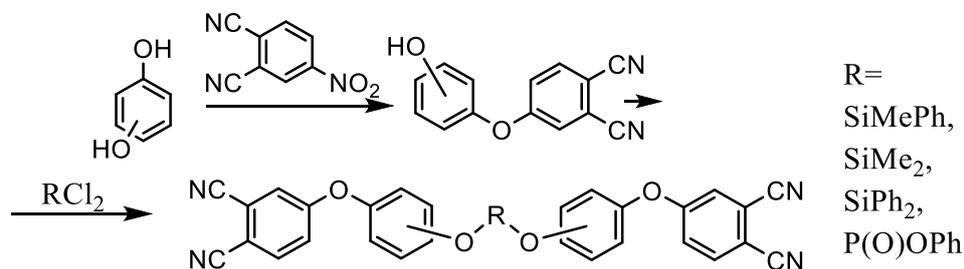


Рисунок 1 – Схема синтеза фталонитрильных мономеров

По данной схеме был выполнен синтез ряда мономеров. На основании данных ЯМР было показано, что мономер RSiMePhPN не является основным продуктом реакции, уступая по количеству олигомерам три- и тетрамерным силоксанам (Ph(Me)SiO)₃ и (Ph(Me)SiO)₄. Мономер RSiMePhPN быстро гидролизуются на воздухе как в чистом виде, так и в растворе. Было высказано предположение, что использование хлорсилана со стерически затрудненным атомом кремния приведет к увеличению гидролитической стабильности целевого мономера. Нами был синтезирован мономер состава RSiPh₂PN. Проведенные исследования показали, что данный мономер также неустойчив к гидролизу, как и RSiMePhPN.

Результаты, полученные при синтезе кремнийсодержащих ФН, подтвердили гипотезу о снижении температуры стеклования мономера при введении гибкого мостика. Однако неустойчивость мономеров RSiMePhPN и RSiPh₂PN не позволила использовать более короткую схему синтеза, предполагающую использование 4-(3-гидроксифенокси) фталонитрила, получаемого из 4-нитрофталонитрила и резорцина в качестве прекурсора. В связи с этим, а также исходя из литературных данных о том, что введение фосфора увеличивает окислительную стабильность термореактивных полимеров, было предложено получить мономеры RPhPhPN и HQPhPN. Первая стадия синтеза аналогична получению мономера RSiMePhPN, на второй стадии путем взаимодействия 4-(3-гидроксифенокси) фталонитрила с фенилдихлор-фосфатом получали целевые продукты, устойчивые к гидролизу. Для сопоставления полученных свойств новых ФН связующих с литературными данными был синтезирован типовой мономер MPN на основе резорцина (таблица 1).

На основании полученных результатов о нестабильности кремнийсодержащих мономеров на основе прекурсора 4-(3-гидроксифенокси) фталонитрила нами были

выбраны оксибензиловые спирты в качестве исходных соединений, приводящих к появлению гидроксильной группы для реакции с дихлорсиланами. Различная реакционная способность гидроксильных групп в гидроксibenзиловых спиртах приводит к тому, что при реакции с 4-нитрофтalonитрилом в качестве нуклеофила выступает только фенольная гидроксильная группа. Все мономеры, синтезированные по этой схеме, проявляют стабильность к гидролизу и могут быть очищены колоночной хроматографией.

В рамках настоящей работы было синтезировано десять новых ФН мономеров, структуры соединений подтверждены методом ЯМР, температура стеклования получена методом ДСК. Мономеры *m*-SiMe₂PN и *p*-SiMe₂PN, содержащие группу SiMe₂, представляют собой при комнатной температуре вязкие жидкости, при охлаждении вещества стеклуются. Температура стеклования, полученная методом ДСК, составляет -1 и 2°C, соответственно.

Мономеры *m*-SiMePhPN и *p*-SiMePhPN, содержащие группу SiMePh, представляют собой при комнатной температуре очень вязкие жидкости, при быстром охлаждении вещества стеклуются. Температура стеклования составляет 11 и 12°C, соответственно. Увеличение температуры стеклования обусловлено уменьшением подвижности звена SiMePh по сравнению с SiMe₂.

SiPh₂-содержащие мономеры *m*-SiPh₂PN и *p*-SiPh₂PN представляют собой при комнатной температуре полустеклообразные массы, температура стеклования составляет 21 и 26°C, соответственно. Увеличение температуры стеклования полностью согласуется с изменением структуры молекул и уменьшенной подвижностью звена SiPh₂.

Фосфорсодержащие мономеры HQPhPN и RPhPN представляют собой белые стеклообразные массы при комнатной температуре, температура стеклования составляет 50 и 22°C, соответственно. Более высокое значение температуры стеклования HQPhPN связано, по-видимому, с его более высокой симметричностью.

Таким образом, впервые был получен ряд низкоплавких кремний- и фосфорсодержащих фталонитрильных мономеров. В таблице 1 приведены данные о температуре стеклования синтезированных мономеров. Для описанных ранее в литературе олигомеров, даже для которых пытались максимально понизить температуру стеклования, данное значение лежало не ниже 40°C и, как правило, составляло 60-80°C. Большинство полученных в нашей работе мономеров имеют температуру стеклования от -1 до 26°C и обладают существенным технологическим преимуществом по сравнению с описанными ранее олигомерными и мономерными фталонитрильными связующими.

3.3 Полимеризация (отверждение) ФН мономеров

Разработка составов фталонитрильных связующих включала подбор инициатора или катализатора полимеризации и отработку условий проведения процессов смешения и полимеризации связующих.

В качестве инициаторов полимеризации были изучены диаминодифенилсульфон (ДДС) и диамин Р (м-АФБ). В качестве катализатора полимеризации был изучен октоат никеля II (NiOct).

Для изучения процесса отверждения выдерживали смесь при различных температурах в течение определенного времени. В результате был получен ряд ИК-спектров, соответствующих различным степеням отверждения фталонитрильных связующих.

Из полученных спектров было выявлено, что в исходном мономере отсутствуют полосы поглощения триазиновых фрагментов при 1356 см^{-1} и фталоцианиновых фрагментов при 1011 см^{-1} , при этом данные фрагменты присутствуют в связующих как на начальных, так и на конечных стадиях отверждения. Полосы поглощения нитрильных групп при 2223 см^{-1} остаются в образце и после конечных стадий отверждения. Полученные результаты соответствуют литературным данным, но они не могут быть использованы для количественной оценки конверсии мономеров. Таким образом, для изучения процесса полимеризации был использован метод определения температуры стеклования в зависимости от степени отверждения.

Подробно зависимость температуры стеклования от времени выдержки связующего при разных температурах изучали на двух мономерах – p-SiMePhPN и RPPhPN. Было показано, что использование октоата никеля при 200°C не приводит к существенному росту температуры размягчения смеси в случае обоих мономеров даже через 6 часов выдержки при концентрации катализатора 5% (таблица 2).

Таблица 2 – Температуры размягчения для рассмотренных смесей связующих после выдерживания 6 ч при 200°C и полного цикла полимеризации.

Мономер	p-SiMePhPN		RPPhPN	
	T _{ст} , °C			
Инициатор/ Катализатор	6 ч при 200°C	Полный цикл	6 ч при 200°C	Полный цикл
ДДС, 3%	132	434	136	444
м-АФБ, 4%	131	424	129	455
NiOct, 5%	88	–	70	457

При сопоставлении данных можно сделать вывод о том, что при температуре 200°C полимеризация связующих независимо от мономера и инициатора или катализатора

протекает слишком медленно. Значения температуры размягчения во всех случаях даже после 6 часов термостатирования при 200°C не превышали 140°C.

Была проведена работа по выявлению зависимости температуры размягчения систем от времени и температуры отверждения. Данные представлены в таблицах 3- 5.

Таблица 3 – Температуры размягчения системы p-SiMePhPN + ДДС после выдержки при различных температурах

Конц. ДДС	Время при 250°C, ч			Время при 300°C, ч		
	1	3	6	1	3	6
	Т _{HD} , °C					
1%	132	180	238	287	303	331
2%	143	–	297	–	–	365
3%	241	265	290	301	–	370

Таблица 4 – Температуры размягчения системы RPhPN + ДДС после выдержки при различных температурах

Конц. ДДС	Время при 200°C, ч		Время при 250°C, ч			Время при 300°C, ч		
	6		1	3	6	1	3	6
	Т _{HD} , °C							
2%	101		147	197	196	196	202	217
3%	136		–	199	207	205	225	250

Таблица 5 – Температуры размягчения системы RPhPN + м-АФБ после выдержки при различных температурах

Конц. м-АФБ	Время при 200°C, ч		Время при 250°C, ч			Время при 300°C, ч		
	6		1	3	6	1	3	6
	Т _{HD} , °C							
1.5%	93		–	192	188	215	210	240
2.5%	118		141	183	190	217	227	251
4%	129		–	187	196	224	240	259

При отверждении мономеров при 250°C было обнаружено, что в случае p-SiMePhPN максимальная температура размягчения оказалась равной 297°C, а для RPhPN – 207°C, что, вероятнее всего, связано с большей подвижностью молекулы мономера. Тот же эффект наблюдается и при 300°C – температура размягчения кремнийсодержащего мономера растет быстрее, чем фосфорсодержащего.

Концентрация инициатора непосредственно влияет на скорость роста температуры размягчения. Стоит отметить, что полностью отвержденные образцы имеют одинаковую температуру стеклования вне зависимости от количества инициатора. При этом увеличение количества инициатора до 10% приводит к вспениванию образцов из-за образования большого количества центров полимеризации, а, следовательно, коротких звеньев, по-видимому, не связанных между собой.

На основании проделанной работы был сделан вывод о том, что природа инициатора полимеризации в случае м-АФБ и ДДС не влияет существенным образом на

теплостойкость конечного материала. Для дальнейших экспериментов был выбран 4% м-АФБ в качестве инициатора.

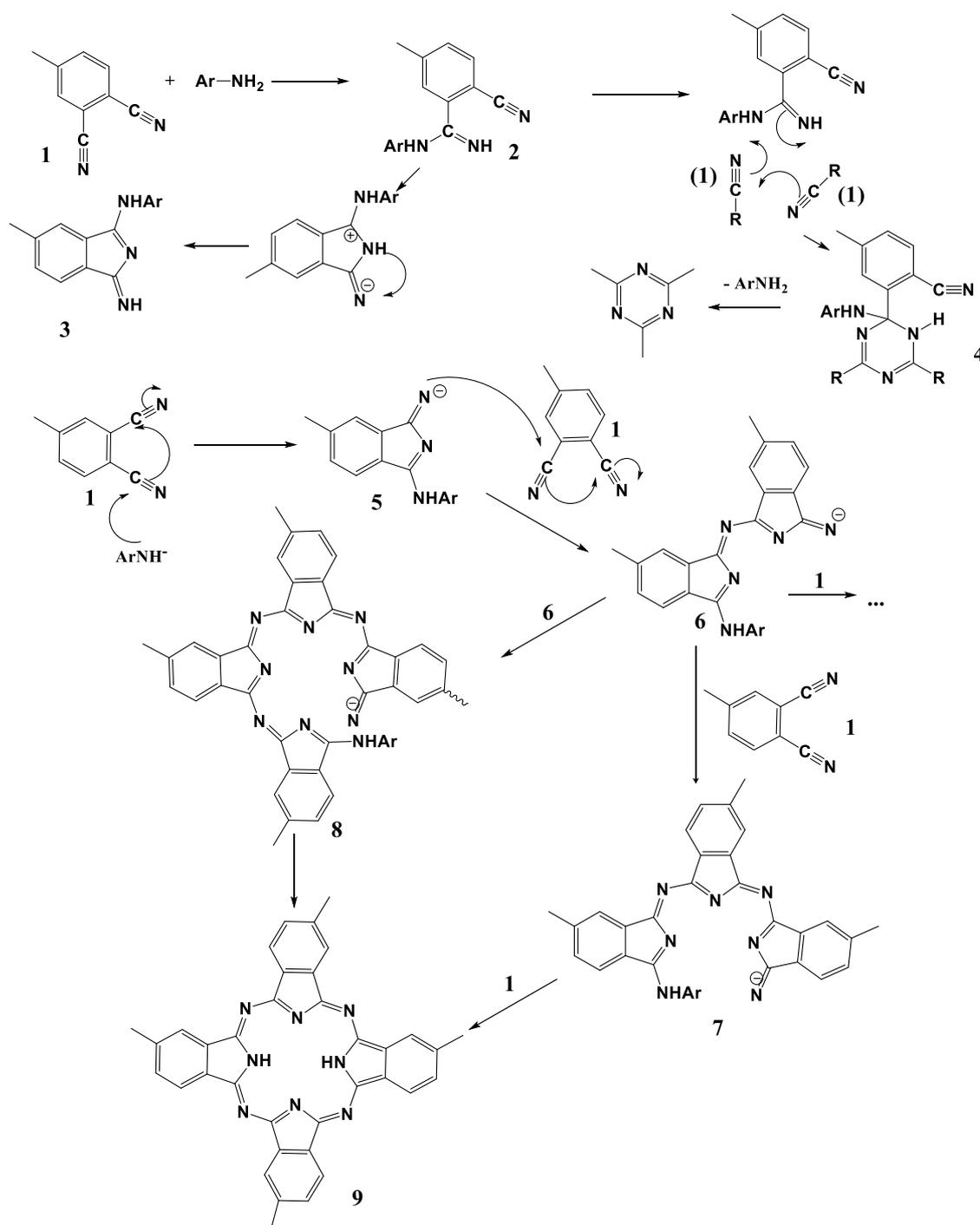


Рисунок 2 – Предполагаемые механизмы полимеризации фталонитрилов (образования узлов сетки) под действием нуклеофильных агентов

Согласно литературным данным, полимеризация фталонитрилов инициируется нуклеофильными агентами и происходит с образованием различных гетероциклических соединений (рисунок 2). На первых стадиях (200-250°C) происходит образование изоиндолинов, после повышения температуры до 300-375°C формируются триазиновые и

фталоцианиновые фрагменты, вносящие максимальный вклад в термостойкость матрицы за счет образования сшитой трехмерной сетки.

На основе мономеров *p*-SiMePhPN, RPhPN были получены соответствующие полимеры, которые были охарактеризованы методом твердотельного ¹³C ЯМР. В твердотельных спектрах обоих полимеров присутствуют сигналы в ароматической области, наиболее информативными из которых являются сигналы при 157 м.д. для кремнийсодержащего полимера и 152 м.д. для фосфорсодержащего. Эти сигналы относятся к сигналам внутренних атомов углерода во фталоцианиновом цикле. Из сравнения ширины сигналов можно сделать вывод, что кремнийсодержащий полимер имеет более подвижную матрицу, чем фосфорсодержащий, что согласуется со всеми ранее полученными данными и более гибкой структурой мономера.

Режим отверждения обрабатывался таким образом, чтобы обеспечивать образование ФН матрицы с максимальной температурой стеклования, при этом начальная температура отверждения не должна лежать выше 200°C, так как этой температурой ограничено применение различных стандартных вспомогательных материалов, используемых при формовании ПКМ (вакуумные пленки, герметизирующие жгуты, смолопроводящие сетки). Таким образом, начальная температура отверждения была 200°C, а дальнейший режим постотверждения должен обеспечивать постепенный рост температуры стеклования полимерной матрицы. При любой температуре отверждения было необходимо обеспечить температуру стеклования выше, чем температура отверждения. Исходя из данных требований выбиралось оптимальное время выдержки при заданной температуре, которое обеспечивало возрастание температуры стеклования на ΔT, большее чем ΔT' между предыдущим и следующим шагом отверждения. В результате во время постотверждения температура стеклования всегда превышает температуру постотверждения. Данное условие необходимо для обеспечения размеростабильности ПКМ на основе ФН при постотверждении.

На основании полученных результатов и в соответствии с литературными данными для отверждения мономеров был выбран следующий режим, оптимизированный для получения непористых образцов, необходимых для ТМА анализа. Навески мономера с 4% масс. отвердителя диамина-Р (м-АФБ) вакуумировали при 120°C в течение 15 мин в стеклянных виалах. Систему заполняли аргоном. Отверждение проводили по следующему режиму: скорость нагрева 5°C/мин, нагрев до 250°C и выдержка в течение 8 ч, нагрев до 315 °C и выдержка в течение 6 ч, нагрев до 375 °C и выдержка в течение 6 ч.

3.4 Термические свойства отвержденных мономеров

На первом этапе *термических исследований* отвержденных связующих был проведен термомеханический (ТМА) анализ в режиме трехточечного изгиба под нагрузкой 1,82 МПа для оценки теплостойкости полученных образцов. Для сопоставления с литературными данными также был проведен ТМА анализ отвержденного связующего на основе MPN мономера. Результаты ТМА анализа представлены в таблице 6.

Из таблицы 6 видно, что наибольшее значение теплостойкости показывает связующее на основе фосфорсодержащих мономеров RPPhPN и HQPPhPN. Небольшое падение теплостойкости для кремнийсодержащих связующих, видимо, обусловлено наличием гибкой силоксановой и метиленовой групп в отвержденном полимере. В случае с неотвержденными мономерами наличие этих групп улучшает свойства связующих, расширяя технологическое окно, но при отверждении приводит к незначительному падению теплостойкости.

Для анализа *термической стабильности* и *термоокислительных свойств* был проведен термогравиметрический анализ (ТГА) всех полученных нами связующих.

Все изученные образцы кремнийсодержащих полимеров продемонстрировали высокую термическую стабильность. Потеря массы во всех случаях начиналась выше 500°C, причем температуры начала разложения в аргоне и на воздухе практически совпадали (таблица 6), что говорит о том, что термическая деструкция полимерной сетки происходит раньше ее окисления. Из представленных ниже данных видно, что коксовый остаток в атмосфере аргона составляет во всех случаях 75-82%, причем значение 82% зафиксировано для мономера с диметил-замещенным атомом кремния p-SiMe₂PN. Этот показатель является максимально высоким значением как в ряду полученных нами полимеров, так и среди известных полимеров различных классов. Фосфорсодержащие полимеры, как и предполагалось, продемонстрировали повышенную термоокислительную стабильность по сравнению другими фталонитрилами. Несмотря на присутствие негоряемого остатка SiO₂ в кремнийсодержащем полимере, в условиях эксперимента зольный остаток фосфорсодержащего полимеров оказывается выше из-за более медленного окисления (рисунок 3). Для описанного в литературе ФН на основе резорцина (MPN) нами был проведен ТГА на воздухе и в инертной атмосфере для сравнения с литературными данными. Как и в случае с ТМА, для MPN были получены несколько более высокие значения термической и термоокислительной устойчивости.

Из полученных данных по температуре стеклования, теплостойкости и ТГА, приведенных в таблицах 1 и 6, можно сделать вывод, что в ряду групп SiMe₂ – SiMePh - SiPh₂ температура стеклования исходного мономера возрастает от -1 до 26°C, а

теплостойкость, термическая и термоокислительная стабильность отвержденных полимерных матриц практически не изменяются. Коксовый остаток для SiPh₂-содержащих связующих несколько ниже, чем для связующих, содержащих группы SiMe₂ – SiMePh. Расположение групп в пара- или мета- положении не влияет на свойства исходных мономеров и отвержденных связующих.

Мономер HQPhPN продемонстрировал температуру стеклования 50°C, что выше, чем для *мета*-замещенного аналога RPhPN и объясняется более высокой симметричностью молекулы HQPhPN. Интересно, что для пар кремнийзамещенных мономеров влияние *мета*- и *пара*-замещения в исходных ароматических спиртах не так существенно (p-SiMePhPN с T_{ст} 12°C и m-SiMePhPN с T_{ст} 11°C) по всей видимости из-за большей подвижности молекулы за счет бензильной метиленовой группы. В результате влияние положения заместителей нивелируется.

На основании проведенных экспериментальных исследований по разработке методов синтеза и результатов определения характеристик фталонитрильных мономеров и связующих на их основе, а также анализа научно-технической литературы для дальнейших исследований по разработке рецептур связующих для ПКМ были выбраны следующие мономеры:

- (1) 4,4'-((((метил(фенил)силандиил)бис(окси))бис(метилен))бис(4,1-фенилен)) бис(окси))дифталонитрил (**SiMePhPN**). Данный мономер не проявляет склонность к кристаллизации, а также устойчив к гидролизу. Температура стеклования мономера составляет 12°C и уже при комнатной температуре он представляет собой вязкую жидкость, что, вероятно, позволит использовать его при изготовлении препрегов, обладающих важным технологическим свойством – липкостью при комнатной температуре.
- (2) Бис(3-(3,4-дицианофеноксид) фенил)фенил фосфат (**RPhPN**). Мономер, содержащий фосфатный фрагмент, по сравнению с SiMePhPN и RSiMePhPN обладает повышенной устойчивостью к окислению. Кроме того, он может быть использован в качестве компонента, обеспечивающего повышенную устойчивость к горению. Простой метод синтеза данного мономера может обеспечить его наименьшую стоимость среди рассмотренных мономеров.

Таблица 6 – Термические и термоокислительные свойства отвержденных ФН связующих

мономер	Содержание коксового остатка, Ar, 900 °С, %	Содержание зольного остатка, воздух, 1000°С, %	Температура потери 5% массы, Ar, °С	Температура потери 10% массы, Ar, °С	Температура потери 5% массы, воздух, °С	Температура потери 10% массы, воздух, °С	Теплостойкость по ТМА, °С
m-SiMe ₂ PN	81	13	545	585	527	564	413
p-SiMe ₂ PN	82	12	554	592	523	561	432
m-SiMePhPN	80	12	549	579	524	557	428
p-SiMePhPN	79	12	537	563	520	553	420
m-SiPh ₂ PN	75	11	531	559	524	556	413
p-SiPh ₂ PN	75	13	532	557	524	556	424
RPPhPN	80	29	523	582	523	559	455
HQPPhPN	78	37	514	611	501	576	457
MPN	75	0	523	572	504	538	441

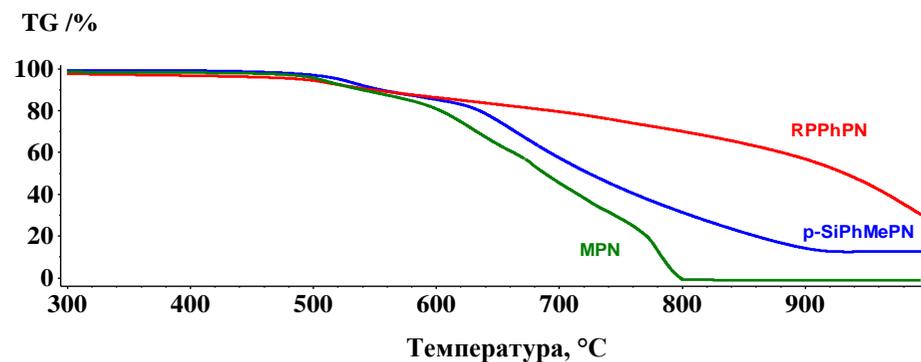


Рисунок 3 – Кривые ТГА на воздухе полимеров на основе RPPhPN (красная линия), p-SiPhMePN (синяя линия) и MPN (зеленая линия)

3.5 Физико-химические и механические свойства связующих для ПКМ

Для изготовления углепластиков были разработаны и исследованы составы связующих на основе полученных в работе мономеров. Помимо кремний- и фосфорсодержащих фталонитрилов в смесях присутствовал фталонитрил MPN в качестве сомономера.

Сводные результаты проведенных исследований представлены в таблице 7 (T_{HD} – теплостойкость, $T_{5\%}^{Ar}$ – температура потери 5% массы в атмосфере аргона, КО – коксовый остаток, $T_{5\%}^{Air}$ – температура потери 5% массы в атмосфере воздуха, ЗО – зольный остаток).

Теплостойкость всех исследованных систем оказалась выше 400°C, причем добавка сомономера увеличивала теплостойкость, что связано с большей теплостойкостью матрицы на основе чистого мономера MPN по сравнению с матрицей на основе предложенных мономеров. Теплостойкость связующих на основе фосфорсодержащего мономера RPPhPN оказалась выше теплостойкости связующих на основе кремнийсодержащего мономера p-SiMePhPN. Это может быть связано не только с природой гетероатомного моста, но и с разницей в строении фталонитрильного фрагмента.

Таблица 7 – Физико-химические свойства фталонитрильных связующих

Название Связующего	Состав*	Исходная смесь	Отвержденная матрица*				
			$\eta, 150^\circ\text{C},$ мПа·с	$T_{HD},$ °C	$T_{5\%}^{Ar},$ °C	КО, %	$T_{5\%}^{Air},$ °C
PN-1	p-SiMePhPN	210	424	537	79	520	12
PN-1m	p-SiMePhPN/MPN 30/70	–	437	527	75	524	8
PN-3	RPPhPN	400	455	523	79	523	29
PN-3m	RPPhPN/MPN 30/70	–	479	513	78	516	12
PN-3m50	RPPhPN/MPN 50/50	600	460	502	76	490	18

*Во всех смесях присутствовало 4 % м-АФБ в качестве инициатора полимеризации.

Термоокислительная стабильность полученных связующих была исследована методом ТГА в потоке воздуха. На основании формы кривых и точки начала разложения

был сделан вывод о том, что термическое разложение образцов происходит до начала окисления.

Сравнивая термоокислительную стабильность связующего PN-1 и связующего PN-1m с сомономером (таблица 7), можно заключить, что различия наблюдаются только в величине зольного остатка и объясняется снижением доли кремнийсодержащего компонента в связующем.

Для определения *механических* свойств были выбраны связующие p-SiMePhPN (PN-1), p-SiMePhPN/MPN 30/70 (PN-1m) и RPhPN/MPN 30/70 (PN-3m) и RPhPN/MPN 50/50 (PN-3m50), для отверждения которых в качестве инициатора использовали 4% м-АФБ. Из связующих отливали пластины толщиной 2 мм, которые затем отверждали при ступенчатом нагревании с конечной температурой 375°C.

Таблица 8 – Прочностные свойства связующих

Связующее	Прочность при изгибе σ , МПа	E, ГПа
PN-1	69±9	2,6±0,1
PN-1m	77±7	4,0±0,1
PN-3m	75±9	4,6±0,2
PN-3m50	70±10	5,7±0,2

Из таблицы 8 видно, что добавление сомономера приводит к улучшению прочностных характеристик отвержденного связующего. Особенно важно увеличение модуля упругости полимера после добавления сомономера.

Параметры трещиностойкости, а именно коэффициент интенсивности напряжений K_{IC} и критическая скорость высвобождения энергии деформации при росте трещины G_{IC} , приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Показатели трещиностойкости связующих

Связующее	K_{IC} , МПа*м ^{1/2}	G_{IC} , Дж/м ²
PN-1	0,490±0,054	231±42
PN-1m	0,562±0,079	145±30
PN-3m	0,597±0,103	152±39
PN-3m50	0,637±0,109	173±38

Увеличение прочности и модуля упругости связующего PN-1m по сравнению с PN-1 сопровождается небольшим падением параметров трещиностойкости (таблица 9).

Для термореактивных полимерных матриц с высокой температурой стеклования критическая скорость высвобождения энергии деформации при росте трещины G_{IC}

обычно не превышает 100 Дж/м² и для наиболее распространенной полиимидной матрицы ПМР-15 составляет 87 Дж/м². Таким образом, значение G_{IC} на уровне 145 Дж/м² является высоким значением для сшитых высокотемпературных полимеров.

3.6 ПКМ на основе ФН связующих

Состав связующего для изготовления образцов ПКМ был выбран на основании полученных данных в результате изучения свойств отвержденных ФН связующих. Так как связующее PN-1 обладает минимальной вязкостью и высокой трещиностойкостью, то оно могло бы обеспечить высокую технологичность и хорошие эксплуатационные характеристики, но низкий модуль упругости не может обеспечить в ПКМ высокие значения предела прочности при сдвиге, таким образом, для получения ПКМ методом вакуумной инфузии было выбрано связующее PN-3m50. Данное связующее обладает высоким модулем упругости и достаточной трещиностойкостью.

Формование композитов методом вакуумной инфузии проводили с использованием стандартных вспомогательных материалов (лента распределительная, сетка, жертвенная ткань, герметизирующий жгут), предназначенных для эксплуатации при температурах не выше 200°C. Пропитку вели при 160°C в термошкафу и при 150-155°C в вакуумном пакете. После окончания пропитки пакет закрывали зажимами и нагревали в течение 24 часов при 200°C. За это время температура стеклования образца повышалась до 228°C. Относительно низкая температура предварительного отверждения и, следовательно, продолжительное время выдержки связаны с ограниченной термостойкостью стандартных вспомогательных материалов.

Предварительно отвержденный углепластик, извлеченный из технологического пакета, постотверждали по ступенчатой программе. В ходе экспериментов был сформирован углепластик I-PN-3m50 на основе связующего PN-3m50. Массовая доля связующего оказалась несколько выше, чем предполагалось, и составила 33%. Постотвержденные образцы углепластиков испытывали на прочность при комнатной и повышенной температурах (300°C).

В результате были получены следующие механические характеристики ПКМ, представленные в таблице 10 (σ_{11}^+ – прочность при растяжении, σ_{11}^- – прочность при сжатии, τ_{13} – прочность при межслоевом сдвиге, τ_{12} – прочность при сдвиге в плоскости листа).

В рамках настоящей работы методом вакуумной инфузии были получены образцы ПКМ на основе связующего PN-3m50 и армирующего наполнителя (равноплотная ткань из углеродных волокон НТА40 с прочностью 4 ГПа). Полученный в работе образец I-PN-3m50 обладает практически равной прочностью в обоих направлениях, лежащих в

плоскости образца. Из данных таблицы 10 видно, что при повышении температуры до 300°C полученные образцы ПКМ сохраняют не менее 90% прочности.

Таблица 10 – Механические характеристики ПКМ на основе ФН

Образец	Температура	σ_{11}^+ , МПа	σ_{11}^- , МПа	τ_{13} , МПа	τ_{12} , МПа
I-PN-3m50	25°C	487±17	341±36	31±2	66±2
	300°C	535±19	315±24	30±2	65±2
	Δ , %	+9,8	-7,7	-3,3	-2,7

Разработанные полимерные матрицы позволяют существенно упростить технологию изготовления высокотемпературных композитных изделий, расширить область применения ПКМ до температур, при которых эксплуатация стандартных авиационных сплавов на основе алюминия затруднена, и расширяют возможности конструкторов авиакосмической отрасли по созданию новых образцов техники с уникальными техническими характеристиками.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза и впервые получены фталонитрильные (ФН) мономеры с температурами стеклования от минус 1 до 26°C за счет введения в их структуру гибких силоксановых и фосфатных связывающих фрагментов с выходом до 90%.
2. Показано, что строение мономера влияет на скорость отверждения ФН связующих. Скорость отверждения мономера, содержащего более гибкий силоксаново-метиленовый фрагмент, выше скорости отверждения мономера, содержащего более жесткий фосфатный фрагмент.
3. Получены новые полимерные матрицы на основе синтезированных ФН мономеров и определены термические свойства отвержденных индивидуальных мономеров и их смесей. Показано, что разработанные ФН полимерные матрицы обладают теплостойкостью до 450°C, а также устойчивостью к разложению и окислению до 500°C и существенно превосходят полиимидные матрицы.
4. Комплексно изучены механические свойства отвержденных ФН связующих: модуль упругости при изгибе, предел прочности при изгибе, параметры стойкости к образованию трещин. Показано, что отвержденное связующее на основе RPPhPN обладает чрезвычайно высоким модулем упругости (~5,6 ГПа).
5. Разработанные ФН связующие с уникальным комплексом свойств позволили впервые изготовить высокотемпературные полимерные композиционные материалы на основе углеродных волокон инъекционным методом. Полученные образцы обладают высокой прочностью при различных характерах нагружения,

сохраняющейся на 90% в диапазоне температур до 300°C. Разработанные полимерные матрицы позволяют принципиально расширить область применения ПКМ в высокотемпературных условиях.

СПИСОК ПЕЧАТНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК РФ:

1. Bulgakov B.A., Babkin A.V., Dzhevakov P.B., Bogolyubov A. A., Sulimov A.V., Kepman A.V., Kolyagin Yu G., Guseva D.V., Rudyak V.Yu, and Chertovich A.V. Low-melting phthalonitrile thermosetting monomers with siloxane- and phosphate bridges // Eur. Polym. J. 2016. V. 84. P. 205-217. Impact Factor: 3,485.
2. Булгаков Б.А., Бабкин А.В., Боголюбов А.А., Афанасьева Е.С., Кепман А.В. Механические и физико-химические свойства связующих для полимерных композиционных материалов на основе легкоплавких фталонитрильных мономеров // Изв. Акад. Наук, сер. Хим. 2016. № 1. С. 287-290.
3. Babkin A.V., Zodbinov E.B., Bulgakov B.A., Kepman A.V., Avdeev V.V. Thermally Stable Phthalonitrile Matrixes Containing Siloxane Fragments// Polym. Sci. B. 2013. V. 55. No 3. P. 298-306. Impact Factor: 0,737 (Русская версия: Термостойкие фталонитрильные матрицы, содержащие силоксановые фрагменты / А. В. Бабкин, Э. Б. Зодбинов, Б. А. Булгаков и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б: Химия полимеров. — 2016. — Т. 58, № 3. — С. 252–261.).
4. Babkin A.V., Zodbinov E.B., Bulgakov B.A., Kepman A.V., Avdeev V.V. Low-melting siloxane-bridged phthalonitriles for heat-resistant matrices // Eur. Polym. J. 2015. V. 66. P. 452-457. Impact Factor: 3,485

Патент

1. Пат. 2 580 927 РФ, МПК C08G 77/26. Модифицированный кремнийорганическими фрагментами фталонитрильный мономер, способ его получения, связующее на его основе и препрег/ Бабкин А.В., Зодбинов Э.Б., Кепман А.В., Малахо А.П., Авдеев В.В., Булгаков Б.А.; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество "Институт Новых Углеродных Материалов и Технологий" (RU). - 2014142910/04.; заявл. 24.10.2014; опубл. 10.06.2016, бюл. № 10.

Тезисы докладов

1. Кепман А.В., Бабкин А.В., Авдеев В.В. Современные подходы к разработке полимерных композиционных материалов с высокими ударными характеристиками // Сборник тезисов Всероссийской Конференции Авиадвигатели XXI века, Москва, Россия, 24-27 ноября 2015, с. 704.
2. Babkin A.V., Sulimov A.V., Bulgakov B.A., Kerpman A.V. Low melting Heteroatomic Bridged Phthalonitrile Matrices // Program and abstract book International Conference Thermosets 2015 - From Monomers to Components, Берлин, Германия, 16-18 сентября 2015, с.45-48.
3. Коротков Р.Ф., Сулимов А.В., Джеваков П.Б., Бабкин А.В., Кепман А.В. Новая термостабильная матрица: получение и свойства // Сборник тезисов Структура и динамика молекулярных систем "Яльчик-2016", Марий Чодра, Россия, 4-8 июля 2016, с.65.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ПКМ – полимерные композиционные материалы

ФН – фталонитрилы

КО – коксовый остаток

ЗО – зольный остаток

ТГА – термогравиметрический анализ

ДМА – динамический механический анализ

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ТМА – термический механический анализ

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

м-АФБ – 1,3-бис(3-аминофенокси)бензол

ДДС – диаминодифенилсульфон