

Высокотемпературные дисперсно-наполненные композиционные материалы с фталонитрильной матрицей

А.В. Иванченко, О.С. Морозов, А.В. Кепман
АО «ИНУМиТ», Москва

Наиболее термостойкими из известных полимерных материалов являются фталонитрильные смолы. Они позволяют создавать конструкции из композитов для эксплуатации при температуре 300°C и выше. В рамках данной работы были рассмотрены подходы к получению полимерных композиционных материалов с фталонитрильной матрицей с различными дисперсными наполнителями.

High-temperature dispersed-filled composite materials with phthalonitrile matrix

A.V. Ivanchenko, O.S. Morozov, A.V. Kepman
JSC “INCMaT”, Moscow, Russia

Phthalonitrile resins are known as the most heat-resistant polymer material that allow to manufacture composite structures operating at temperatures of 300°C and above. In this work approaches to obtaining dispersion-filled polymer composite materials with a phthalonitrile matrix.

1. Введение

В современном мире для получения высокотехнологичных изделий выдвигаются все более и более высокие требования к конструкционным материалам. Особенно требовательными к качеству конструкционных материалов традиционно являются аэрокосмическая и военная промышленности, где в последние десятилетия наблюдается систематическая замена металлических деталей на изделия из полимерных композиционных материалов (ПКМ).

К основным преимуществам ПКМ относятся высокие удельные механические свойства, что позволяет значительно снизить вес конечного изделия. Этот фактор особенно важен в двигателестроении, где доля металлических деталей наиболее высока. В частности, замена металлических лопаток на композиционные позволит снизить вес не только компрессора, но и защитного экрана, что приведет к существенному уменьшению веса всего двигателя. Однако применение ПКМ в горячих частях двигателей ограничено химической природой полимерной матрицы.

Большинство существующих смол, таких как бензоксазиновые, фенолформальдегидные, цианатэфирные и бисмалеимидные, можно использовать только при температурах до 270°C. Относительно новым классом высокотемпературных связующих являются фталонитрильные смолы, обладающие температурой стеклования выше 450°C. Материалы на их основе могут длительно эксплуатироваться при температуре 300°C и даже выше в условиях безокислительной среды. К настоящему моменту разработаны составы связующих для автоклавного формования ПКМ из препрегов [1; 2], а также низковязкие составы для вакуумной инфузии [3; 4]. Изготовление изделий сложной геометрии инъекционными методами или выкладкой из препрегов может быть затруднительно, поэтому большой интерес представляют дисперсно-наполненные пресс-материалы. Материалы на основе микросфер, а также армированные полимерные пены можно применять в качестве наполнителя сотовых конструкций. ПКМ, армированные рублеными или молотыми волокнами, можно использовать в качестве самостоятельного конструкционного материала. Хотя дисперсно-наполненные ПКМ изучены для широкого спектра полимерных матриц, сведения в литературе о таких материалах с температурой эксплуатации 300°C и выше отсутствуют. В настоящей работе исследованы подходы к изготовлению ПКМ с фталонитрильной матрицей с различными дисперсными наполнителями.

2. Выбор фталонитрильного связующего

Фталонитрильное связующее представляет собой многокомпонентную систему, включающую основной мономер, отвердитель и активные разбавители. Основные требования, предъявляемые к связующему, продиктованы необходимостью внесения дисперсного наполнителя: оно должно иметь достаточно низкую вязкость расплава и иметь широкое технологическое окно. Используемое в данной работе связующее представляет собой стеклообразную массу, которая

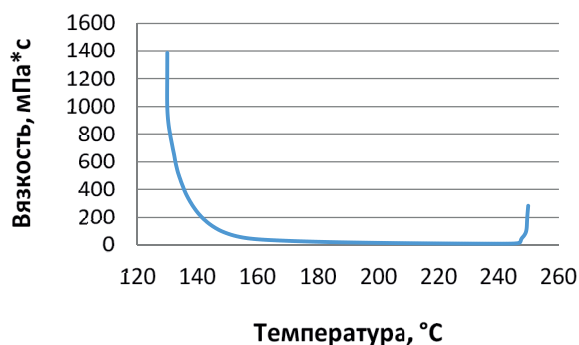


Рис. 1. Образцы с МС разной геометрии

при нагревании переходит в расплав, демонстрирующий вязкость менее 300 мПа·с при температуре выше 135°C (рис. 1).

В данной работе используется 1,3-бис(3,4-дицианофенокси)бензол (ДФБ) в качестве основного мономера, 4-аминофеноксифталонитрил (АФФН) в качестве отвердителя и несколько реактивных разбавителей.

3. Внесение наполнителей в связующее

В качестве дисперсных наполнителей были использованы стеклянные и корундовые микросферы (МС), одностенные углеродные нанотрубки (УНТ), молотое углеродное волокно (МУВ) и его смесь с УНТ. Все микросферы добавляли из расчета 65 об. %. УНТ вносили из расчета 0,25 масс. %, МУВ – 60 масс. % сверху от связующего.

Внесение всех дисперсных наполнителей, кроме УНТ, проводилось на диссольвере. Наполнители вносили в расплав связующего мелкими порциями при постоянном перемешивании, давая промешаться каждой порции. Это позволило получить равномерное распределение наполнителя внутри связующего.

При внесении УНТ возникла проблема их диспергирования. Изначально была предпринята попытка диспергировать трубки с помощью зубчатого диска на механической мешалке при максимальных оборотах, но такой подход не дал результатов: трубки не расходились из исходных агломератов и оседали на фрезу мешалки. Использование диссольвера улучшает конечный результат за счет большей мощности, но также не позволяет получить равномерного распределения трубок в расплаве связующего. Перетирание расплава связующего с добавлением УНТ на трехвалковой мельнице позволило раздиспергировать последние и получить их равномерное распределение, но отсутствие предварительного внесения УНТ приводило к увеличению итераций прогона связующего через мельницу. Таким образом, было решено проводить первичное внесение УНТ на диссольвере с последующим прогоном полученной смеси через трехвалковую мельницу.

4. Формование образцов ПКМ

Изготовление образцов материалов проводили в две стадии. Первым шагом было формование образца методом горячего прессования в открытой форме в течение 6 ч. Температуру формования подбирали по профилю вязкости связующего: давление прикладывали в точке начала гелеобразования. Это позволяло



Рис. 2. Образцы с МС разной геометрии

одновременно создать высокое гидростатическое давление внутри образца и избежать вытекания связующего из негерметичной формы. На второй стадии полученные образцы постотверждали под нагрузкой при температуре 350°C в течение 8 ч.

Для образцов с МС из-за высокой вязкости наполненного связующего была добавлена стадия предформования – связующее разогревали в форме до 130°C и подавали давление. Это позволяло

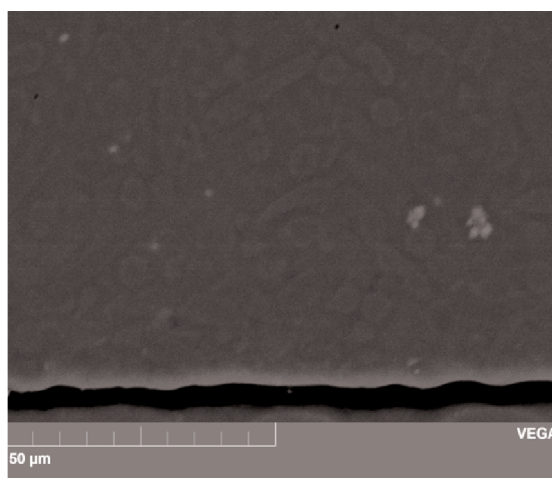


Рис. 3. Микрофотография материала с МУВ/УНТ

Таблица. Свойства пластиков на основе фталонитрилов

| Характеристика | Дисперсно-наполненный ПКМ (МУВ/УНТ) | Без наполнения ($T_{\text{постотв}} = 350^\circ\text{C}$) |
|--------------------------------|-------------------------------------|---|
| КЛТР, 10^{-6} K^{-1} | 14 | 43 |
| $\sigma_{\text{изг}}$, МПа | 67 | 64 |
| $E_{\text{изг}}$, ГПа | 8,3 | 4,1 |

проконтролировать отсутствие дефектов образца, связанных с выкладкой в форму. Образцы с МС были изготовлены разной геометрии (рис. 2) и отправлены на испытания по абляционной стойкости.

Формование образцов с молотым волокном проводили сразу в форме, минуя стадию получения преформ. Снимки, полученные для таких образцов на сканирующем электронном микроскопе, показали отсутствие пористости и других дефектов (рис. 3).

Для образца с МУВ/УНТ получены результаты испытаний на изгиб и определен коэффициент линейного термического расширения (КЛТР). Результаты приведены в таблице, в которой также даны значения этих характеристик для ненаполненного фталонитрильного связующего. Внесение дисперсного наполнителя увеличивает модуль упругости и значительно снижает КЛТР.

В дальнейшем предстоит получить и проанализировать результаты испытаний для остальных образцов, а также провести испытания устойчивости полученных материалов к повышенным температурам (300°C).

5. Заключение

Были впервые получены дисперсно-наполненные композиты с фталонитрильной матрицей. Разработанные подходы открывают возможность изготовления широкого спектра термоизоляционных, абляционных и конструкционных материалов с низкой горючестью и температурой эксплуатации 300°C.

Список использованных источников

- [1] Fast-Processable Non-Flammable Phthalonitrile-Modified Novolac/Carbon and Glass Fiber Composites / D. Poliakova, O. Morozov et al. // *Polymers*. 2022. Vol. 14(22). Art. 4975.
- [2] Fast curing phthalonitrile modified novolac resin: Synthesis, curing study and preparation of carbon and glass fibric composites / D. Poliakova, O. Morozov et al. // *Reactive and Functional Polymers*. 2022. Vol. 181. Art. 105450.
- [3] Easy processable tris-phthalonitrile based resins and carbon fabric reinforced composites fabricated by

vacuum infusion / M. Yakovlev, M. Kuchevskaia et al.
// Materials Today Communications. 2022. Vol. 33.
Art. 104738.

vacuum infusion process / B. Bulgakov, A. Sulimov,
A. Babkin et al. // Journal of Composite Materials.
2017. Vol. 51, iss. 30. P. 4157–4164.

[4] Phthalonitrile-carbon fiber composites produced by