

Л.М. АМИРОВА,
д-р хим. наук,
АЭРАЙГУЛИ
КУОМАЛИБИЕКЭ,
аспирант,
К.А. АНДРИАНОВА,
канд. техн. наук
(КНИТУ-КАИ, Казань),
И.С. АНТИПИН,
д-р хим. наук,
Р.Р. АМИРОВ,
д-р хим. наук
(КФУ, Казань)
kaandrianova@kai.ru

Углепластики на основе трудногорючих препреговых эпоксibenзоксазиновых связующих

Разработаны препреговые связующие на основе фосфорорганических эпоксibenзоксазиновых составов для получения трудногорючих углепластиков. Проведена оптимизация состава связующего с учетом требуемых характеристик – технологического окна для пропитки ткани, липкости препрега, теплостойкости и механических характеристик получаемых углепластиков. Получены углепластики класса горючести V-0 и V-1 (по стандарту UL94) с высокой теплостойкостью, модулем упругости и прочностью.

Бензоксазины, эпоксидные смолы, препрег, углепластик, механические испытания, испытания на горючесть, теплостойкость

Полимерные композиционные материалы все чаще применяют в авиационно-космической технике, однако проблема горючести полимерных связующих для армированных пластиков, в том числе эпоксидных, актуальна и в настоящее время [1, 2]. Введение антипиренов, например фосфорсодержащих, для повышения огнестойкости часто приводит к ухудшению эксплуатационных и технологических свойств полимерного связующего [3, 4], поэтому необходим поиск эффективных способов снижения горючести.

Как термореактивные связующие, бензоксазиновые мономеры и олигомеры в последнее время применяются во многих областях [5–7]. Однако из-за недостатка бензоксазинов – хрупкости – их часто сополимеризуют, например, с эпоксидными олигомерами [8]. Технологический недостаток чистых мономеров бензоксазина – стекловидное состояние смолы при комнатной температуре и узкое окно переработки. Отсутствие липкости и драпируемости при комнатной температуре затрудняет их использование в качестве смолы для технологии препрегов. Для снижения вязкости бензоксазиновых связующих используют активные эпоксидные разбавители [9]. При горении бензоксазиновых полимеров возникает высокий коксовый остаток. Однако они не являются самозатухающими, материалы на их основе не полностью удовлетворяют требованиям огнестойкости для определенных применений, несмотря на их хорошие тепловые свойства [10]. Огнестойкость полимерных материалов, в том числе и бензоксазиновых, может быть улучшена за счет включения различных соответствующих антипиреновых групп, например фосфорорганических, в полимерную сеть [11–13]. Фосфор как антипирен действует в конденсированной фазе и высокоэффективен, например, по сравнению с кремнием [14]. В работе [15] показано, что фосфорорганические добавки различной химической структуры повышают огнестойкость полибензоксазинов, однако термомеханические свойства при этом даже ухудшаются. Только с помощью правильного выбора антипирена на основе фосфора возможно одновременно улучшить огнестойкость и целостность материала после сгорания, а также технологические свойства при производстве композитов [16].

Полибензоксазины с пониженной горючестью были получены также на основе фосфорсодержащих мономеров бензоксазина [17], фосфазенсодержащих бензоксазинов [18], фосфазеновых модификаторов с различными заместителями [19, 20].

В связи с указанными преимуществами и недостатками бензоксазиновых и эпоксibenзоксазиновых связующих возникла необходимость проведения данного исследования, где впервые продемонстрированы способы получения ряда фосфорорганических эпоксидно-бензоксазиновых связующих.

Для получения связующего в данной работе использовали бензоксазиновый мономер (ВА-а), синтезированный усовершенствованным безрастворным методом, впервые предложенным в работе [21], на основе бисфенола А и анилина. Структуру ВА-а подтверждали совпадением инфракрасных спектров с

литературными данными [21], а также по масс-спектрам реакционных смесей (Agilent iFunnel 6550 Q-TOF LC), где зафиксирован интенсивный пик, соответствующий целевому соединению $[C_{31}H_{31}N_2O_2]^+ 463,2390$ m/z (теоретическое значение – 463,2380 m/z). Кроме того, в масс-спектре фиксируется пик, соответствующий димеризованному бисбензоксазину: $[C_{62}H_{61}N_4O_4]^+ 925,4681$ m/z.

В качестве фосфорорганического антипирена использован триглицидилфосфат – низковязкий фосфорорганический эпоксидный олигомер (молекулярная масса – 266 г/моль, плотность – 1,367 г/см³, показатель преломления – 1,4602), синтезированный по усовершенствованной методике [22].

В качестве эпоксидной смолы использовали смолы на основе бисфенола А марки DER-330 и DER-671.

Препреги получали на основе углеткани УТР1000-3-200C2 (ООО «Ниагара», Москва) саржевого переплетения 2×2 на основе угленити марки Tenax TM-E HTS45 E23 3K 200tex, марка нити утка – HTS45 E23 3K.

Бензоксазиновые мономеры плохо растворяются в эпоксидных смолах, что ухудшает эксплуатационные характеристики пластиков на основе эпоксибензоксазиновых связующих. Кроме того, большинство бензоксазинов, в том числе ВА-а, являются твердыми веществами и имеют высокую вязкость даже при высоких температурах. В связи с этим в данной работе изучались реологические свойства связующих различного состава.

Эпоксибензоксазиновое связующее получали в два этапа. Сначала 17–50 мас. ч. триглицидилфосфата и 100 мас. ч. предварительно измельченного бензоксазина (ВА-а) перемешивали при температуре 40–60 °С до полного растворения бензоксазина ВА-а. Затем 3–25 мас. ч. эпоксидной смолы марки DER671 и 25–33 мас. ч. эпоксидной смолы марки DER-330 смешивали при температуре 40–60 °С и приливали раствор бензоксазина с триглицидилфосфатом.

В табл. 1 приведены некоторые составы полученных связующих.

Таблица 1

Номер образца	Содержание компонентов, мас. ч.				Энергия активации отверждения, кДж/моль	Липкость, мДж/мм ²	T _c , °С
	ВА-а	DER-671	DER-330	Триглицидилфосфат			
1	100	0	20	50	106	7	240
2	100	3	30	33	108	12	242
3	100	5	20	25	110	96	241
4	100	25	33	25	116	473	245
5	100	25	25	17	119	155	241
6	100	0	0	0	123	0	237

Реологические свойства эпоксибензоксазиновых смесей определяли на ротационном динамическом реометре HAAKE RheoStress 6000 с помощью системы плоскость – плоскость в режиме осцилляции. Полученные результаты обрабатывали с помощью программного обеспечения HAAKE RheoWin Job Manager.

Зависимости комплексной вязкости η связующих от температуры, которые в значительной степени зависят от содержания триглицидилфосфата, приведены на рис. 1. Здесь и далее нумерация кривых совпадает с номерами составов в табл. 1.

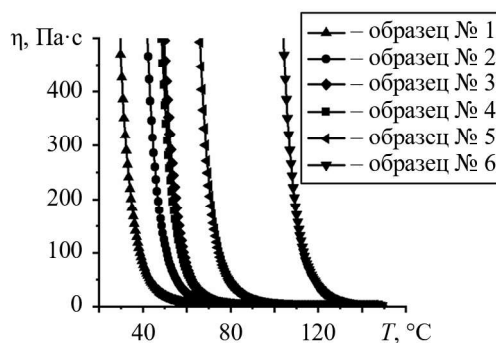


Рис. 1

Согласно полученным данным (см. рис. 1) вязкость связующего зависит от содержания бензоксазина: при одной и той же температуре благодаря увеличению количества бензоксазина в смеси существенно повышается ее вязкость.

Термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) связующих получали на дифференциальном сканирующем калориметре 204 F1 Phoenix. Измерения проводили в атмосфере азота в алюминиевых тиглях по различным методикам. Отверждение связующих различного состава изучали по ISO 11357-5 при скоростях нагрева 1; 2,5; 5 К/мин. Удельную теплоемкость отвержденных связующих определяли по ISO 11357-4, в качестве эталона применяли сапфир ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) диаметром 4 мм, чистотой 99,99 % в соответствии ASTM E 968. Кинетический анализ проводили на основе данных ДСК с применением программного обеспечения Thermokinetics 3 в соответствии с рекомендациями [23].

Зависимости теплового потока Q связующих от температуры представлены на рис. 2.

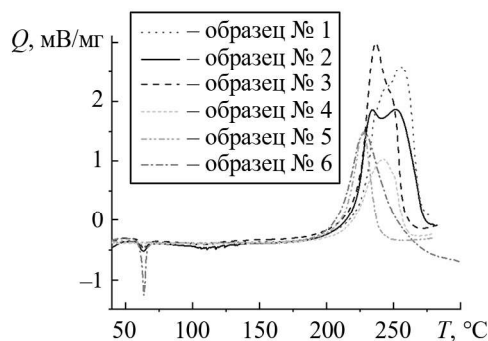


Рис. 2

Изменения характеристических полос в соответствующих инфракрасных спектрах указывают на то, что экзотермические эффекты на ДСК-кривых эпоксидно-бензоксазиновых смесей вызваны химической реакцией бензоксазиновых и эпоксидных групп.

Программное обеспечение Thermokinetics на основе кинетических данных, полученных из ДСК-термограмм, позволяет оптимизировать режимы отверждения для выбора температуры и времени изотермических ступеней. В результате на основании данных ДСК был предложен двухступенчатый режим отверждения: 180 °С (60 мин), 220 °С (60 мин). Благодаря данному режиму обеспечивается практически постоянная скорость конверсии. Для достижения более высокой теплостойкости полимерной матрицы проводили также постотверждение при температуре 270 °С.

Липкость препрегов является важной характеристикой, зависящей от их химического состава. Испытания на липкость проводились с помощью реометра DHR2 по методике, предложенной для коммерческих препрегов [24] и адаптированной для чистых смол [25]. Методика заключается в получении кривых напряжение – деформация отрыва плоскости реометра от препрега. На основе полученных кривых напряжение σ – деформация h (рис. 3) рассчитывались значения работы разделения, которая являлась мерой липкости.

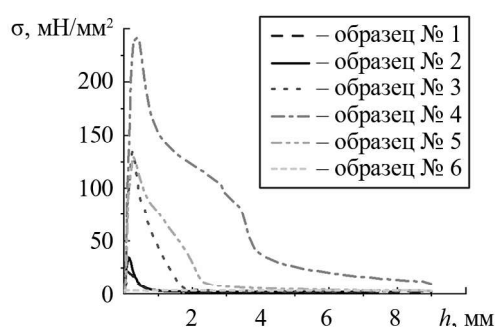


Рис. 3

Значения липкости препрегов на основе связующих с разным соотношением компонентов представлены в табл. 1. По данным табл. 1, наибольшая липкость наблюдается в случае состава № 4.

Теплофизические свойства отвержденных образцов (с постотверждением) определяли методом динамического механического анализа (ДМА) на приборе DMA Q800 согласно ASTM E 1640-94 при деформации с амплитудой 0,1 %, частоте 1 Гц и скорости нагрева 5 К/мин.

На рис. 4 представлены зависимости динамического модуля упругости и тангенса угла механических потерь образца № 4 от температуры. В табл. 1 приведены температуры стеклования (T_g) исследуемых полимеров.

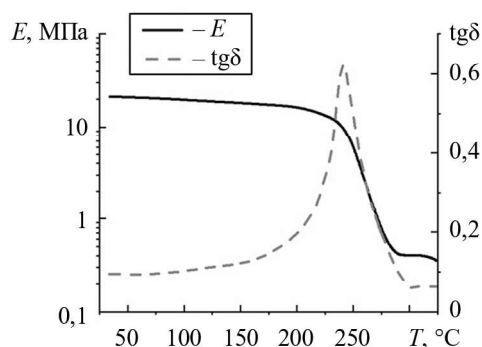


Рис. 4

Эпоксидные полимеры на основе глицидиловых эфиров кислот фосфора являются самозатухающими [26]. В данной работе дана оценка огнестойкости углепластиков на основе эпоксibenзоксазинового связующего, содержащего триглицидилфосфат.

Оценка горючести полимеров на основе эпоксibenзоксазиновых связующих проводилась по стандарту UL94. Оценивалось время затухания после прекращения действия пламени, а также каплепадение в процессе горения.

Результаты испытаний по оценке горючести образцов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Номер образца	Время горения, с	Процесс горения	Класс горючести
1	10	Самозатухание	V-0
2	15		V-1
3	20		
4	25		
5	25		
6	Более 30	Горение	HB

Как видим (см. табл. 2), полимеры на основе эпоксibenзоксазиновых связующих, содержащие триглицидилфосфат, по результатам теста UL94 можно отнести к материалам класса горючести V-0 и V-1. Процесс горения полимеров проходит без каплепадения и с выделением большого коксового остатка.

Для механических испытаний углепластиков на основе исследуемых связующих изготавливали пластины размером 300×300×2 мм. Для получения пластин из разработанных составов связующих получали пленки толщиной 2±0,1 мм с использованием ручных валков. Пленку связующего наносили на одну сторону ткани, пропускали через валки при такой температуре, когда вязкость связующего составляла 50±5 Па·с, а зазор между валками обеспечивал проникновение связующего в ткань на 50±10 %. Из полученных семипрегов в вакуумном мешке формовали пластины по следующему режиму: подача вакуума — 0,00015 МПа, подъем температуры до 140 °C и вакуума до 0,0003 МПа для уплотнения пакета. Отверждение пластины проводили в течение 1 ч при температуре 180 и 220 °C, постотверждение — при 270 °C также в течение 1 ч. При использовании данной технологии наблюдается низкий уровень пористости и низкий разброс коэффициента объемного наполнения, так как использование семипрегов облегчает процесс вакуумирования и позволяет получать изделия более высокого качества [27, 28]. По окончании от-

верждения пластины углепластиков охлаждали, далее на фрезерном станке из них нарезали образцы для различных испытаний. Объемную долю углеткани и пористость полученных углепластиков определяли по ASTM D3171-15 методом разложения матрицы. Было установлено, что пористость полученных образцов не превышала 0,2 %, а коэффициент объемного наполнения $V_f = 57,5 \pm 1,3$ %.

Механические испытания образцов углепластиков проводили на электромеханической универсальной испытательной машине Instron 5882 (100 кН). Испытания на растяжение проводили согласно требованиям ASTM D3039/D 3039M-17. Испытания на сжатие образцов углепластиков проводили согласно требованиям ASTM D3410. Для каждого испытания использовали не менее шести образцов. Результаты испытаний образцов на растяжение и сжатие приведены в табл. 3.

Таблица 3

Номер образца	σ_{tens} , МПа	E_{tens} , МПа	σ_{comp} , МПа	E_{comp} , МПа
1	752±36	65700±2,6	525±38	55600±1,8
2	762±33	65800±2,5	551±36	55200±1,6
3	772±30	65700±2,0	579±34	54900±1,5
4	780±20	65600±1,0	597±20	54500±0,8
5	776±27	65700±2,0	528±22	54800±1,2
6	680±51	65900±3,8	498±26	55900±3,8

Согласно данным табл. 3 наилучшее сочетание свойств наблюдается у связующего состава № 4.

Таким образом, разработан состав фосфорорганического эпоксибензоксазинового связующего с необходимыми для получения препрега реологическими свойствами, с хорошей липкостью препрега. Оптимизирован режим отверждения и получены углепластики в вакуумном мешке. Проведенные термомеханические и механические испытания выявили высокую теплостойкость, модуль упругости и предел прочности при растяжении композитов на основе фосфорорганических эпоксибензоксазиновых связующих. В соответствии с результатами испытаний на горючесть полученные углепластики относятся к классу V-0 и V-1, горение проходит без каплепадения и с выделением большого коксового остатка.

Работа выполнена за счет средств проекта № FZSM-2023-0018 государственного задания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhi M. *et al.* A Comprehensive Review of Reactive Flame-Retardant Epoxy Resin: Fundamentals, Recent Developments, and Perspectives // *Polymer Degradation and Stability*. 2022. Vol. 201. Article № 109976.
2. Mathews L.D. *et al.* Recent Progress and Multifunctional Applications of Fire-Retardant Epoxy Resins // *Materials Today Communications*. 2022. Vol. 33. Article № 104702.
3. Kandola B.K., Magnoni F., Ebdon J.R. Flame Retardants for Epoxy Resins: Application-Related Challenges and Solutions // *Journal of Vinyl and Additive Technology*. 2022. Vol. 28. Iss. 1. P. 17–49.
4. Zhao Y. *et al.* Flame Retardancy of Epoxy Resins Modified with Few-Layer Black Phosphorus // *Polymers*. 2023. Vol. 15. № 7. Article № 1655.
5. Fan Z. *et al.* Recent Progress of Low Dielectric and High-Performance Polybenzoxazine-Based Composites // *Polymers*. 2023. Vol. 15. № 19. Article № 3933.
6. Ramdani N., Derradji M., Mokhnache E.O. Natural Fiber Reinforced Polybenzoxazine Composites: A Review // *Materials Today Communications*. 2022. Vol. 31. Article № 103645.
7. Zhang L. *et al.* Benzoxazine Based High Performance Materials with Low Dielectric Constant: A Review // *Current Organic Chemistry*. 2019. Vol. 23. Iss. 7. P. 809–822.
8. Casarino A.F. *et al.* Novel Polybenzoxazine and Polybenzoxazine/Epoxy Thermosetting Copolymers Containing Polysilsesquioxane Nanostructures for High-Performance Thermal Protection Systems // *European Polymer Journal*. 2023. Vol. 182. Article № 111722.
9. Bornosuz N.V. *et al.* Benzoxazine Copolymers with Mono-And Difunctional Epoxy Active Diluents with Enhanced Tackiness and Reduced Viscosity // *Journal of Composites Science*. 2021. Vol. 5. Iss. 9. Article № 250.
10. Xiao T., Wang P., Ran Q. Preparation and Enhanced Flame Retardancy of Co-Polybenzoxazines Containing Diacetal Structure // *Polymers for Advanced Technologies*. 2022. Vol. 33. Iss. 12. P. 4371–4380.
11. Huo S. *et al.* A Phosphorus Containing Phenolic Derivative and Its Application in Benzoxazine Resins: Curing Behavior, Thermal, and Flammability Properties // *Journal of Applied Polymer Science*. 2016. Vol. 133. Iss. 19. Article № 43403.

12. Zhang Y. et al. A Study on the Flame Retardant Modification of Bisphenol A Benzoxazine // Journal of Applied Polymer Science. 2022. Vol. 139. Iss. 16. Article № 51998.
13. Lu Y. et al. Bio-Benzoxazine Structural Design Strategy toward Highly Thermally Stable and Intrinsically Flame-Retardant Thermosets // Chemical Engineering Journal. 2023. Vol. 457. Article № 141232.
14. Spontón M. et al. Development of Flame Retardant Phosphorus-and Silicon-Containing Polybenzoxazines // Polymer Degradation and Stability. 2009. Vol. 94. Iss. 2. P. 145–50.
15. Haubold T.S. et al. How Phosphorous Flame Retardant Additives Affect Benzoxazine-Based Monomer and Polymer Properties // Macromolecular Materials and Engineering. 2023. Vol. 308. Iss. 11. Article № 2300132.
16. Wolter N. et al. Effects of Flame-Retardant Additives on the Manufacturing, Mechanical, and Fire Properties of Basalt Fiber-Reinforced Polybenzoxazine // Polymer Engineering and Science. 2021. Vol. 61. Iss. 2. P. 551–561.
17. Zhi-Wei Tan et al. Phosphorus-Containing Polymers from THPS. IV: Synthesis and Properties of Phosphorus-Containing Polybenzoxazines as a Green Route for Recycling Toxic Phosphine (PH₃) Tail Gas // Journal of Hazardous Materials. 2017. Vol. 322. P. 540–550.
18. Sirotin I.S. et al. Synthesis of Phosphazene-Containing, Bisphenol A-Based Benzoxazines and Properties of Corresponding Polybenzoxazines // Polymers. 2020. Vol. 12. № 6. Article № 1225.
19. Bornosuz N.V. et al. Synthesis and Application of Arylaminophosphazene as a Flame Retardant and Catalyst for the Polymerization of Benzoxazines // Polymers. 2021. Vol. 13. № 2. Article № 263.
20. Bornosuz N.V. et al. The Influence of Substituents in Phosphazene Catalyst-Flame Retardant on the Thermochemistry of Benzoxazine Curing // Polymers. 2021. Vol. 13. № 18. Article № 3111.
21. Ishida H. Overview and Historical Background of Polybenzoxazine Research // Handbook of Benzoxazines Resins / Eds. H. Ishida, T. Agag. Elsevier, 2011. P. 3–81.
22. Shih-Chieh Wang et al. Performance Properties of Self-Curing Aqueous-Based PU System with Tri-Glycidyl Phosphate Curing Agent // Journal of Polymer Research. 2012. Vol. 19. № 3. Article № 9844.
23. Vyazovkin S. et al. ICTAC Kinetics Committee Recommendations for Analysis of Thermal Polymerization Kinetics // Thermochimica Acta. 2022. Vol. 714. Article № 179243.
24. Budelmann D., Schmidt C., Meiners D. Adhesion-Cohesion Balance of Prepreg Tack in Thermoset Automated Fiber Placement. Part 1: Adhesion and Surface Wetting // Composites Part C: Open Access. 2021. Vol. 6. Article № 100204.
25. Budelmann D., Schmidt C., Meiners D. Tack of Epoxy Resin Films for Aerospace-Grade Prepregs: Influence of Resin Formulation, B-Staging and Toughening // Polymer Testing. 2022. Vol. 114. Article № 107709.
26. Gaifutdinov A. M. et al. Promising Low-Viscosity Phosphorus-Containing Epoxy Compounds: Features of Interaction with Aromatic Amines // Results in Engineering. 2022. Vol. 14. Article № 100421.
27. Федяев В.Л. и др. Математическое моделирование вакуумирования сухого технологического пакета семипрегов. I // Изв. вузов. Авиационная техника. 2023. № 3. С. 150–158.
28. Федяев В.Л. и др. Математическое моделирование вакуумирования сухого технологического пакета семипрегов. II // Изв. вузов. Авиационная техника. 2023. № 4. С. 178–185.

Поступила в редакцию 1.04.24

После доработки 27.05.24

Принята к публикации 27.05.24

Carbon Plastics Based on the Fire-Resistant Prepreg Epoxy-Benzoxazine Binders

L.M. AMIROVA¹, AERAIGULI KUOMALIBIEKE¹, K.A. ANDRIANOVA¹,
I.S. ANTIPIN², AND R.R. AMIROV²

¹ Tupolev Kazan National Research Technical University, Kazan

² Kazan Federal University, Kazan

Prepreg binders based on organophosphorus epoxy-benzoxazine compositions have been developed for the production of low-flammability carbon fiber reinforced plastics. The composition was optimized taking into account a number of required characteristics: technological window for fabric impregnation, prepreg tack, heat resistance and mechanical characteristics of the resulting carbon fiber reinforced plastics. It is shown that the resulting carbon fiber plastics have high heat resistance, elastic modulus and strength, as well as a V-0 and V-1 flammability class according to the UL94 standard.

Benzoxazines, epoxy resins, prepreg, carbon fiber, mechanical tests, flammability tests, heat resistance