

# Создание цианатэфирного связующего для применения в авиакосмической отрасли

## Development of cyanate ester binders for aerospace applications

Е.Е. ШМОЙЛОВ<sup>1</sup>, А.П. КОРДЮКОВА<sup>1,2</sup>, Н.Н. ПАНИНА<sup>1</sup>, Л.В. ЧУРЦОВА<sup>1,2</sup>

E.E. SHMOILOV<sup>1</sup>, A.P. KORDYUKOVA<sup>1,2</sup>, N.N. PANINA<sup>1</sup>, L.V. CHURSOVA<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> АО «Препрег СКМ», Москва, Россия

<sup>2</sup> РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>1</sup> Prepreg SKM JSC, Moscow, Russia

<sup>2</sup> D.I. Mendeleev Russian Chemical Technology University, Moscow, Russia

e.shmoylov@umatex.ru

В настоящей работе решается научно-прикладная задача создания технологии опытно-промышленного получения цианатэфирного связующего на основе 2,2-бис(4-цианатофенил)пропана и углеродных цианатэфирных препрегов для ПКМ аэрокосмического назначения.

**Ключевые слова:** циановый эфир, термостойкие связующие, политриазины, полимерный композиционный материал, терморепреактивное полимерное связующее, циклотримеризация, дицианат бисфенола А

In this work, we solve the scientific and applied problem of creating a technology for the pilot industrial production of a cyanate ester binder based on 2,2-bis(4-cyanatophenyl) propane and carbon cyanate ester prepregs for the creation of aerospace PCMs.

**Keywords:** cyanate ether, heat-resistant binders, polytriazines, polymer composite material, thermosetting polymer binder, cyclotrimerization, bisphenol A dicyanate

Настоящая публикация подготовлена по результатам научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, выполненных в рамках соглашения о предоставлении субсидии от 27.02.2025 г. № 075-11-2025-001 при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-02-24-27

### Введение

Современное развитие науки и техники сопровождается необходимостью создания новых перспективных материалов с повышенной теплостойкостью для освоения космического пространства, для электротехнической, авиационной и ракетно-космической и других областей промышленности, а также для обеспечения эксплуатации систем спутниковой связи [1]. В связи с этим в настоящее время наблюдается значительное повышение требований к свойствам промышленно применяемых полимерных композиционных материалов (ПКМ). В последние годы проводятся многочисленные исследования по созданию полимерных связующих, обеспечивающих высокие прочностные свойства, теплостойкость и низкое влагопоглощение. Для создания термостойких ПКМ традиционно используются полимерные связующие на основе бисмалеимидов, термостойких полиимидов и фталонитрильных смол. Интерес к термостойким связующим обусловлен их особыми свойствами – сочетанием повышенной теплостойкости, термоокислительной стабильности и высокой прочности.

Один из классов термостойких связующих – циановые олигомеры, которые находят широкое применение в аэрокосмической отрасли, а также в микроэлектронике. За счет своих уникальных свойств цианатэфирные олигомеры являются одним из лучших терморепреактивных материалов для создания перспективных конструкций, которые будут успешно эксплуатироваться в экстремальных условиях аэрокосмического пространства.

На основании изучения литературных публикаций и патентных данных можно сделать вывод, что основные направления по синтезу новых цианатов определяются потребностями улучшения свойств полимеров на их основе: повышением термомеханических характеристик, уменьшением горючести, увеличением стойкости к удару, уменьшением диэлектрической проницаемости, снижением влагопоглощения, повышением термоокислительной стойкости, улучшением технологичности при переработке, отказом от использования исчерпаемого нефтяного сырья.

В данной работе был разработан перспективный способ синтеза опытно-промышленных партий цианатэфирного связующего марки АСМ 1414М на основе 2,2-бис(4-цианатофенил)пропана и изучены его основные физико-химические и технологические

свойства с использованием вискозиметрических и термоаналитических (ДСК-, ДМА-анализ) методов исследования, отработана технология изготовления препрегов.

### Основная часть

Активная разработка технологий получения цианатных олигомеров началась в 1960-х годах прошлого века. Мономеры этого химического класса были впервые успешно синтезированы из ароматических фенолов, а технология их синтеза была описана в журнале «Прикладная химия» в июле 1960 г. [3]. Промышленный способ синтеза цианатных эфиров был разработан и позднее запатентован немецкой компанией Bayer AG [4].

Аналогично эпоксидным смолам, коммерчески важные цианатные эфиры получают из бисфенолов или полифенолов [5]. Эксплуатационные и физико-химические свойства цианатных эфиров, как известно, взаимосвязаны со структурой образующих их мономеров. Имеющиеся различия их молекулярного строения приводят к большому разнообразию форм коммерчески используемых цианатных эфиров, например, по агрегатному состоянию можно встретить как жидкие, так и твердые материалы [6]. Применение таких материалов наблюдается в различных отраслях индустрии – от конструкционных в аэрокосмической до термостойких в электронике, обеспечивая эффективные решения разнообразных технических задач.

Наибольшее практическое применение в синтезе цианэфирных связующих получили мономеры на основе бисфенолов. В данной работе использовали один из самых широко применяемых мономеров – 2,2-бис(4-цианатофенил)пропан или дицианат бисфенола А (рис. 1).

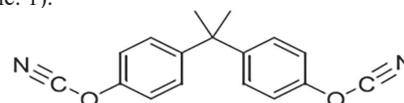


Рис. 1. Структурная формула 2,2-бис(4-цианатофенил)пропана.

В структуре мономера циановых эфиров содержатся реакционноспособные циановые группы, которые гомополимеризуются по реакции циклотримеризации с образованием полициануратной полимерной сетки триазиновых циклов. Сформированная полициануратная полимерная сетка сочетает высокую температуру

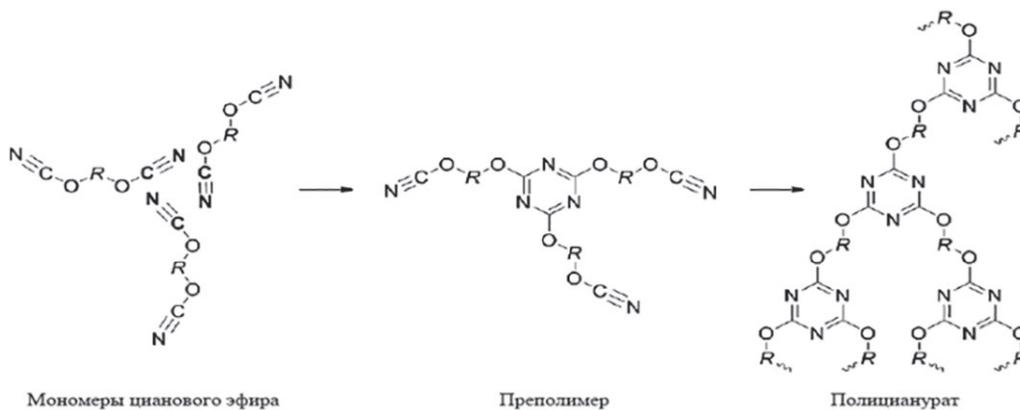


Рис. 2. Схема реакции циклотримеризации мономеров цианового эфира.

стеклования ( $T_g = 250^\circ\text{C}$ ), низкую диэлектрическую проницаемость ( $Dk = 2,5-3,2$ ), радиопрозрачность и размеростабильность. Реакция отверждения цианэфирных связующих протекает путем взаимодействия мономеров циановых эфиров, которое основано на способности цианэфирных функциональных групп реагировать между собой с формированием триазинового кольца. Реакция циклотримеризации с образованием сшитых полимеров – полициануратов – осуществляется по схеме, представленной на рис. 2, где R – различные ароматические радикалы [7].

Реакция циклотримеризации протекает при температуре от  $170^\circ\text{C}$  до  $200^\circ\text{C}$  и имеет автокаталитический характер, а также дополнительно катализируется примесями непрореагировавшего фенола, который содержится в исходных компонентах цианэфирных связующих.

Полимеры и олигомеры дицианата бисфенола А – это первые коммерчески доступные цианатные эфиры, которые были впервые получены немецкой компанией Bayer AG в 1970-х годах, на пороге развития технологий производства интегральных схем, когда возник интерес к смолам с низкой диэлектрической проницаемостью, обеспечивающим более быстрое распространение электрического сигнала за счет снижения сопротивления прохождению электромагнитных полей [8]. Температура стеклования этих смол должна была соответствовать температуре расплавленного припоя (около  $250^\circ\text{C}$ ), а самое главное требование – повышенная стабильность размеров и надежность эксплуатации создаваемых на их основе многослойных печатных плат. Как уже было отмечено ранее, зарубежные аналоги в настоящее время недоступны, а потому разработка составов упомянутых термостойких связующих становится весьма актуальной задачей.

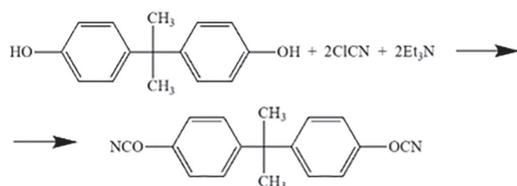


Рис. 3. Схема взаимодействия хлорциана с бисфенолом А.

Синтез мономера цианатэфирного связующего на основе бисфенола А (2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана) осуществляется путем взаимодействия хлорциана с бисфенолом А в присутствии акцептора хлористого водорода – триэтиламина (ТЭА) по схеме химической реакции, представленной на рис. 3.

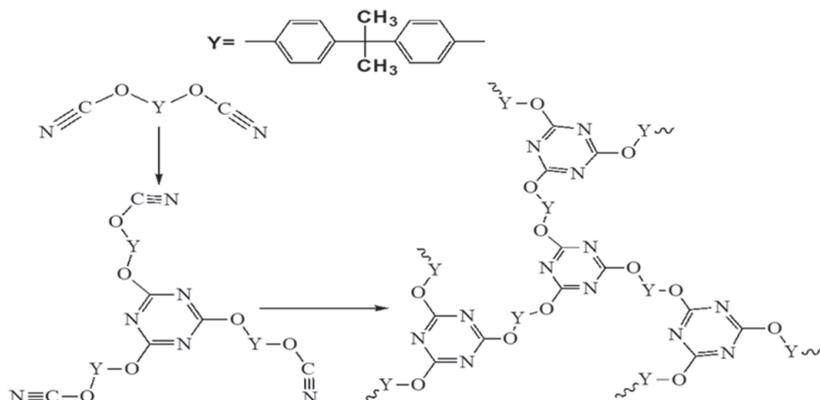


Рис. 4. Схема получения кросс-сшитого полимера.

Реакцию проводят в присутствии растворителя, и процесс включает следующие стадии: приготовление раствора ТЭА, собственно синтез 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана при отрицательных температурах, выделение, осаждение и сушка целевого продукта. В качестве основных параметров для определения чистоты синтезированного 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана выделяют температуру плавления и массовую долю нелетучих веществ.

Для облегчения процесса переработки на первой стадии получают цианатэфирный олигомер, который при отверждении образует кросс-сшитый полимер, представленный на рис. 4.

Образование жестких цепей, содержащих триазиновые фрагменты, обеспечивает достаточно высокие температуры стеклования, низкое влагопоглощение и невысокие значения коэффициента линейного теплового расширения.

Процесс отверждения занимает довольно длительное время и требует высоких температур, однако может быть ускорен путем введения в систему эффективных катализаторов – карбоксилатных и хелатных комплексов переходных металлов. Широко известно использование органометаллических соединений в качестве катализаторов реакции циклотримеризации. Наиболее широко применяемыми катализаторами являются ацетилацетонаты металлов переходных групп.

В качестве катализатора в данной работе использовали ацетилацетонат кобальта (III), применение которого способствует протеканию реакции циклотримеризации в сравнительно мягких условиях с высоким выходом преполимера, имеющего густосетчатую структуру.

Известно, что модифицирующие добавки, вносимые для повышения пластичности жестких матриц, приводят к уменьшению некоторых важных показателей – прочности, модуля упругости, теплостойкости, влажностойкости и др. Наиболее высокие температуры стеклования демонстрируют полицианураты, обладающие наименьшими дефектами сетчатой структуры, полученные в отсутствие посторонних сополимеров и модифицирующих добавок. Поскольку основная цель разработки состоит в достижении максимальных температур стеклования продукта (не менее  $260^\circ\text{C}$ ), то добавки, приводящие к ухудшению теплостойкости получаемого из связующего полицианурата, необходимо исключить. Следовательно, оптимальный состав связующего должен включать только индивидуальные компоненты – исходный циановый эфир и его низшие триазиновые олигомеры.

Схема олигомеризации мономера 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана осуществлялась по схеме реакции, представленной на рис. 5.

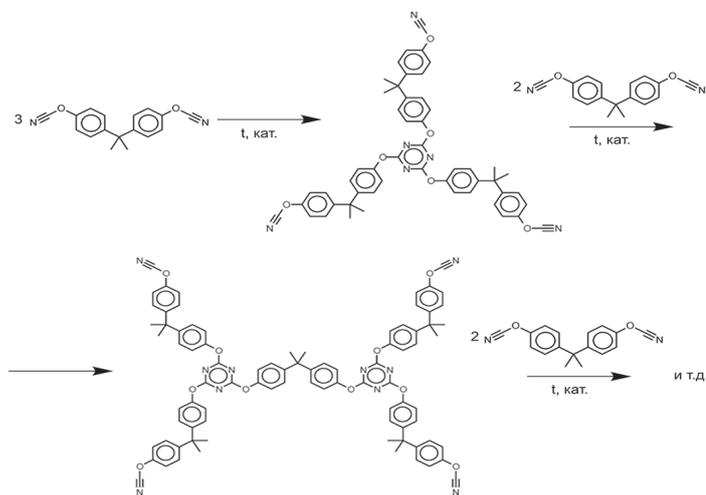


Рис. 5. Схема олигомеризации мономера – 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана.

В серии экспериментов по получению цианатэфирного связующего с температурой стеклования не менее 260°C варьировали температуру синтеза, объемную подачу компонентов, наличие и количество катализатора – кобальта (III) ацетилацетоната. В результате были подобраны оптимальные условия синтеза, позволяющие получать цианатэфирное связующее на основе 2,2-бис-(4-цианатофенил)пропана с температурой стеклования не менее 260°C, а также масштабировать процесс синтеза для получения опытно-промышленных партий. Была разработана эффективная технология получения цианатэфирного связующего марки АСМ 1414М и исследованы его физико-химические и технологические свойства.

Полученный олигомер представляет собой высоковязкую смолу желтого цвета, которая не течет при комнатной температуре. Отливки отвержденного полицианурата были сформованы и отверждены по следующему многоступенчатому температурно-временному режиму: 180°C – 2 ч, 200°C – 2 ч, 230°C – 3 ч. Методом дифференциально-механического анализа (ДМА) была определена температура стеклования полициануратного связующего марки АСМ 1414М:  $T_g = 284^\circ\text{C}$  (таблица 1).

Таблица 1. Характеристики цианатэфирного связующего марки АСМ 1414М и импортного аналога марки НТЛ-300 Primaset®.

Наименование показателя	Марка связующего		Метод испытания
	НТЛ-300 Primaset®	АСМ 1414М	
Температура стеклования образцов связующего (ДМА), $T_{g\text{dry}}$ , °C	280	284	ГОСТ Р 57739-2017
Время гелеобразования образцов связующего, $\tau$ , мин, при температуре 160°C (без катализатора)	>500	280	ГОСТ Р 57884-2017

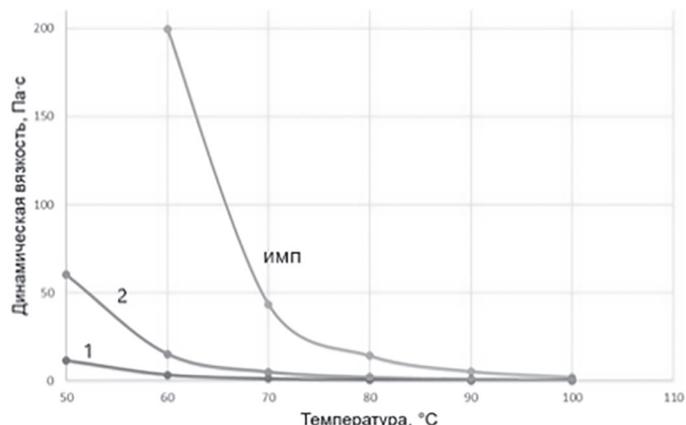


Рис. 6. Изменение динамической вязкости связующих на основе бисфенола А при нагревании: 1 и 2 – экспериментальные образцы цианатэфирного связующего с разной степенью олигомеризации; ИМП – связующее марки НТЛ-300 Primaset®.

Сравнение основных характеристик цианатэфирных связующих на основе бисфенола А – марки НТЛ-300 Primaset® (продукт компании Arxada (ранее Lonza, Швейцария)) и АСМ 1414М (продукт АО «Препрег-СКМ») – показывает, что созданная композиция не уступает по свойствам известному импортному аналогу (таблица 1).

Как показали проведенные экспериментальные исследования по получению цианатэфирных связующих, важным этапом синтеза является хорошая очистка получаемого мономера от примесей. Установлена прямая зависимость времени гелеобразования от чистоты получаемых цианатэфирных связующих. При недостаточной степени очистки время гелеобразования синтезируемых связующих оказывается низким – менее 40 мин при температуре 160°C. Были определены реологические характеристики для связующих с различной степенью олигомеризации, чтобы найти оптимальный баланс между изменением вязкости и их технологичностью. Оптимальное значение вязкости для переработки связующего по препреговой безрастворной технологии может быть отрегулировано путем изменения степени олигомеризации при его синтезе. Зависимость динамической вязкости образцов цианатэфирного связующего марки АСМ 1414М и аналога марки НТЛ-300 Primaset® от температуры представлены на рис. 6.

Известно, что существенное влияние на свойства ПКМ оказывают атмосферные факторы (температура, влажность, циклическое изменение температуры и др.), которые являются активаторами старения и за время эксплуатации изделий могут существенно снизить их прочностные свойства. Влагопоглощение ПКМ и вызванная этим процессом потеря прочности и термостойкости определяется в основном типом полимерной матрицы и зависит от степени олигомеризации при полимеризации, от типа используемого катализатора и режима отверждения. Было установлено влияние ускоренного термовлажностного старения на характеристики образцов циануратного связующего марки АСМ 1414М, для чего образцы кипятились в воде при температуре 100°C в течение 1 часа и 24 часов (таблица 2). И в том, и в другом случае наблюдались низкие значения влагопоглощения ( $W = 0,4\%$  и  $W = 1,6\%$  соответственно) и незначительное снижение термомеханических характеристик (сохранение  $T_g$  не менее 77%). Это обстоятельство очень важно для отрасли космической промышленности, поскольку существенно снижается потребность в сушке композитных деталей перед запуском, так как в космическом вакууме захваченная влага испаряется, конденсируясь на поверхности конструкций, снижая эффективность их эксплуатации. Снижение влагопоглощения до низкого уровня является очень важным аспектом для выполнения космических программ, так как абсорбция влаги терморезактивными смолами в таких материалах строго контролируется.

Таблица 2. Характеристики влагопоглощения и температуры стеклования цианатэфирного связующего марки АСМ 1414М после ускоренного термовлажностного старения.

Наименование показателя	Тип образца АСМ 1414М			Метод испытания
	Исходный	1 ч выдержки	24 ч выдержки	
Влагопоглощение образца связующего после выдержки при температуре 100°C, $W$ , масс. %	–	0,4	1,6	ГОСТ 4650-2014
Температура стеклования образца связующего (ДМА) после влагопоглощения, $T_{g\text{wet}}$ , °C	284	260 (сохранение 93%)	220 (сохранение 77%)	ГОСТ Р 57739-2017

Чтобы обеспечить необходимые потребительские свойства создаваемого ПКМ, полимерное связующее должно хорошо совмещаться с армирующим волокнистым наполнителем в процессе формирования [9–11]. Известно, что присутствие армирующих наполнителей при отверждении связующих ввиду их адсорбционного взаимодействия с поверхностью может стать причиной изменения условий структурирования, что негативно отразится как на кинетике реакции отверждения, так и на конечных свойствах сформ-

мировавшегося полимера. В связи с этим при оценке процессов формообразования связующего при формовании ПКМ необходимо учитывать влияние армирующего наполнителя [12].

Для оценки реализации свойств созданного связующего и армирующего волоконного наполнителя в ПКМ были получены экспериментальные партии однонаправленных препрегов с использованием цианатэфирного связующего марки АСМ 1414М и углеродного волокна, произведенного в АО «Препрег-СКМ», марок UMT290-12К и UMT49S-12К. Характеристики углепластиков, полученных на основе экспериментальных препрегов, представлены в таблице 3. Образцы углепластиков были сформованы в прессе и отверждены по следующему многоступенчатому температурно-временному режиму: 180°C – 2 ч, 200°C – 2 ч, 230°C – 3 ч.

**Таблица 3. Характеристики препрегов и углепластиков, полученных на основе цианатэфирного связующего марки АСМ 1414М.**

Наименование показателя	АСМ 1414М-UMT290-12К	АСМ 1414М-UMT49S-12К	Метод испытания
Температура стеклования образца ПКМ, $T_{g\text{dry}}$ , °C	260	260	ГОСТ Р 57739–2017
Температура стеклования образца ПКМ, $T_{g\text{wet}}$ , после влагопоглощения, °C	230	230	ГОСТ Р 57739–2017
Жизнеспособность связующего в препреге в процессе его хранения при температуре 25°C, не менее, суток	40	40	ГОСТ Р 57694–2017
Прочность при растяжении образцов ПКМ (0°), $\sigma_+$ , при температуре 20°C, МПа	2300	2090	ГОСТ Р 56785-2015
Модуль упругости при растяжении образцов ПКМ (0°), $E_+$ , при температуре 20°C, ГПа	200	140	ГОСТ Р 56785-2015
Предел прочности образцов ПКМ (0°) при статическом изгибе, $\sigma_{\text{ви}}$ , при температуре 20°C, МПа	1950	1930	ГОСТ Р 56805–2015
Предел прочности образцов ПКМ (0°) при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$ , при температуре 20°C, МПа	1100	1180	ГОСТ Р 56812-2015
Предел прочности образцов ПКМ (0°) при межслойном сдвиге $\tau_{\text{XZ}}$ , при температуре 20°C, МПа	88	92	ГОСТ 32659–2014

Следует отметить, что цианатэфирные связующие на основе дицианата бисфенола А, ввиду своих исключительных свойств, находят широкое применение для получения термостойких материалов, используемых для создания размеростабильных изделий космического назначения, таких как корпусные элементы телескопов и обтекателей, конструкционных изделий авиационного назначения, в частности, для изготовления легких и прочных трехслойных композитных конструкций, которые могут применяться в конструкциях лопастей вертолетов, винтов и корпусных деталей самолетов; клеев-расплавов с длительной жизнеспособностью и отверждением без выделения летучих продуктов для перспективных изделий авиационно-космического назначения; заливочных и пропиточных компаундов, обладающих длительной жизнеспособностью и фазовой устойчивостью в широком интервале температур.

#### Заключение

Разработанное цианатэфирное связующее марки АСМ 1414М, рекомендовано для использования в качестве полимерной матрицы в углепрепрегах, применяемых главным образом для изготовления композитных конструкций с высокими термомеханическими характеристиками и влагостойкостью для создания аэрокосмической техники. Но исключительно высокая термостойкость АСМ 1414М позволяет использовать это связующее не только в авиационной отрасли, но и в других отраслях промышленности,

где требуется повышенная устойчивость к высоким температурам эксплуатации при сохранении повышенных прочностных характеристик, а также в изделиях космического назначения, где важна размеростабильность конструкций с высокой весовой эффективностью по сравнению с конструкциями из металлов.

Препреги на основе разработанного цианатэфирного связующего марки АСМ 1414М обеспечивают превосходные технологические характеристики. Оптимальный баланс между высокой термостойкостью, прочностью, повышенной влагостойкостью и технологичностью разработанного связующего марки АСМ 1414М обеспечивает создание препрегов, которые обладают необходимыми липкостью, гибкостью и драпируемостью, повышенной стабильностью при хранении при комнатной температуре, и формирующие высокопрочные композитные материалы по препреговой технологии, выдерживающие рабочие температуры до 220–240°C.

В настоящее время цианатэфирные связующие и препреги на их основе приобретают все большее значение в авиационном и космическом секторах отечественной промышленности как основные конструкционные и функциональные материалы. Они являются перспективными материалами для создания нового поколения изделий для космической и авиационной промышленности.

Внедрение разработанного цианатэфирного связующего АСМ 1414М, свойства которого и композитов на его основе не уступают зарубежным аналогам, позволит стимулировать замену устаревших традиционных композитных материалов на основе фенольных и эпоксидных смол и ускорит переход к внедрению перспективных материалов класса циановых эфиров, что будет способствовать сокращению разрыва между российскими и зарубежными конкурентными технологиями, а также обеспечит формирование спроса на инновационную продукцию отечественной композитной отрасли.

#### Литература

- Jayakrishna K. et al. Materials selection for aerospace components // Sustainable composites for aerospace applications. Woodhead Publishing. 2018. PP. 1–18.
- Мирзабекова Н. С. и др. Циановые эфиры и преполимеры на их основе (обзор) // Химия и технология органических веществ. 2021. №3. С. 37–48.
- Stroh R. & Gerber H. Cyansäureester sterisch gehinderter Phenole. // Angewandte Chemie, 1960. 72(24). PP. 1000–1007. DOI:10.1002/ange.19600722416.
- Grigat, E., Schminke, H. D., Putter, R. DE1190184, C08G73/06, Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polytriazinen, заявл. 25.06.1963 BAYER AG опублик. 01.04.1965.
- Kessler, M.R. Cyanate Ester Resins Adapted from Cyanate Ester Resins, First Edition. Wiley Encyclopedia of Composites. 2012. doi:10.1002/9781118097298.weoc062].
- Шмойлов Е.Е., Панина Н.Н., Кутергина И.Ю., Шпорта Е.Ю., Чурсова Л.В., Гребенева Т.А. Создание термостойких композитных материалов на основе новолачных цианатных эфиров // Клеи. Герметики. Технологии. 2024. №10. С. 10–18.
- Сергеев В.А., Шитиков В.К., Панкратов В.А. Синтез полимеров реакцией полициклотримеризации // Успехи химии. 1979. Т. 48, №1. С. 148–176.
- Мартин Д., Бауэр М., Панкратов В.А. Циклотримеризация N-C-содержащих соединений в 1, 3, 5-триазины. 1978.
- Shivakumar K. et al. Development of cyanate ester-based carbon/carbon composites // ICCM-12: Proceedings of the 1999 International Conference on Composite Material. 1999. PP. 5–9.
- Nair C.P.R., Mathew D., Ninan K. N. Cyanate ester resins, recent developments // New Polymerization Techniques and Synthetic Methodologies. 2001. PP. 1–99.
- Goyal S., Cochran E. W. Cyanate ester composites to improve thermal performance: a review // Polymer International. 2022. Т. 71. N5. PP. 583–589.
- Kandelbauer A. Cyanate esters. Handbook of thermoset plastics. William Andrew Publishing. 2014. PP. 425–457.