

3. Пятаков А. П., Звездин А. К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // УФН. 2012. Т. 182, № 6 (11). С. 583–620.
4. Fisher P., Polomska M., Sosnowska S., Szymanski S. Temperature dependence of the crystal and magnetic structures of BiFeO_3 // J. Phys. C: Solid State Phys. 1980. Vol. 1/3.
5. Teague J. R., Gerson R., James W. J. Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO_3 // Solid State Communications. 1970. Vol. 8. P. 1073–1074.
6. Мухортов В. М., Головки Ю. И., Юзюк Ю. И. Гетероэпитаксиальные пленки мультиферроика феррита висмута, допированного неодимом // УФН. 2009. Т. 179, № 8. С. 909–913.

References

1. Aplesnin S. S. *Osnovy spintroniki* (Basis of spintronics). Saint-Petersburg, Lan', 2010, 283 p.
2. Volkov N. V. *Phys. Usp* (Advances in Physical Sciences). 2012, vol. 182, no. 3, pp. 263–285.
3. Pyatakov A. P., Zvezdin A. K. *Phys. Usp.* (Advances in Physical Sciences). 2012, vol. 182, no. 6 (11), pp. 583–620.
4. Fischer P., Polomska M. J. *Phys. C Solid State*. 1980, vol. 1/3, 1931 p.
5. Teague J. R., Gerson R., James W. J. *Solid State Commun.* 1970, vol. 8, pp. 1073–1074.
6. Mukhortov V. M., Golovko Yu. I., Yuzyuk Yu. I. *Phys. Usp.* 2009, vol. 179, no. 8, pp. 909–913.

© Аплеснин С. С., Крети́нин В. В., Остапенко А. А., Галяс А. И., Янушкевич К. И., 2013

УДК 678.077

ЦИАНАТ-ЭФИРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ В АЭРОКОСМИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ И СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ С КОМПЛЕКСНЫМИ АНИОНАМИ В ОТВЕРЖДЕНИИ ЦИАНАТ-ЭФИРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

В. Ф. Аристов¹, В. И. Халиманович², В. В. Миронович²,
Т. А. Ислентьева², Д. А. Гуров¹

¹Научно-исследовательский институт космических и авиационных материалов
Россия, 152025, Переславль-Залесский, ул. Менделеева, 2р. E-mail: labniikam@gmail.com

²ОАО «Информационные спутниковые системы» имени академика М. Ф. Решетнева
Россия, 662972, Железногорск Красноярского края, ул. Ленина, 52

Цианат-эфирный пластик (ЦЭП) является современным и перспективным материалом. Термостойкость, низкая газо- и влагопоглощаемость, высокие диэлектрические свойства, низкое газовыделение, хорошая сопротивляемость к ионизирующему излучению и радиопрозрачность с учетом размеростабильных свойств делает ЦЭП лучшим кандидатом для применения в космическом аппаратостроении и спутникостроении. Во время экспериментов с импрегнированием цианат-эфирным преполимером высокомолекулярных углеволокон на пропиточной машине PLS-250-2F (Mikrosam, Македония) было выявлено преждевременное отверждение преполимера на нагреваемых металлических валах узла наноса. В связи с этим было исследовано влияние комплексов, содержащих ионы переходных металлов на кинетику полимеризации ЦЭП методами ДМА и вискозиметрии. Показано, что использование стальных валов пропиточной машины приводит к существенному снижению жизнестойкости расплава преполимера. На основании полученных данных рекомендуется использовать керамические поливочные валы, изготовленные, например, на основе нитрида бора. В качестве нового типа катализатора реакции полимеризации для получения ЦЭП с возможностью встраивания в полимерную сетку были впервые исследованы комплексные соли диазосоединений. Полученные данные позволяют отнести новый класс катализаторов реакции отверждения цианат-эфиров в разряд перспективных.

Ключевые слова: цианат-эфирные связующие, пластики, композит, препрег, эпокси́ды, смолы, влагопоглощаемость, термостойкость, радиопрозрачность, аэрокосмическая отрасль, космические аппараты, рефлектор, катализатор, ионы металлов, соли диазония.

**CYANATE ESTER COUPLING AGENTS IN AEROSPACE INDUSTRY.
CATALYTIC PROPERTIES OF ORGANOMETALLIC COMPLEXES AND DIAZONIUM
SALTS WITH COMPLEX ANIONS IN THE CURING REACTION
OF CYANATE ESTER COUPLING AGENTS**

V. F. Aristov¹, V. I. Khalimanovich², V. V. Mironovich²,
T. A. Isentyeva², D. A. Gurov¹

¹Institute for Scientific Research of Space and Aviation
2r Mendeleev square, Pereslavl-Zalessky, 152025, Russia. E-mail: labniikam@gmail.com

²JSC "Information Satellite Systems" named after academician M. F. Reshetnev"
52 Lenin st., Zhelenogorsk, Krasnoyarsk region, 662972, Russia

Cyanate ester resin (CER) is the novel and prospective material. Thermal stability, low gas and moisture absorption, high dielectric properties, low outgassing, good resistance to radiation and radio transparency with dimensional stability are the key CER properties that make it the best candidate for the use in space apparatus manufacturing. During the impregnation process of high modulus carbon fibers by cyanate ester prepolymer at Prepreg Line-Type PLS-250-2F (Mikrosam, Makedonia) a premature reaction of polymerization on the heated metal rollers in the resin transfer sector of machine was observed. In this regard the catalytic effects of organometallic complexes containing ions of transition metals on kinetics of CER polymerization by using DMA and viscosimetric methods were studied. It is shown that a usage of stainless steel rollers results in a significant reduction of a lifetime of melt prepolymer. By the results of this research it is recommended to use the ceramic rollers instead, for example made from boron nitride. As a new type of catalyst for curing reaction of cyanate ester prepolymer, with the possibility of incorporation into the polymer network, diazonium compounds were first investigated. The obtained results include a new class of catalysts for curing of cyanate ester prepolymer into the category of a prospective type.

Keywords: cyanate ester resins, plastics, composite, prepreg, epoxy, moisture absorption, thermal stability, radio transparency, aerospace industry, space apparatus, reflector, catalyst, metal ions, complex diazonium salts.

Цианат-эфирные связующие имеют ряд ключевых преимуществ и особенностей, которые делают их исключительно важными в космическом аппарато-строении. Именно уникальная химическая структура скелета формирующейся пространственной трехмерной сетки макромолекулы полимера является ключевой основой для проявляемых важных физико-химических и термомеханических свойств, таких как низкая диэлектрическая проницаемость, высокая термо- и трещиностойкость, сверхнизкая влагопоглощаемость.

Наиболее распространены среди ЦЭП пластики на основе мономера бисфенола А дицианата (БАДЦи), имеющего структурную формулу I (рис. 1). Он полимеризуется, образуя триазиновые звенья. Обычно, в промышленности сначала получают преполимер, который наряду с мономером I содержит главным образом тример (формула II) и пентамер (формула III), а также высшие олигомеры. Этот преполимер является вязкой жидкостью и, в отличие от кристаллического I, технологически удобен для создания композитов. Такая структура сохраняется во всей макромолекуле ЦЭП на основе БАДЦи.

Необычное сочетание свойств, проявляемых ЦЭП основывается на нескольких структурных особенностях, к которым относятся: а) кислородная связь; б) низкая плотность сшивки (это особенно влияет на термомеханические свойства отвержденного пластика, термостойкость и возможность эксплуатации при циклических изменениях температур); в) большой свободный объем. Сравнение основных свойств

эпоксидных и цианат-эфирных связующих [1] показано в табл. 1. Для создания размеростабильной структуры критическими факторами являются коэффициент линейного термического расширения (КЛТР) и коэффициент гигроскопического расширения (КГР) связующего. Создание структуры с КЛТР, близким к нулевому, достигается выбором определенных волокон, их направлением и содержанием связующего в отвержденном композите. КГР зависит только от типа используемого связующего. Дизайн и изготовление размеростабильных платформ, оптических скамей и рефлекторов заметно упрощается при выборе цианат-эфирного пластика с минимальным КГР. В противном случае влага, попадающая при изготовлении и хранении рефлектора, приводит к набуханию углепластика, а последующая десорбция влаги в космосе приведет к усадке всей конструкции [1; 2].

Также сравниваются влаго-абсорбционные свойства полимерных матриц на основе ЦЭП и ЭП, используемых в аэрокосмическом производстве композитов, подвергающихся набуханию при контакте с водой, в табл. 1. Для цианат-эфиров диапазон значений влагопоглощения является минимальным, он почти в 10 раз ниже, чем у эпоксидов. Диэлектрическая постоянная растет при увеличении влагонасыщения материала, поэтому у ЦЭП в данном случае имеется двойное превосходство по сравнению с другими материалами, ведь известно, что чем выше диэлектрическая постоянная, тем медленнее распространяется сигнал, ниже волновое сопротивление и выше паразитная емкость линии [3].

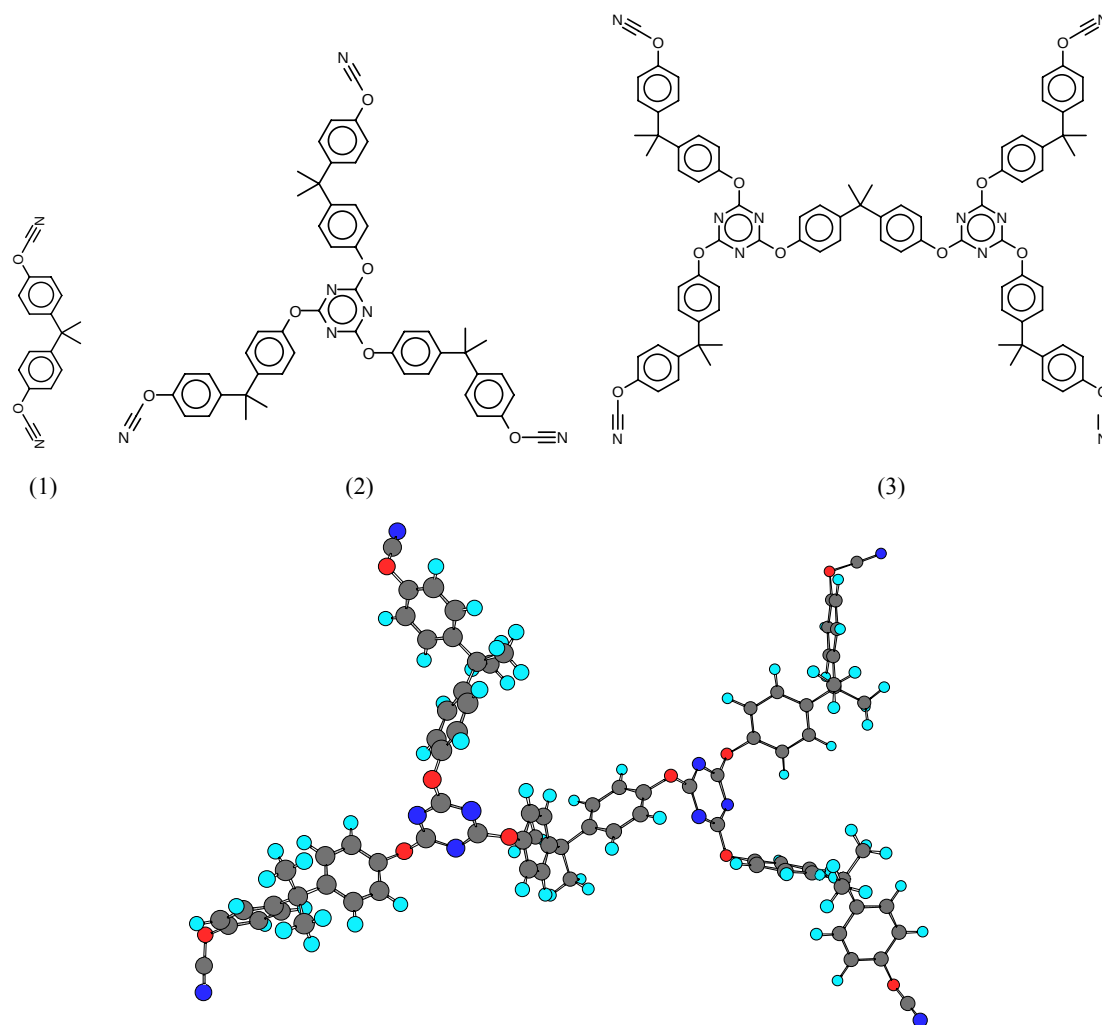


Рис. 1. Пространственная структура пентамера ЦЭП (III) на основе БАДЦи

Таблица 1

Основные свойства отвержденных эпоксидных и цианат-эфирных связующих

Свойства	Эпоксиды	Цианат-эфиры
Плотность, $\text{кг/м}^3 \cdot 10^{-3}$	1,2–1,4	1,1–1,22
Модуль Юнга для отвержденной смолы, ГПа	3,1–3,8	3,1–4,0
Диэлектрическая постоянная, 1 МГц	3,8–4,5	2,7–3,2
Равновесное влагопоглощение, %	0,7–0,9	0,05–0,1
КЛТР, $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	50–70	25–35

В России цианат-эфирные связующие, по качеству сопоставимые с лучшими мировыми аналогами, не производятся, а применение зарубежных материалов затруднительно из-за малых сроков хранения готовых препрегов при комнатных температурах. Применение в России устаревших эпоксидных связующих, в несколько раз уступающих ЦЭП по основным характеристикам, сдерживает производство современных космических систем в нашей стране [4]. Изготовленные в лабораторных условиях в ООО «НИИКАМ» пластики на основе цианат-эфиров по основным характеристикам соответствуют зарубежным аналогам лучших пластиков, изготовленных, например, на основе ЦЭП EX-1515 фирмы Tencate США [5]. При этом значение КЛТР ниже в два раза, что является особен-

но важным при создании размеростабильных структур и работе с металлической оправкой.

Во время пропитки цианат-эфирным связующим высокомолекулярных углеволокон, одной из первых выявленных проблем была преждевременная полимеризация преполимера на нагреваемых стальных валах узла переноса связующего на антиадгезионную бумагу. В связи с этим были исследованы влияние диффундирующих в расплав преполимера органометаллических комплексов, содержащих ионы металлов, входящих в состав стали, из которой изготовлены металлические валы. Исследования включали в себя вискозиметрические A&D SV-10 и термомеханические ДМА7, Перкин Элмер.

Вискозиметрические исследования времени желатинизации проводились в стеклянной и металлической емкостях при рабочей температуре пропитки препрега 80 °С. Используемая металлическая емкость была изготовлена из стали 12Х18Н10Т, содержащей хром, никель и титан в качестве легирующих элементов. Известно использование активных металлических поверхностей, в частности, оцинкованной стали или нержавеющей стали в качестве катализатора реакции полимеризации цианат-эфирных соединений. При этом во время склейки стальных деталей с помощью цианат-эфирного связующего, введение дополнительного отвердителя не требуется [6]. Механизм гетерогенного катализа в данном случае является сложным. Предположительно, активные центры на стальной поверхности вступают в реакцию с реакционноспособными группами мономера в присутствии кислорода и/или паров воды, содержащихся в воздухе. Образовываются сложные органометаллические комплексы с металлами переходных групп, содержащихся в нержавеющей стали. При этом валентность металлов в этом процессе образования соединений может изменяться и увеличиваться вследствие окисления.

Использование органометаллических соединений в качестве катализатора реакции полимеризации цианат-эфирных соединений широко известно. Использование нафтенатов, ацетилацетанатов металлов переходных групп и других органометаллических комплексов в этом качестве описано в литературе [7].

Были получены данные по изменению вязкости цианат-эфирной смолы в присутствии каталитического комплекса, состоящего из органометаллических соединений, предположительно содержащих катионы железа Fe^{2+} или Fe^{3+} , никеля Ni^{2+} , титана Ti^{4+} и хрома Cr^{3+} . Концентрация катализаторов на поверхности емкости, выполненной из легированной нержавеющей стали при этом различна. Исходя из того, что время желатинизации цианат эфирной смолы в присутствии даже очень малых концентраций комплекса на основе катиона Fe^{3+} , очень мало (табл. 2), можно сделать вывод, что органометаллические комплексы, содержащие катионы железа Fe^{3+} , являются наиболее сильным катализатором реакции олигомеризации из возможных комплексных соединений, диффундирующих

с поверхности металлических валов пропиточной машины в расплав связующего. При этом действие катализаторов в комплексе является кумулятивным и проявляет синергетический характер, усиливая каталитические способности каждого отдельного катализатора. Скорость реакции олигомеризации существенно возрастает, реакция идет интенсивно и с выделением тепла, оказывая временный «понижающий» эффект на значение вязкости за счет повышения общей температуры расплава. Это хорошо согласуется с литературными данными [2; 7].

Также были проведены исследования с использованием солей металлов переходных групп. Изменение вязкости в зависимости от типа катиона металла, входящего в состав органометаллического комплекса показано на рис. 2. Температура эксперимента равна рабочей температуре пропитки препрега на поливочной машине и со 80 °С. Концентрации введенных в расплав ЦЭП солей были одинаковыми и составляли 0,2 % вес.

Кроме того, были проведены термомеханические испытания с помощью ДМА 7 (Перкин Элмер) (рис. 3). В расплав ЦЭП вводились различные концентрации солей переходных металлов. Заполимеризованную при одинаковых температурных режимах пластину из ЦЭП исследовали с помощью трехточечной системы на изгиб при помощи ДМА7. В результате динамических испытаний температура стеклования в зависимости от типа иона была различной, а значит, была различной и степень сшивки полимера [8]. На основании этого можно судить об интенсивности реакции полимеризации и активности катализатора. В результате этих экспериментов было выполнено сравнение каталитической активности комплексов, содержащих ионы металлов: $Sn^{4+} > Sn^{2+} > Fe^{3+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Ti^{4+} > Zr^{4+}$. Был сделан вывод, что наиболее активны соединения, содержащие ионы олова и железа, при этом комплексы, содержащие ионы титана, никеля и цинка, являются достаточно каталитически активными и могут применяться в качестве катализаторов, но использование их неконтролируемых концентраций на поверхности металлических частей пропиточной машины, находящихся в контакте со связующим, технологически недопустимо (табл. 3).

Таблица 2

Изменение вязкости преполимера БАДЦи

Время	Вязкость смолы, Па·с	
	Стеклянная емкость	Металлическая емкость (сталь 12Х18Н10Т)
До введения отвердителя	2,2	1,65
Спустя 1 час	2,3	5,17
Спустя 2 часа	2,4	8,35
Спустя 4 часа	2,62	Отвержденное состояние
Спустя 6 часов	2,85	Отвержденное состояние
Спустя 8 часов	3,1	Отвержденное состояние

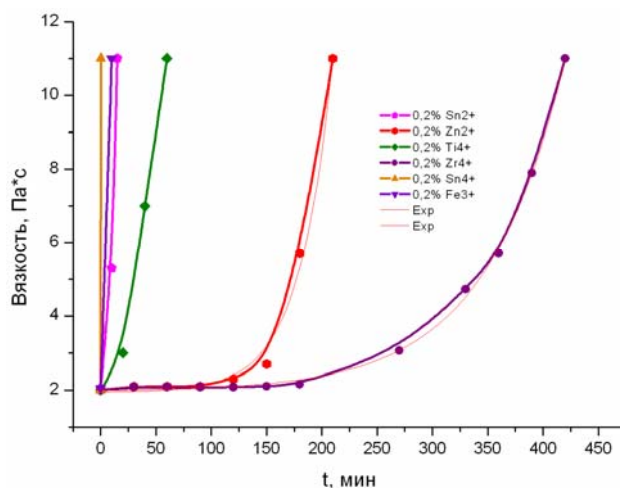


Рис. 2. Изменение времени желатинизации преполимера БАДЦи в зависимости от типа иона металлов переходной группы

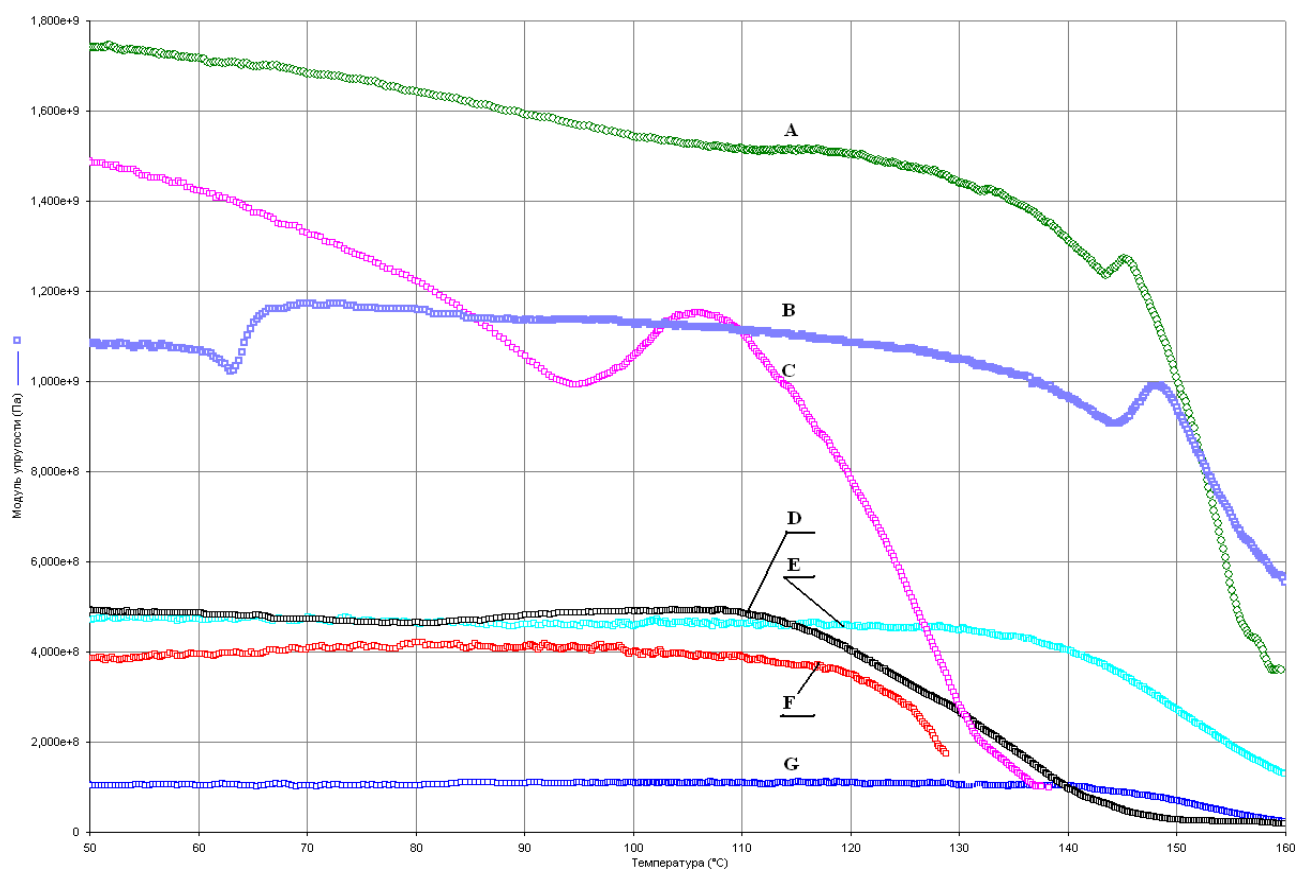


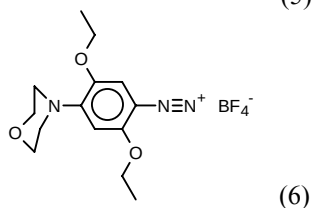
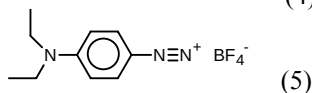
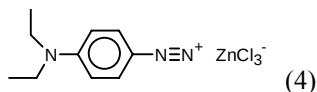
Рис. 3. Исследование отвержденных образцов БАДЦи с помощью различных каталитических органометаллических комплексов на основе ионов металлов переходных групп (А: Sn^{4+} , В: Sn^{2+} , С: Zr^{4+} , D: Zn^{2+} , E: Fe^{3+} , F: Ti^{4+} , G: Ni^{2+})

Таблица 3

Концентрация введенных в расплав ЦЭП солей металлов переходных групп

Тип катиона	Sn^{4+}	Fe^{3+}	Sn^{2+}	Ti^{4+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Zr^{4+}
Концентрация, вес. %	0,05	0,1	0,05	0,2	0,3	0,5	0,5

В качестве нового типа катализатора были предложены соли диазония, содержащие комплексный анион. Были исследованы три типа солей с помощью системы параллельных пластин динамического механического анализа ДМА7: 4-дiazодиэтиланилин трихлорцинкат (формула IV), 4-дiazодиэтиланилин тетрафторборат (формула V), 2,5-дизтокси-4-дiazофенилморфолин тетрафторборат (формула VI):



В расплав преполимера БАДЦи были введены растворы солей диазония в ДМФА с одинаковой концентрацией 1 % вес. от массы расплава. Исходя из реометрической теории, модуль упругости и вязкость будет расти с ростом числа олигомеров и степени сшивки, а значит, на основании увеличения модуля упругости на диаграмме (рис. 4) можно сделать вывод о температуре начала реакции [9]. Следовательно, чем она ниже, тем активнее катализатор.

Исходя из этого следует, что наиболее каталитически активным является соединение 4-дiazодиэтиланилин

трихлорцинкат. Под воздействием температуры соединение разлагается и образует хлорид цинка и другие продукты распада. Хлорид цинка, как уже было сказано выше, сам по себе является каталитически активным веществом для тримеризации цианат-эфиров. Также и фторид бора, образующийся при распаде тетрафторборатов диазония, является катализатором полимеризации. В свою очередь, другие продукты распада комплексной соли диазония могут катализировать полимеризацию и встраиваться в полимерную сетку.

Цианат-эфирные пластики, являясь перспективным материалом, имеют большой потенциал в различных отраслях и, в частности, аэрокосмической отрасли. Органометаллические комплексы, содержащие ионы металлов переходных групп, являются каталитически активными для реакции полимеризации цианат-эфирных мономеров и олигомеров и могут быть использованы в растворах и расплавах в качестве отвердителей. Но применение стальных деталей машины, находящихся в контакте с горячим расплавом связующего, недопустимо по причине его преждевременного и неконтролируемого отверждения. Комплексные соли диазосоединений могут быть использованы в качестве отвердителей цианат-эфиров, возможно, имея способность встраиваться в полимерную сетку. Целесообразно организовать в России производство цианат-эфирных связующих для получения препрегов и углепластиков с использованием углеродных и арамидных наполнителей для изготовления на их основе высокоточных размеростабильных конструкций, в первую очередь для аэрокосмического комплекса.

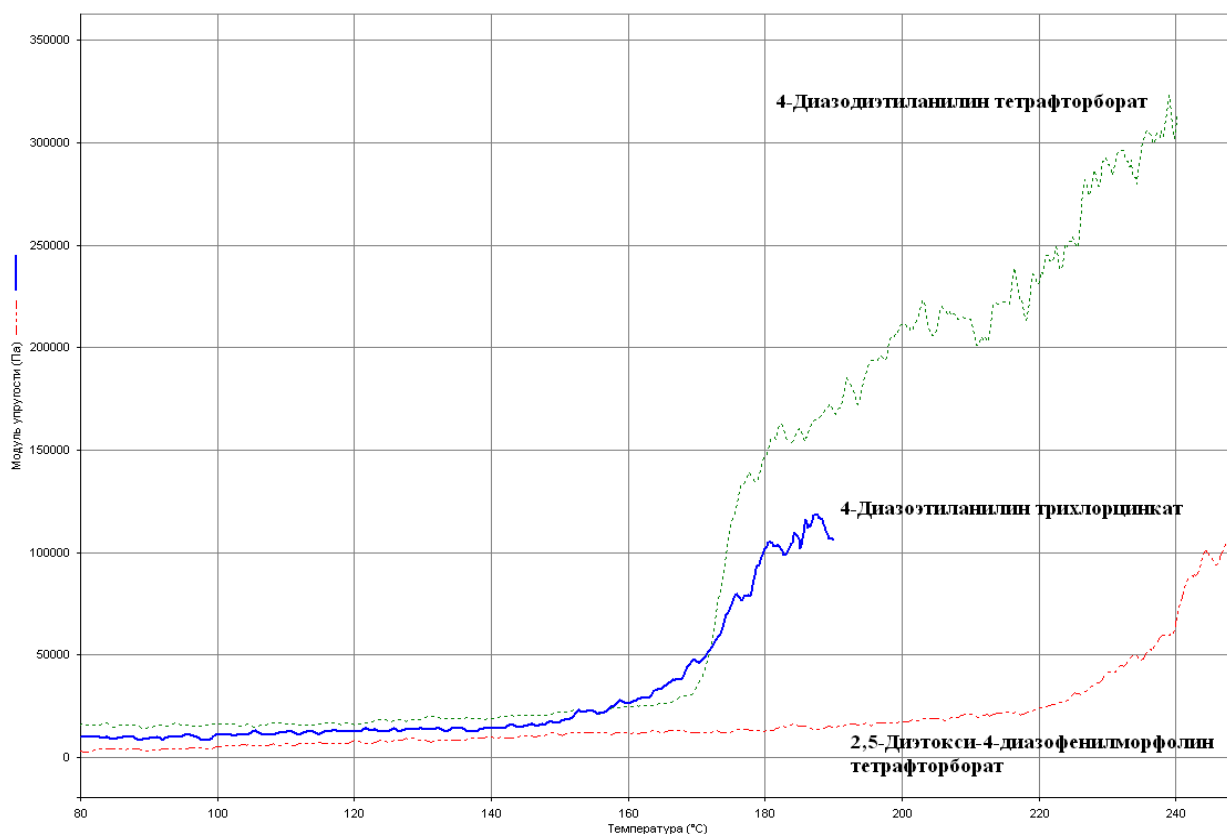


Рис. 4. Термограмма, полученная с помощью ДМА7 (метод параллельных пластин)

Библиографические ссылки

1. Reghunadhan Nair C. P., Mathew D., Ninan K. N. Cyanate Ester Resins, Recent Developments // *Advances in Polymer Science*. 2001. Vol. 155. P. 84–87.
2. Hamerton I. Chemistry and technology of cyanate ester resins // Springer. 1994. Pp. 30–31, 116–117, 241–245.
3. Щербаченко Л. А., Карнаков В. А., Марчук С. Д. Исследование комплексной диэлектрической проницаемости твердых диэлектриков при радиочастотах : метод. рекомендации. Иркутск, 2005. Иркут. гос. ун-т.
4. JEC Composites. Overview of the worldwide composites industry, 2010–2015. Source JEC Composites.
5. EX-1515 Resin System Technical Data Sheet [Электронный ресурс]. URL: www.tencate.com (по состоянию на апрель 2013 г.).
6. Attarwala Shabbir. US Patent. No. 7,537,839 B1 (May 26th 2009).
7. Shimp D. A., Craig W. M. Jr. 34th Int. SAMPE Symp. 34. 1989. Pp. 1336–1346.
8. Pascault P. J., Williams R. J. J. Polym. Sci. 1990. Pp. 28–85. (Polym. Phys.).
9. Cheng Steven Z. D. Handbook of thermal analysis and calorimetry // Elsevier Science. 2002. Vol. 3. Pp. 297.

References

1. Reghunadhan Nair C. P., Mathew D., Ninan K. N., Cyanate Ester Resins, Recent Developments, *Advances in Polymer Science*, 2001, vol. 155, pp. 84–87.
2. Hamerton I. Chemistry and technology of cyanate ester resins, Springer, 1994, pp. 30–31, 116–117, 241–245.
3. Shcherbachenko L. A., Karnakov V. A., Marchuk S. D. *Issledovanie kompleksnoi dijelektricheskoi pronicaemosti tverdykh dielektrikov pri radiochastotakh* (The study of complex permittivity of solid dielectrics at radio frequencies). GOU VPO IGU, Irkutsk, 2005.
4. JEC Composites, Overview of the worldwide composites industry, 2010–2015. Source JEC Composites.
5. EX-1515 Resin System Technical Data Sheet, available at www.tencate.com (accessed april 2013).
6. Attarwala Shabbir, US Patent. No. 7,537,839 B1 (May 26th 2009).
7. Shimp D. A., and Craig W. M. Jr., 34th Int. SAMPE Symp., 34, 1989, pp. 1336–1346.
8. Pascault P. J., Williams R. J., J. Polym. Sci., Polym. Phys, 1990, pp. 28–85.
9. Cheng Steven Z. D., Handbook of thermal analysis and calorimetry. Elsevier Science, 2002, vol. 3, 297 p.

© Аристов В. Ф., Халиманович В. И., Миронович В. В., Ислентьева Т. А., Гуров Д. А., 2013

УДК 004.896(06)

АДАПТИВНЫЙ НАБЛЮДАТЕЛЬ ПРОГНОЗИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ ОХЛАЖДЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВ ПЛАВИЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПЕЧИ

К. Н. Бискуб

Норильский индустриальный институт
Россия, 663310, Норильск, ул. 50 лет Октября, 7. E-mail: apissarev@yandex.ru

Описан алгоритм постоянной адаптации параметров математической модели объекта газоочистки с использованием наблюдающего устройства, который позволяет повысить точность управления объектом. При этом адаптируются исключительно те параметры математической модели, которые позволяют в первую очередь снизить ошибку прогнозирования, учитывая наличие шумов в сигналах входных факторов ММ объекта газоочистки.

Ключевые слова: технологические газы, прогнозирующая система управления, скруббер-охладитель, адаптивное управление.

ADAPTIVE OBSERVER OF PREDICTING SYSTEM OF PROCESS CONTROL FOR COOLING GASES OF MELTING FURNACE

K. N. Biskub

Norilsk industrial institute
7 50 years of October, Norilsk, 663310, Russia. E-mail: apissarev@yandex.ru

The article describes an algorithm that continuously adapt parameters of the mathematical model of the object using a scrubbing observing device that improves the accuracy of object control. In this case only those parameters of the mathematical model are adapted which allow, first of all, to reduce the prediction error, taking into account the noise in the signals of input factors MM gas treatment facility.

Keywords: process gases, the predictive control system, scrubber-cooler, adaptive control.