

УДК 678.84

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s2-15-18

И.Ф. Давыдова¹, Н.С. Кавун¹

ПЛЕНОЧНЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ

Представлены результаты работ по созданию пленочного кремнийорганического связующего и высоко-температурного стеклопластика на его основе. Приводятся механические, диэлектрические и теплофизические свойства этого стеклопластика. Показано, что применение пленочного связующего улучшает технологические и эксплуатационные характеристики материала. Стеклопластики на основе пленочных кремнийорганических связующих рекомендуются для изготовления изделий радиотехнического и конструкционного назначения, работающих при температурах до 350°C.

Ключевые слова: стеклопластики, пленочные эпоксидные и кремнийорганические связующие, механические характеристики, диэлектрические свойства.

The results of works on creation of film organosilicon resin and high-temperature glassplastic on its basis. Mechanical dielectric and thermal-physical properties of this glassplastic are presented. It was shown that application of film resin improves processing and operational characteristics of the material. Glassfibers on the base of film organosilicon resins are recommended for manufacture of articles of radio-engineering and structural application, operating at the temperatures up to 350°C.

Keywords: glassfibers, film epoxy and organosilicon resins, mechanical characteristics, dielectric properties.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

В настоящее время при изготовлении термостойких изделий радиотехнического и конструкционного назначения широкое распространение нашли стеклопластики марок СК-9ФА, СК-9ХК, СК-9-70С на основе кремнийорганических связующих [1].

Основным недостатком этих материалов является наличие в их составе пассивных растворителей, выделение которых в процессе формования приводит к повышенной пористости готового материала (~15%), появлению внутренних напряжений и межслоевых расслоений. В процессе хранения полуфабрикат (препрег) на основе кремнийорганических связующих становится жестким, что затрудняет выкладку изделий сложной конфигурации.

Материалы и методы

Одним из перспективных направлений при изготовлении композиционных материалов является использование пленочных связующих, не содержащих пассивных растворителей [2–6]. Применение связующего в виде пленки позволяет исключить загрязнение окружающей среды и улучшить условия труда благодаря отсутствию жидких компонентов и токсичных растворителей, сократить трудоемкость изготовления изделий за счет исключения операций приготовления связующих, пропитки и сушки стеклоткани. Эта технология обеспечивает выкладку изделия сложной конфигурации, снижает пористость и повышает

прочностные и сдвиговые характеристики готового материала [7–10].

В научно-технической литературе имеются сведения по термореактивным пленочным материалам, которые касаются в основном составов на основе эпоксидных смол, модифицированных эластомерами [9], а также встречаются единичные публикации относительно композиционных материалов эпоксидного, полиэфирного, полиамидного или фенолформальдегидного типов, не содержащих органических растворителей [2, 11–16].

Результаты

Проведены исследования по разработке пленочного связующего на основе кремнийорганических олигомеров, позволяющего получать изделия с рабочей температурой до 350°C. Наилучшие свойства имеют стеклопластики, получаемые на основе пленочного кремнийорганического связующего марки ПК-2а.

Пленку из кремнийорганического связующего ПК-2а требуемой толщины получают поливом из расплава, либо вальцеванием или каландрированием связующего в виде блока размером ~200×200 мм.

Методом прямого прессования изготовлены образцы стеклопластика. При переработке пленочного связующего ПК-2а выделяется <1% летучих продуктов, что значительно снижает вероятность возникновения внутренних напряжений и расслоений в отвержденном материале.

Таблица 1

Сравнительные свойства стеклопластиков

Свойства	Значения свойств стеклопластиков	
	СК-9П	СК-9ФА
Вид связующего	Пленка	Раствор
Жизнеспособность, мес	3	1
Качество препрега	Эластичный	Жесткий
Продолжительность цикла формования стеклопластика, ч	12	8
Водопоглощение при $\phi=98\%$ за 30 сут, %	0,37	0,95
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10^{10} Гц: – в исходном состоянии – после выдержки при $\phi=98\%$ в течение 30 сут	0,011 0,018	0,0162 0,154
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10^{10} Гц: – в исходном состоянии – после выдержки при $\phi=98\%$ в течение 30 сут	4,00 4,07	4,83 5,70
Предел прочности при изгибе, МПа, при температуре, °С: 20 350	470 130	200 97
Предел прочности при растяжении, МПа, при температуре, °С: 20 350	460 370	387 287
Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре, °С: 20 350	210 70	115 48
Пористость, %	<4	8–12

Таблица 2

Механические свойства стеклопластика СК-9П

Свойства	Значения свойств						
	при температуре испытания, °С					после термостарения* по режиму	
	20	300	350	400	450	300°С, 1000 ч	350°С, 500 ч
$\sigma_{в.из}$, МПа	470	140	130	90	90	120	100
$\sigma_{в.}$, МПа	460	370	370	340	330	140	90
$\sigma_{в.сж}$, МПа	210	70	70	40	–	33	30

* Испытания проводили при температуре старения.

Таблица 3

Диэлектрические свойства стеклопластика СК-9П

Свойства	Значения свойств					
	при температуре испытания до термостарения (в исходном состоянии), °С			при 20°С после термостарения по режиму		
	20	300	400	300°С, 500 ч	300°С, 1000 ч	350°С, 500 ч*
При частоте 10^{10} Гц $tg\delta$ ϵ'	0,011 4,00	0,013 3,70	0,011 3,70	0,0089 3,87	0,0096 3,86	0,0096/0,025 4,03/4,80
При частоте 10^6 Гц $tg\delta$ ϵ'	0,068 3,49	– –	– –	0,035 3,55	0,040 3,33	0,028/0,060 3,43/4,44

* В знаменателе – испытания после выдержки при $\phi=98\%$ в течение 30 сут.

Таблица 4

Теплофизические свойства стеклопластика СК-9П

Свойства	Значения свойств при температуре, °С							
	-60	0	25	100	200	300	350	400
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,35	0,36	0,37	0,39	0,41	0,43	0,44	0,45
Коэффициент температуропроводности, м ² /ч	2,8	2,6	2,4	2,2	1,9	2,0	2,1	2,3
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)	0,75	0,85	0,95	1,10	1,30	1,30	1,25	1,2
Температурный коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	5,7–6,6 (-60÷+20°C) 6,8–6,6 (20–120°C) 6,2–5,4 (120–220°C) 5,0–3,8 (220–300°C) 2,2 (300–320°C) 0,6 (320–340°C) -1,8÷-4,6 (340–400°C)							

Сравнительные свойства стеклопластиков марок СК-9П и СК-9ФА приведены в табл. 1.

Видно, что у полученного стеклопластика СК-9П пониженная пористость материала – до 4% (вместо 8–12% – для стеклопластика СК-9ФА), повышенная влагостойкость и стабильность диэлектрических характеристик во влажной среде. Стеклопластик СК-9П имеет следующие значения характеристик:

Плотность, кг/м ³	1850–1950
Водопоглощение, %, за сут	
1	0,085
30	0,37
Влагопоглощение, %, за сут	
1	0,057
30	0,19.

Данные табл. 1 являются наглядной иллюстрацией преимуществ стеклопластиков на основе пленочных связующих, особенно в части пористости материала и жизнеспособности эластичного препрега. Использование пленочного связующего позволило увеличить жизнеспособность препрега с 1 до 3 мес.

Проведены исследования механических свойств стеклопластика СК-9П при комнатной и повышенной температурах, а также после термостарения в течение 1000 и 500 ч (табл. 2).

Стеклопластик на основе пленочного кремнийорганического связующего ПК-2а сохраняет

высокие прочностные характеристики до температуры 350°C и может длительно работать при этой температуре.

В табл. 3 представлены диэлектрическая проницаемость (ϵ') и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) стеклопластика СК-9П.

Стеклопластик СК-9П имеет хорошие диэлектрические характеристики и может быть использован для изделий радиотехнического назначения.

В табл. 4 приведены теплофизические характеристики стеклопластика СТ-9П при различных температурах.

Стеклопластик СК-9П является грибостойким, может применяться в контакте с анодированными алюминиевыми сплавами, титановыми сплавами, коррозионностойкими сталями. Стеклопластик подвергается всем видам механической обработки.

Обсуждение и заключения

Таким образом, стеклопластик СК-9П на основе пленочного кремнийорганического связующего имеет ряд технологических и эксплуатационных преимуществ по сравнению с материалами аналогичного назначения и рекомендуется для изготовления изделий конструкционного и радиотехнического назначения, работающих при температурах от -60 до +350°C, в том числе при 300°C, 1000 ч и 350°C, 500 ч, а также при температуре 450°C в течение 0,5 ч.

ЛИТЕРАТУРА

1. Давыдова И.Ф., Кавун Н.С. Стеклопластики – многофункциональные композиционные материалы //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 253–260.
2. Ткачук А.И., Гребнева Т.А., Чурсова Л.В., Панина Н.Н. Термопластичные связующие. Настоящее и будущее //Труды ВИАМ. 2013. №11. Ст. 07 (viam-works.ru).
3. Давыдова И.Ф., Кавун Н.С. Стеклопластики в конструкциях авиационной и ракетной техники //Стекло и керамика. 2012. №4. С. 1–7.
4. Власенко Ф.С., Раскутин А.Е. Применение полимерных композиционных материалов в строительных конструкциях //Труды ВИАМ. 2013. №8. Ст. 03 (viam-works.ru).
5. Душин М.И., Хрульков А.В., Раскутин А.Е. К вопросу удаления излишков связующего при автоклавном формовании изделий из полимерных композиционных материалов //Труды ВИАМ. 2013. №1. Ст. 03 (viam-works.ru).
6. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. III. Значимые факторы старения //Деформация и разрушение материалов. 2011. №1. С. 34–40.
7. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Ко-

- ган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 38–42.
8. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада //Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 3–9.
 9. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Ким М.А., Бабин А.Н. Расплавные связующие для перспективных методов изготовления ПКМ нового поколения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 260–265.
 10. Долматовский М.Г., Соколов И.И. Особенности разрушения сотовых панелей со сферопластиками /В сб. Авиационные материалы и технологии. 2008. №4. С. 19–24.
 11. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
 12. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
 13. Yoganathan R.B., Mammucari R., Foster N.R. Dense Gas Processing of Polymers //Polymer Reviews. 2011. V. 50. №2. P. 144–177.
 14. Sunil Jose T., Anoop Anand K., Joseph Rani. On the Mechanical Properties of EPDM/CIIR Blends Cured with Reactive Phenolic Resin //International Journal of Polymeric Materials. 2010. V. 59. №7. P. 488–497.
 15. Patel Hasmukh S., Patel Bhavdeep K., Morekar Manish M. et. al. Characterization and Glass Reinforcement of Urea-Formaldehyde-Phenol Resins //International Journal of Polymeric Materials. 2009. V. 58. №11. P. 604–611.
 16. Bing Li, Qingfeng Wu, Nanqiao Zhou, Baoshan Shi. Batch Foam Processing of Polypropylene/Polydimethylsiloxane Blends //International Journal of Polymeric Materials. 2010. V. 60. №1. P. 51–61.