

УДК 678.84

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s2-19-23

М.И. Вавилова<sup>1</sup>, Н.С. Кавун<sup>1</sup>**СТЕКЛОПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ ЦИАНЭФИРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ**

*Представлены результаты экспериментальных исследований свойств стеклопластиков на основе эпоксидных и новых типов терморезактивных цианэфирных связующих. Изучено влияние повышенной температуры и влажности на прочностные характеристики стеклопластиков, а также показана кинетика влагонасыщения.*

**Ключевые слова:** полимерные композиционные материалы, стеклопластики, эпоксидные связующие, цианэфирные связующие, теплостойкость, механическая прочность, термовлажностное воздействие.

*The results of experimental investigations of properties of glassfibers on the base of epoxy and new types of thermosetting cyan-ester resins are presented.*

*The influence of higher temperature and moisture on strength characteristics of glassfibers was studied. Kinetics of moisture saturation was also shown.*

**Keywords:** polymer composite materials, glassfibers, epoxy resins, cyan-ester resins, thermal resistance, mechanical strength, thermal-moister effect.

<sup>1</sup>Федеральное 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**

Производство полимерных композиционных материалов (ПКМ) в настоящее время является одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений в авиакосмической промышленности и имеет тенденцию к расширению ассортимента новых материалов со специальными свойствами. Наиболее перспективными материалами в плане сочетания высокой механической прочности, тепло- и химической стойкости, а также стабильности диэлектрических характеристик являются ПКМ на основе стеклянных наполнителей.

Для производства стеклопластиков в зависимости от типа конструкций и области их применения в качестве армирующего компонента применяются стеклянные наполнители различной структуры и химического состава стекла [1, 2]. Стеклянные волокна алюмоборосиликатного (типа Е) и магнийалюмосиликатного (типа ВМП) составов являются наиболее распространенными материалами для получения конструкционных стеклопластиков. Волокна типа ВМП обладают высокой прочностью при растяжении 4500–5000 МПа, что в 1,5 раза выше прочности волокна марки Е (3500 МПа), модуль упругости волокна ВМП (95000 МПа) также больше, чем у волокна Е (70000 МПа). Стеклянное волокно ВМП имеет и меньшее значение диэлектрической проницаемости  $\epsilon=5,8$ , вместо  $\epsilon=6,2$  у стекла Е, что позволяет улучшить тактико-технические характеристики изделий радиотехнического назначения [3, 4].

Стеклопластики на основе тканых материалов и эпоксидных смол применяются при изгото-

влении ответственных деталей и конструкций авиационной техники благодаря своим высоким физико-механическим свойствам, коррозионной стойкости, антимагнитным свойствам, удовлетворительным радиотехническим характеристикам. Такие материалы применяют при производстве заливов, створок люков, элементов механизации крыла, хвостового оперения в самолетах и в конструкциях лопастей вертолетов [5, 6].

Несмотря на ряд преимуществ полимерные матрицы на основе эпоксидных смол имеют деформационную теплостойкость, не превышающую 150–170°C, а увеличение температуры стеклования путем модификации связующих приводит к ухудшению физико-механических характеристик отвержденного полимера. В связи с этим актуальной задачей является применение в составе ПКМ новых перспективных типов терморезактивных связующих, обладающих в отвержденном состоянии теплостойкостью >220°C, высокими деформационно-прочностными свойствами с возможностью применения современных технологических приемов и методов переработки.

В настоящее время в ВИАМ проводятся работы по созданию новых цианэфирных связующих на основе различных арилдицианатов, которые значительно превосходят по комплексу реологических, технологических характеристик класс эпоксидных связующих и наиболее перспективны для применения в ПКМ на основе стеклянных наполнителей с повышенной температурой эксплуатации (до 180–200°C),

улучшенной водостойкостью и радиотехническими характеристиками [7, 8].

### Результаты

Исследованы стеклопластики на основе цианэфирных связующих и стеклянных наполнителей различной структуры и химического состава с целью определения уровня физико-механических, диэлектрических свойств полученных образцов ПКМ и сопоставления результатов проведенных испытаний.

Известно, что особенности процессов отверждения термореактивных связующих в присутствии химических волокон определяются химической природой и структурой армирующих наполнителей, а следовательно, и степенью их активности по отношению к компонентам связующих [9]. С помощью методов термического анализа – дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термомеханического анализа (ТМА) – изучена совместимость выбранных для исследований стеклянных наполнителей с цианэфирными связующими, определена температура начала активной реакции, температура стеклования и тепловые эффекты при отверждении препрега на основе стеклоткани, предварительно пропитанной связующим. Полученные результаты позволили определить температурные режимы пропитки тканых стеклянных наполнителей, при использовании которых изготовлены экспериментальные образцы препрегов с содержанием связующего 32% (по массе), а также смоделировать ступенчатый температурно-временной режим отверждения образцов стеклопластиков, в котором полностью реализуется термореактивная природа полимерной матрицы [10, 11].

Исследован комплекс физико-механических свойств (плотность, разрушающие напряжения при сжатии и изгибе) стеклопластиков, изготовленных методом вакуумного формования.

Плотность стеклопластиков определяли по ГОСТ 15139 методом обмера и взвешивания образцов, предназначенных для испытаний при изгибе. Разрушающие напряжения при сжатии и изгибе стеклопластиков определяли по ГОСТ 4651 и ГОСТ 4648 соответственно, на образцах прямоугольной формы толщиной  $2 \pm 0,1$  мм. Количество образцов для испытаний – не менее 5.

В табл. 1 представлены данные по прочности при сжатии и изгибе стеклопластиков на основе термостойкого эпоксидного и цианэфирного связующих и стеклоткани марки Т-10 сатиновой структуры на основе алюмоборосиликатного волокна.

Полученные в ходе исследований результаты подтвердили, что использование в качестве полимерной матрицы цианэфирного связующего в составе стеклопластика позволило увеличить прочностные характеристики, а именно: разру-

шающее напряжение при сжатии – на 60%, при изгибе – на 30%.

В настоящее время широкое применение в ответственных конструкциях и изделиях авиационной техники находят стеклопластики на основе армирующих наполнителей однонаправленной (кордной) структуры [12]. В связи с этим целесообразно проведение исследований стеклопластиков на основе цианэфирных связующих и стеклоткани из нитей магнийалюмосиликатного стекла марки Т-60(ВМП).

В табл. 2 приведены результаты исследований физико-механических свойств стеклопластиков на основе стеклоткани Т-60(ВМП) и цианэфирного связующего. В качестве образца для сравнения использован стеклопластик на основе термостойкого эпоксидного связующего и стеклоткани, аналогичной по структуре и составу стекловолокну.

Анализ результатов проведенных исследований стеклопластиков на основе армирующих наполнителей однонаправленной структуры свидетельствует о том, что применение цианэфирного связующего позволяет повысить механическую прочность – разрушающее напряжение при сжатии – на 70%, разрушающее напряжение при изгибе – на 60%.

С целью набора статистических данных и обобщения полученных результатов исследований определены физико-механические свойства стеклопластиков на основе эпоксидного и цианэфирного связующих в исходном состоянии и после термовлажностного воздействия ( $\phi=85\%$ ,  $T=60^\circ\text{C}$ ) в течение 6 мес. Влияние повышенной температуры и влажности на свойства стеклопластиков определяли по падению механической прочности при изгибе и по влагонасыщению [13, 14]. Результаты испытаний представлены на рис. 1 и 2.

Результаты исследований по влиянию термовлажностного воздействия на образцы стеклопластика показали не только повышение прочностных характеристик при изгибе на 10–13%, но и меньшее падение механической прочности после выдержки в течение 6 мес в условиях повышенной температуры и влажности [15]. Падение разрушающего напряжения при изгибе образцов стеклопластика на основе цианэфирного связующего составило 19%, на эпоксидном связующем: 27%.

Анализ результатов исследований показал, что использование в качестве матрицы цианэфирных связующих, отверждение которых протекает без выделения каких-либо низкомолекулярных продуктов реакции, позволяет получать монолитную матрицу и ПКМ на ее основе, реализовать высокий уровень эксплуатационных характеристик (механическая прочность и водостойкость), а также повысить температуру эксплуатации стеклопластиков до 180–200°C.

Преимуществом цианэфирных связующих перед эпоксидными также являются улучшенные

Таблица 1

Свойства стеклотекстолитов на основе ткани Т-10

Свойства	Температура испытаний, °С	Значения свойств стеклопластика на основе	
		эпоксидного связующего	цианэфирного связующего
Разрушающее напряжение, МПа: – при сжатии – при изгибе	20	540	865
	180	370	668
	20	820	1060
	180	570	845

Таблица 2

Свойства стеклотекстолитов на основе ткани Т-60(ВМП)

Наименование свойств	Температура испытаний, °С	Значения свойств стеклопластика на основе	
		эпоксидного связующего	цианэфирного связующего
Разрушающее напряжение, МПа: – при сжатии – при изгибе	20	570	995
	180	440	823
	20	1070	1755
	180	680	1380

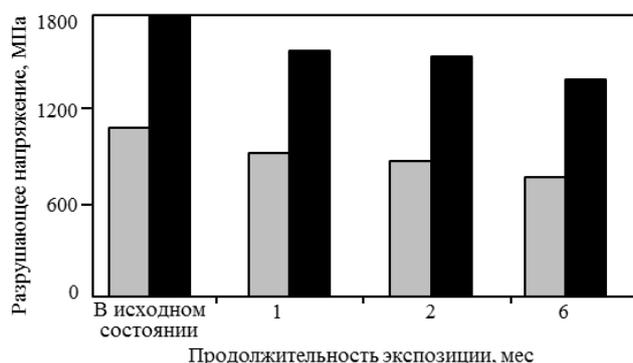


Рис. 1. Изменение разрушающего напряжения при изгибе образцов стеклопластика на основе эпоксидного (■) и цианэфирного связующих (■)

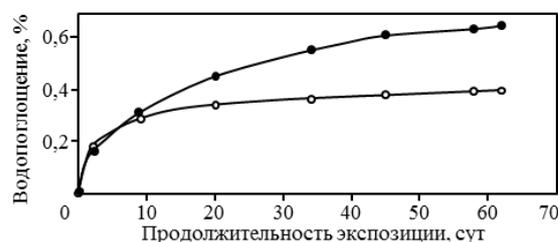


Рис. 2. Кинетика влагопоглощения стеклопластиков на основе эпоксидного (●) и цианэфирного связующих (○) при тепловлажностных испытаниях

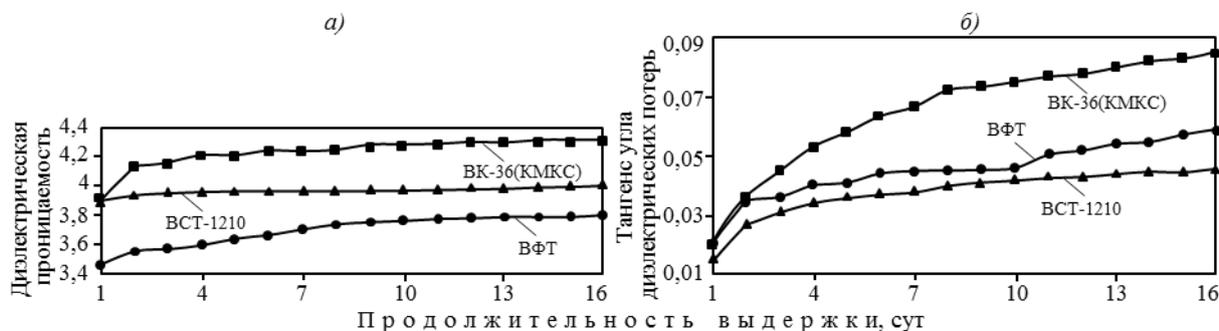


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) от продолжительности выдержки образцов при влажности 98%

радиофизические характеристики. За рубежом стеклопластики на основе цианэфирных связующих широко применяются для изготовления крупногабаритных носовых антенных обтекателей и различных радиотехнических конструкций пассажирских (Boeing) и боевых самолетов (F15, F18).

В процессе эксплуатации радиопрозрачные антенные обтекатели подвергаются воздействию различных факторов, которые могут привести к изменению электрических свойств материалов. Наиболее сильное влияние на изменение радиофизических характеристик оказывает воздействие температуры и влажности. Поэтому к материалам антенных обтекателей предъявляются повышенные требования по сохранению свойств в различных условиях. На рис. 3 представлены изменения радиофизических свойств стеклопластика на цианэфирном связующем ВС-1210 при выдержке во влажных условиях в сравнении со стеклопластиковыми на основе фенольного (ВФТ) и эпоксидного связующих (клеевые препреги КМКС), используемых для изготовления носовых радиопрозрачных обтекателей самолетов. В качестве наполнителя во всех случаях использовалась стеклянная ткань Т-15П-76.

Из представленных радиотехнических материалов стеклопластики на основе цианэфирного связующего имеют наибольшую стабильность диэлектрических свойств при выдержке во влажных условиях в течение 15 сут.

#### Обсуждение и заключения

Полученные в ходе исследований результаты свидетельствуют о том, что использование цианэфирных связующих позволит создать композиционные материалы, обладающие высокими прочностными характеристиками, а также высокой стабильностью механических и диэлектрических свойств в различных условиях эксплуатации, в том числе при воздействии повышенных температур и влажности [16–20]. Стеклопластики на основе цианэфирных связующих могут перерабатываться в изделия с помощью современных технологических процессов, таких как пропитка под давлением (RTM), автоклавное и вакуумное формование, что позволяет рекомендовать их для применения в качестве деталей конструкционного и радиотехнического назначения перспективных образцов военной и гражданской авиационно-космической, ракетной и других видов техники.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Демонис И.М., Петрова А.П. Материалы ВИАМ в космической технике // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. №6. С. 2–9.
2. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада // Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 3–9.
3. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. №3–4. С. 24–42.
4. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. М.: «НОТ». 2008. 820 с.
5. Гутников С.И., Лазорьяк Б.И., Селезнев А.Н. Стекловолоконные волокна: Учеб. пособие. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. 2010. 53 с.
6. Мелехина М.И., Кавун Н.С., Ракитина В.П. Влияние химического состава и структуры стеклянных наполнителей на свойства эпоксидных стеклопластиков // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №10. С. 44–47.
7. Власенко Ф.С., Раскутин А.Е. Применение полимерных композиционных материалов в строительных конструкциях // Труды ВИАМ. 2013. №8. Ст. 03 (viam-works.ru).
8. 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).
9. Давыдова И.Ф., Кавун Н.С. Стеклопластики – многофункциональные композиционные материалы // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 253–260.
10. Кондратенко А.Н., Голубкова Т.А. Полимерные композиционные материалы в изделиях зарубежной ракетно-космической техники (обзор) // Конструкции из композиционных материалов. 2009. №2. С. 24–34.
11. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ // Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 38–42.
12. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р. Выбор технологических параметров автоклавного формования деталей из полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2011. №3. С. 20–26.
13. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. Долгопрудный: «Интеллект». 2010. 352 с.
14. Дмитриев О.С., Кириллов В.Н., Кавун Н.С., Дмитриев О.А. Расчет и анализ оптимальных режимов отверждения изделий из стеклопластиков в зависимости от их толщины // Пластические массы. 2011. №10. С. 21–27.
15. Физико-химические основы технологии композиционных материалов. Учеб. пособие. М.: МИСиС. 2011. 163 с.

- 
16. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: «Профессия». 2008. 560 с.
  17. Каблов Е.Н., Деев И.С., Ефимов В.А. и др. Влияние атмосферных факторов и механических напряжений на микроструктурные особенности разрушения полимерных композиционных материалов /В сб. докладов VII науч. конф. «Гидросалон–2008». М.: ЦАГИ. 2008. С. 279–286.
  18. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Шведкова А.К., Николаев Е.В. Исследование влияния климатических факторов и механического нагружения на структуру и механические свойства ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 41–45.
  19. Кириллов В.В., Кавун Н.С., Деев И.С. и др. Исследование влияния тепловлажностного воздействия на свойства эпоксидных стеклотекстолитов //Пластические массы. 2008. №9. С. 14–17.
  20. Зорин В.А. Опыт применения композиционных материалов в изделиях авиационной и ракетно-космической техники //Конструкции из композиционных материалов. 2011. №4. С. 44–58.