

УДК 678.84

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

М.И. Вавилова¹, Н.С. Кавун¹**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.

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

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 терморезактивных 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 терморезактивная 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

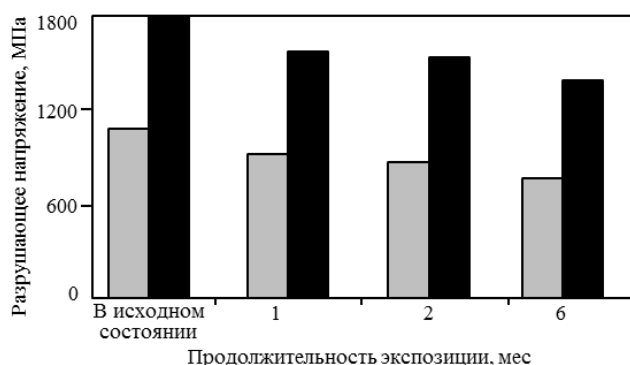


Рис. 1. Изменение разрушающего напряжения при изгибе образцов стеклопластика на основе эпоксидного (■) и цианэфирного связующих (■)

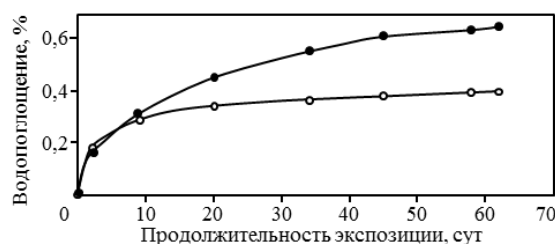


Рис. 2. Кинетика влагопоглощения стеклопластиков на основе эпоксидного (●) и цианэфирного связующих (○) при тепловлажностных испытаниях

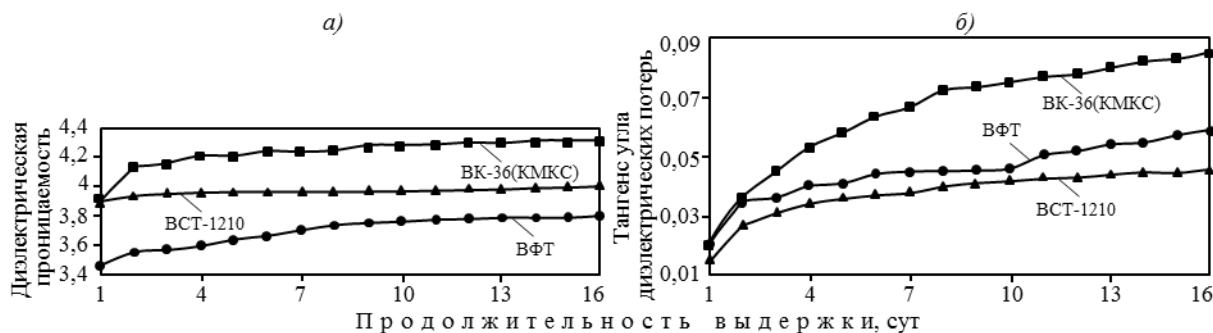


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) от продолжительности выдержки образцов при влажности 98%

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.