

УДК 678.06

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СВЯЗУЮЩИХ С ДОБАВКАМИ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ СТЕКЛОТЕКСТОЛИТА РАДИОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

(получена редакцией 15.11.2014, принята в печать -25.02.2015)

А.И.Саматадзе, В.А.Никифоров, И.В.Парахин

ФГУП ВИАМ ГНЦ РФ

Установлена возможность создания стеклотекстолитов на основе малотоксичных низковязких кремнийорганических связующих. Изучено влияние типа олигомера, мономеров, катализаторов и стабилизирующих добавок на вязкость, жизнеспособность исходных композиций и выход нерастворимой части, качество, термостабильность, зольность отвержденных композиций. По комплексу технологических и механических свойств, установлен оптимальный состав олигомер-мономерной композиции.

Ключевые слова: стеклопластик, связующее, кремнийорганика, термостабильность, вязкость

A STUDY OF PROPERTIES OF ORGANOSILICON BINDERS WITH ADDITIVES AS A BASE FOR THE DEVELOPMENT OF GFRPS FOR RADIO-ENGINEERING APPLICATIONS

A.I.Samatadze, V.A.Nikiforov, I.V.Parahin

All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, Moscow

A possibility of creating a glass fiber reinforced plastics with low toxic and low viscosity organosilicon binders. The influence of oligomer type, monomers, catalytic systems and stabilizing additives on viscosity, live time, quality, thermostability, ash curing compositions is shown. An optimal of oligomer-monomer composition is suggested.

Keywords: glass fiber, binder, silicon organic, thermostability, viscosity

1. Введение

В последние годы для ряда деталей радиотехнического назначения возникла необходимость в термостойких термостабильных стеклопластиках с низкой пористостью и сохранением хороших диэлектрических и прочностных свойств в условиях длительного воздействия температур порядка 300 °С, для чего нужны низковязкие связующие, не содержащие в своем составе пассивных растворителей. Наибольшую термостойкость, термостабильность и хорошие диэлектрические свойства имеют полиметил-, метилфенил-, фенилсилоксаны лестничного и пространственноразветвленного строения [1, 2].

Исходным сырьем для получения этих полимеров являются выпускаемые промышленностью твердые олигомеры (смолы марок К-4, К-9 и др.) с температурой размягчения 70–100 °С и высокой вязкостью расплава, которые могут быть использованы для переработки методом пропитки под давлением. Связующие типа К-9А, К-9ФА, К-10С на основе этих олигомеров содержат в своем составе пассивный растворитель (спирт, ацетон, бутилацетат), что обеспечивает требуемую низкую вязкость связующих, но затрудняет процесс получения стеклотекстолитов марок СК-9ФА, СК-9А, СК-10С и других с пористостью менее 15%.

Существующие жидкие кремнийорганические связующие КАН-9, КАН-81 на основе модифицированных НАК смол К-9 и К-81 и стеклотекстолиты марок СКАН-9 и СКАН-81 обладают малой пористостью и необходимой теплостойкостью.

В настоящей работе проведено исследование конкретной возможности получения жидких нетоксичных кремнийорганических систем при сохранении положительных качеств связующих типа КАН.

Целью данной работы было установление возможности создания стеклотекстолитов на основе малотоксичных низковязких кремнийорганических связующих. В работе ставятся задачи:

- исследование возможности создания связующих для переработки методом пропитки под давлением на основе полисилоксанов пространственно-разветвленного строения и органических и кремнийорганических мономеров;

- исследование возможности создания связующих для переработки методом пропитки под давлением на основе полисилоксанов пространственно-разветвленного строения и олигомеров (система олигомер/олигомер).

2. Эксперименты и обсуждение результатов

В настоящее время известен ряд работ [3-7] по модификации непредельных (винил-, аллил-, метакрилсожержащих) кремнийорганических соединений органическими ненасыщенными мономерами (стиролом, винилацетатом, акрилонитрилом - НАК, метилметакрилатом). Процесс отверждения таких систем происходит по радикальному механизму за счет раскрытия двойных связей с образованием блоксополимеров. Также возможна модификация гидрид-содержащих кремнийорганических смол теми же мономерами, процесс отверждения которых идет по реакции полиприсоединения. Были отдельные попытки проводить модификацию предельных кремнийорганических соединений пространственно-разветвленной структуры, не содержащих связей Si-H, ненасыщенными соединениями [8-10].

Существует возможность модификации олигомеров такого типа ненасыщенными соединениями. Связующее КАН-9 на основе олигомера К-9 и НАК относится к этому типу модифицированных связующих. В развитие этого направления для модификации олигомеров К-4, К-9, К-81, К-1 опробованы следующие низковязкие ненасыщенные соединения:

- дивинилбензол (ДВБ);
- диаллилизифталат (ДАИФ);
- триаллилизотиоцианурат (ТАИЦ),

которые отверждаются с малыми усадками. Основные свойства их приведены в Таблице 1. При гомополимеризации ДАИФ, ТАИЦ образуют монолитные прочные полимеры с хорошими диэлектрическими свойствами, и относительно высокой термостойкостью.

Процесс полимеризации указанных соединений по двойным связям мономеров происходит под воздействием пероксидов, температуры или γ -излучения. В качестве инициаторов были использованы пероксиды: дибензоилпероксид (ПБ), дикумилпероксид (ПДК), третбутилпербензоата (ТБПБ) и их смесей.

Было показано, что введение в состав полисилоксановых смол, модифицированных НАК, Р, N – содержащих добавок смеси трех- и четырех- членных циклов ведет к структурным изменениям отвержденных

Таблица 1

Физические характеристики мономеров

№	Мономер	n_d	d	$t_{\text{кип}}$	η , Па·с, $t = 28^\circ\text{C}$	ПДК, мг/м ³
1	НАК	1,3911	0,802 – 0,807	74	10,15	0,5
2	ДВБ	1,5583	0,927	81 - 116	20,3	-
3	ДАИФ	1,5243	1,125 – 1,127	146	11,15	3
4	ТАИЦ	1,5049	1,152	162	90,2	-

Таблица 2

Физические характеристики кремнийорганических олигомеров

№	Марка смолы	% летучих	R_n	SiO ₂	Время гелеобразования, мин, до 200 °С	Температура размягчения, °С
1	К-4	3,2	6,65	85,5	6	74
2	К-9	2,28	6,3	54,7	60	76
3	К-81	0,1	-	49,8	450	78
4	К-10	1,31	6,25	45	450	80
5	2МФ	1,5	-	64,16	120	68

систем и к повышению их термостабильности. Это связано с дополнительной сшивкой цепей, происходящей при раскрытии фосфазеновых циклов под воздействием температур более 200 °С.

Поэтому целесообразно было проверить для повышения термостабильности систем в составе композиций фосфорнитриланилин (ФНА), фосфорнитриламиноэтокси (ФНАМЭ) и фосфорнитрилхлорэтоксифосфазены (ФНХЭ) в количестве 1-3%.

В качестве критериев оценки исходных свойств композиций рассматривали вязкость, скорость желатинизации, выход нерастворимой части и степень монолитности отвержденных систем, термогравиметрические потери при 300 °С, зольность. Для выявления общих статистических закономерностей изменения свойств исследуемых систем, близких по механизму отверждения использованы подходы дисперсионного анализа.

Исследовалось влияние на вышеперечисленные характеристики кремнийорганических олигомер-мономерных систем пяти переменных факторов:

- тип мономера - ДВБ, ДАИФ, ТАИЦ, НАК (см. Табл.1);
- тип кремнийорганического олигомера - К-4, К-9, К-81, К-10 (см. Табл.2);
- соотношение компонентов;
- тип и количество катализатора – ПБ (1–5 об.%), ПБ+ПДК (1–5 об.%), ПБ+ТБПБ (1 об.%), ПБ+ТБПБ (2 об.%);
- тип и количество стабилизирующих добавок – ФНА (1 об.%), ФНХЭ (3–5 об.%), ФНХЭ (1–5 об.%), ФНАМЭ (1–5 об.%).

Результаты всех экспериментов при исследовании вязкости и жизнеспособности неотвержденных систем, качество и выход нерастворимой части отвержденных систем, их весовые потери при 300 °С за 24 часа, 200 часов, зольность, приведены в Таблице 3.

Наибольшее влияние на вязкость полученных композиций оказывает природа и свойства мономера. Минимальная вязкость получена у композиции, содержащей НАК, который при введении 15 и более % легко растворяет все олигомеры и добавки при комнатной температуре, что связано с его низкой вязкостью и электрофильностью. Затем, вязкость композиции при переходе к ДВБ и ДАИФ возрастает. Максимальная вязкость получена для композиций с ТАИЦ.

Вторым по значению фактором, влияющим на вязкость композиций, является соотношение компонентов. Как и следовало ожидать, чем больше мономера в составе композиции, тем ниже вязкость. Тип стабилизатора оказывает влияние на вязкость композиций. Максимальная вязкость у композиций, содержащих ФНАМЭ. Минимальная вязкость у композиций, содержащих 3 об.% жидкого ФНХЭ.

Определяющую роль в нарастании вязкости и скорости гелеобразования также играет фактор мономера.

Медленнее всех изменяются вязкостные характеристики композиций на основе ДАИФ. Это связано с меньшей активностью аллильных радикалов по сравнению с винильными.

Процесс гомополимеризации мономеров, содержащих 2 и более насыщенные связи протекает в две стадии:

1 стадия. Происходит образование линейного форполимера за счет раскрытия одной двойной связи. Скорость процесса гелеобразования будет зависеть от растворителя, температуры и скорости нагрева.

2 стадия – сшивка и образование сетчатой структуры.

Таблица 3

Экспериментальные результаты

№ композиции	$\dot{\eta}$, Па·с, $t = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$	Выход нерастворимых, %	Потери веса, % при 300 °С		Внешний вид отвержденных композиций
			24 часа	200 часов	
1	18,4	96,0	9,81	17,3	Непрозрачный, пор нет, усадочные трещины. гомогенная
2	48,3	96,6	21,3 6	27,6	-
3	50,0	97,4	32,5	38,2	Непрозрачный, пор нет, без трещин
4	0,28	99,0	8,37	23,01	Непрозрачный, поры, усадочные трещины, гомогенная
5	22,9	94,4	11,7	26,8	Непрозрачный, пор нет, усадочные трещины, гетерогенная
6	570,4	91,9	18,2 3	26,3	Полупрозрачный, пор нет, усадочные трещины, гомогенная
7	31,1	93,3	40,6	53,6	Полупрозрачный, пор нет, усадочные трещины
8	0,47	98,8	7,14	17,92	Непрозрачный, поры, усадочные трещины, гомогенная
9	1,0	84,2	23,3 9	42,7	Пор нет, усадочные трещины, гетерогенная
10	5,1	87,6	37,4 4	48,6	Прозрачный, пор нет, усадочные трещины, гомогенная
11	823,6	92,5	21,2 3	25,5	Прозрачный, пор нет, усадочные трещины, гомогенная
12	1,7	96,8	6,78	15,1	Непрозрачный, поры, усадочные трещины, гомогенная
13	0,76	80,8	23,3 9	42,35	Пор нет, монолитный, двухфазный
14	23,0	20,6	28,8 5	46,4	Полупрозрачный, монолитный, трещин нет, гомогенный
15	483,0	75,2	39,5	34,5	Прозрачный, пор нет, усадочные трещины, гомогенная
16	3,67	75,9	7,97	19,1	Непрозрачный, поры, усадочные трещины, гомогенная

Введение добавок и увеличение их качества с 1 об.% до 3 об.% (для ФНХЭ) ускоряет процесс гелеобразования при нагреве.

При сравнении влияния типа фосфазенов установлено, что композиции с ФНАМЭ имеют наименьшую жизнеспособность. Это связано с влиянием типа аминов, ускоряющих радикальную полимеризацию и отверждение кремнийорганического олигомера (КО).

Заметить разницу в скорости гелеобразования в зависимости от состава инициаторов установить не удалось, поскольку в состав всех композиций входит низкотемпературный дибензоилпероксид (ПБ, $t_{\text{разл}}^{1/2} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) в количестве 0,5 – 1,0 об.%.

В рассматриваемых промежутках времени прогрева (6–8 часов при 70 – 100 °С), когда происходит гелеобразование композиций, КО находится в расплавленном состоянии и служит растворителем для отверждающегося мономера, возможно взаимодействие радикала полимера с КО.

Отвержденные композиции оценивались визуально. При этом учитывалась монолитность отвержденной композиции, наличие пор, раковин, усадочных трещин, состояние поверхности отливок, легкость испарения.

ДВБ со всеми олигомерами образует непрозрачные монолитные гетерогенные системы. Особенно хорошо наличие двух фаз разных по цвету прослеживалось в случае олигомеров К-81 и К-10 при соотношениях олигомер/мономер: 60/40 и 50/50.

ДАИФ и ТАИЦ со всеми олигомерами образуют приблизительно одинаковые отвержденные системы с отдельными радиальными трещинами, непрозрачные с олигомером К-4, полупрозрачные с олигомером К-9 и прозрачные с К-81 и К-10, т.е. с увеличением в составе олигомеров Ph – радикалов однородность композиций, прозрачность (совместимость) возрастают.

НАК со всеми олигомерами образуют гомогенные системы, темно-коричневого цвета или черного, с большим количеством усадочных трещин и раковин, что может быть вызвано слишком жестким режимом отверждения композиций.

Природа олигомера также влияет на качество отвержденных олигомеров. Менее ломкие отливки с меньшим числом дефектов по сравнению с другими, полученными на олигомере К-9. Это связано, очевидно, с меньшей, по сравнению с К-4 усадкой самого олигомера К-9 и большей прочностью Me, Ph – содержащих олигомеров по сравнению с чистой Me и Ph – содержащими смолами.

Вторым по значению фактором, влияющим на монолитность систем, является Р, N – содержащие добавки.

При введении в состав композиции ФНХЭ в количестве 1-3 об.% образуются более качественные полимеры, чем при введении 1 об.% ФНАМЭ. Это объясняется, очевидно, тем, что ФНАМЭ ускоряет гелеобразование композиций на ранних стадиях 70–120 °С, повышает вязкость среды, в которой происходит полимеризация, создает стерические затруднения для прохождения полной реакции раскрытия двойных связей и образование бездефектных трехмерных органических полимеров.

Главным фактором, определяющим величину нерастворимой части отвержденных систем, является КО, процесс отверждения которого протекает при $t = 180$ °С. С увеличением содержания Ph-радикалов в олигомере, продолжительность отверждения немодифицированных олигомеров до стадии 2 при 200 °С возрастает от 6 мин (К-4) до 7 и более часов (К-81, К-10).

Вторым по величине фактором, влияющим на величину нерастворимой части, является класс органического мономера, который замедляет или ускоряет отверждение всей системы. Наибольший выход нерастворимой части у систем КО-НАК, наименьший у КО-ДАИФ.

Это хорошо согласуется с результатами термогравиметрических исследований. При определении весовых потерь за 24 часа при 300 °С установлено, что максимальная их величина у отвержденных систем КО-ДАИФ. Очевидно, это объясняется меньшей полнотой отверждения КО в случае КО-ДАИФ, т.к. в процессе экстрагирования часть кремнийорганической составляющей вымывается. Увеличивая % содержание органической части системы. Это ведет к возрастанию весовых потерь по сравнению с КО-ТАИЦ, где полнота отверждения КО выше.

По результатам дисперсного анализа в зависимости от типа мономера термостабильность модифицированных кремнийорганических композиций при 300 °С падает при переходе от одного мономера к другому в следующем порядке: НАК – ДВБ – ДАИФ – ТАИЦ.

В Таблице 4 приведены некоторые свойства отвержденных систем К-9-М (80:20) и величина термогравиметрических потерь в условиях изотермического нагрева при 300 °С в течении 200 часов. Данные изотермического нагрева (.4) подтверждают эту последовательность.

При увеличении содержания органического мономера в составе композиций величина весовых потерь возрастает.

Тип кремнийорганического олигомера оказывает меньшее влияние на потери веса при 300 °С по сравнению с другими факторами, но минимальные весовые потери органической части систем получены на олигомере К-9.

Таблица 4

Свойства стеклотекстолитов на системах К-9 – М*

№	К-9 М*	Добавка	η , Па·с,	Выход полимера, %	К	Потери веса, % при 300 °С		
						24 часа	100 часов	200 часов
1	ДВБ	-	-	94,1	0,55	1,3-0,66	3,15-0,96	3,5-1,0
		б/д	-	96,3	0,405	10,2-10,5	16,3-16,6	19,8-20,1
		ФНХЭ-3%	-	96,3	0,43	10,7-9,8	15,5-15,9	18,9-19,8
2	ДАИФ	б/д	-	94,5		19,5-17,9	23,0-21,0	25,2-23,5
		ФНХЭ-3%	-	94,3	0,455	16,3-14,4	19,3-16,8	20,7-18,9
		ФНХЭ-1%**	269	-		14,1	17,2	18,8
3	ТАИЦ	б/д	1270	95,3	0,40	23,3	25,3	26,0
4	НАК	б/д	145	96,2	0,43	5,7	8,4	10,8

Примечание: * – органический мономер; ** - при 20 °С

Максимальный выход остатка получен на композициях, содержащих НАК, способный образовывать сопряженные системы и являющийся сырьем для получения углеродных волокон.

3. Выводы

Таким образом, для систем КО-ненасыщенный мономер с использованием методов дисперсионного анализа установлено следующее:

- Возможность получения жидких кремнийорганических систем на всех типах олигомеров (К-4, К-81, К-10) и мономеров (НАК, ДАИФ, ДВБ, ТАИЦ);
- Тип мономера – главный фактор определяющий вязкость, скорость гелеобразования, качество отвержденных систем и их стабильность при 300 °С. Из рассмотренных мономеров, кроме НАК, следует отдать предпочтение ДАИФ, принимая во внимание максимальную среди рассмотренных мономеров, жизнеспособность композиций на ДАИФе при их удовлетворительной исходной вязкости, высоком качестве отвержденных систем и средние весовые потери при 300 °С;
- Тип КО мало влияет на вязкость, жизнеспособность и весовые потери по сравнению с другими факторами, но от определяет качество отвержденных систем. По комплексу свойств следует выбирать К-9;
- Соотношение КО/М: 80/20 является оптимальным и определяется требованиями термостабильности.

Библиографический список

1. Давыдова И.Ф., Кавун Н.С., Стеклопластики – многофункциональные композиционные материалы, *Авиационные материалы и технологии*, 2012. №5. С. 253–260.
2. Соколов И.И., Раскутин А.Е., Углепластики и стеклопластики нового поколения, *Труды ВИАМ*, 2013. №4 (viam-works.ru).
3. Stewart R., Filament winding spins light, strong composite structures with precision, *Journal of Re-inforced Plastics*, 2009, V. 53, №5, P. 34–39.
4. Almasour H., Cheung M.S., Structural performance of laminated FRP box girder bridge deck compared to slab on prestressed concrete girder bridge, *In: Presentation 8-th Canada-Japan Joint Workshop on Composites*, 2009, P. 1–32
5. Hernandez-Moreno H., Collombet F., Douchin B., Choqueuse D., Davies P., Gonzalez Velazquez, Entire Life time Monitoring of Filament Wound Composite Cylinders Using Bragg Grating Sensors: Adapted Tooling and instrumented specimen, *Journal Applied Composite Materials*, 2009, V. 16. №3, P. 173–182.

6. Ledjane Lima Sobrinho, Veronica Maria de Araujo Calado, Fernando Luiz Bastian, Development and characterization of composite materials for production of composite risers by filament winding, *Journal Materials Research*, 2011, V. 14, №3, P. 45 – 50.
7. Gibson R.F., *Principles of Composite Material Mechanics*, USA, Library of Congress, 2011, P. 39-43
8. Кириллов В.Н., Старцев О.В., Ефимов В.А., Климатическая стойкость и повреждаемость полимерных композиционных материалов, проблемы и пути решения, *Авиационные материалы и технологии*, 2012, №S. С. 412–423.
9. Чурсова Л.В., Ким М.А., Панина Н.Н., Швецов Е.П., Наномодифицированное эпоксидное связующее для строительной индустрии, *Авиационные материалы и технологии*, 2013, №1, С. 40–47.
10. 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.

References

1. Davydova I.F., Kavun N.S., GRP - multifunctional composite materials, *Aviacionnye materialy i tehnologii - Aviation materials and technologies*, 2012, no. S. pp. 253–260 (in Russian).
2. Sokolov I.I., Raskutin A.E., Carbon and fiberglass new generation, *Trudy VIAM - Proceedings VIAM*, 2013, no. 4 (viam-works.ru) (in Russian).
3. Stewart R., Filament winding spins light, strong composite structures with precision, *Journal of Re-inforced Plastics*, 2009, V. 53, №5, P. 34–39.
4. Almasour H., Cheung M.S., Structural performance of laminated FRP box girder bridge deck compared to slab on prestressed concrete girder bridge, *In: Presentation 8-th Canada-Japan Joint Workshop on Composites*, 2009, P. 1–32
5. Hernandez-Moreno H., Collombet F., Douchin B., Choqueuse D., Davies P., Gonzalez Velazquez, Entire Life time Monitoring of Filament Wound Composite Cylinders Using Bragg Grating Sensors: Adapted Tooling and instrumented specimen, *Journal Applied Composite Materials*, 2009, V. 16. №3, P. 173–182.
6. Ledjane Lima Sobrinho, Veronica Maria de Araujo Calado, Fernando Luiz Bastian, Development and characterization of composite materials for production of composite risers by filament winding, *Journal Materials Research*, 2011, V. 14, №3, P. 45 – 50.
7. Gibson R.F., *Principles of Composite Material Mechanics*, USA, Library of Congress, 2011, P. 39-43
8. Kirillov V.N., Starcev O.V., Efimov V.A., Weather resistance and defectiveness of polymer composite materials, problems and solutions, *Aviacionnye materialy i tehnologii - Aviation materials and technologies*, 2012, no. S, pp. 412–423.
9. Chursova L.V., Kim M.A., Panina N.N., Shvecov E.P., Nanomodified epoxy binder for the construction industry, *Aviacionnye materialy i tehnologii - Aviation materials and technologies*, 2013, no. 1, S. 40–47.
10. Muhametov R.R., Ahmadieva K.R., Chursova L.V., Kogan D.I., New polymeric binders for advanced manufacturing methods of structural fiber RMB, *Aviacionnye materialy i tehnologii - Aviation materials and technologies*, 2011, no. 2, pp. 38–42.

Сведения об авторах

1. **Саматадзе Анна Ираклиевна** – и.о. начальника сектора «Функциональные стеклопластики и пеноматериалы» лаборатории «Полимерные композиционные материалы на основе стеклянных наполнителей» ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, тел. 8 499 263 85 36, e-mail: samatadze@gmail.com
2. **Никифоров Владимир Анатольевич** – ведущий инженер лаборатории «Полимерные композиционные материалы на основе стеклянных наполнителей», ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, тел. 8 499 263 85 36, e-mail: admin@viam.ru
3. **Парахин Игорь Викторович** – инженер второй категории лаборатории «Полимерные композиционные материалы на основе стеклянных наполнителей», ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, тел. 8 499 263 85 36, e-mail: admin@viam.ru