

ИМИДОСТЕКЛОСОТОПЛАСТЫ ДЛЯ ТЕПЛОАГРУЖЕННЫХ ЗВУКОПОГЛОЩАЮЩИХ КОНСТРУКЦИЙ

© 2010 С.А. Гусев, В.Н. Костюченко, И.П. Мийченко

Российский государственный технологический университет
имени К.Э. Циолковского МАТИ, г. Москва

Поступила в редакцию 14.03.10

Разработана технология получения термоустойчивых стеклосотопластов (ССП) с различной плотностью, которая отличается от традиционной только температурно-временными параметрами. ССП на основе имидных матриц АПИ обеспечивают работоспособность вплоть до 350-400^oС. Для получения ССП-АПИ можно использовать традиционные клеевые полосы на основе клея БФ-2, так как присутствие в структуре ССП фенольной матрицы практически не влияет как на прочностные свойства, так и на термоустойчивость ССП АПИ. Отработана технология получения трехслойных сотовых панелей на основе матриц АПИ с высокими прочностными показателями, термоустойчивостью и звукопоглощением.

Ключевые слова: *стеклосотопласты, клей, термоустойчивость, звукопоглощение*

В современном двигателестроении для получения трехслойных и многослойных сотовых конструкций с высоким звукопоглощением требуются неметаллические материалы с работоспособностью вплоть до 350^oС. Такие рабочие температуры могут обеспечить материалы на основе сетчатых гетероциклических полимеров, в частности, полиимидов. В настоящее время разработаны составы имидных матриц типа АПИ (алициклические полиимиды), которые обладают оптимальным сочетанием технологических свойств и термоустойчивости соответственно в исходном и отвержденном состояниях. Однако такие матрицы вследствие жесткоцепной природы и сетчатой структуры полиимида характеризуются пониженным уровнем механических характеристик по сравнению, например, с эпоксидными.

Проведенный анализ показал, что для увеличения механических характеристик целесообразно проводить модификацию имидной матрицы. Использование в качестве модификатора, например, для бисмалеинимидных матриц алильных соединений, позволяет не только сохранить высокий уровень термоустойчивости, но и значительно увеличить прочностные характеристики. Повышение прочностных характеристик при сохранении высокого уровня термоустойчивости трехслойных сотовых панелей (ТСП) на основе новых типов сетчатых полиимидов (например, полиимидов АПИ-2, 3, 3Т,

зарубежные аналоги PMR, LARC) позволит значительно расширить область их применения в авиаракетостроении и космической технике [1].

Для получения стеклосотопластов (ССП) наиболее пригодны с точки зрения оптимального сочетания технологических и эксплуатационных свойств связующие мономерного типа АПИ-3 и модифицированный состав АПИ-3Т, представляющие собой растворы имидообразующих мономеров в активном растворителе (фуриловом спирте). В качестве наполнителя целесообразно использовать стеклоткань Э1/1-100П с нанесенными клеевыми полосами (фенолополивинилацетальный клей БФ-2 ГОСТ 12172-74). Синтез олигоимида и полиимида из связующих АПИ проходит синхронно со стадиями получения полуфабрикатов и формования изделий. Низкая и легко регулируемая вязкость растворов связующих в нетоксичных растворителях, высокая смачивающая способность обеспечивает получение полуфабрикатов с заданной степенью наполнения. Удаление продуктов реакции имидизации при получении полуфабриката, готового к формованию, происходит до начала процесса отверждения, что определяет низкую пористость материала в изделии.

Для отработки технологических режимов получения стеклосотопластов на имидном связующем АПИ образцы получали по «дольковой технологии» по принципу растяжения пакета [2, 3]. Все исследования проводили для ССП с размером ячейки 2,5 мм. Сотовые панели различной плотности получали путем разбавления связующего на стадии пропитки пассивным растворителем. Введение пассивного растворителя не изменяет режимы процессов имидизации и отверждения связующих АПИ-3 и АПИ-3Т, т.к. он удаляется практически полностью при динамическом нагреве до начала процесса имидизации

Гусев Сергей Александрович, кандидат технических наук. E-mail: gusev1982sa@yandex.ru

Костюченко Вячеслав Николаевич, кандидат технических наук, доцент. E-mail: chiomay@yandex.ru

Мийченко Ирина Петровна, кандидат технических наук, доцент, заместитель заведующего кафедрой «Технология переработки неметаллических материалов». E-mail: miy-chenko@yandex.ru

(образования олигоимида). Используя данные составы можно получать ССП с плотностью от 84 до 109 кг/м³ на основе АПИ-3 и от 74 до 103 кг/м³ на основе АПИ-3Т. Большое количество пропиток не всегда целесообразно в связи со значительным увеличением плотности ССП (более 110-115кг/м³).

Термообработка пропитанного блока ведется в три стадии:

1 стадия – для составов АПИ-3 и АПИ-3Т идентично: удаление пассивного растворителя и проведение процесса синтеза олигоамидоэфира;

2 стадия – проведение процесса имидизации (образования олигоимида на поверхности наполнителя);

3 стадия – проведение процесса отверждения имидизированного связующего в заготовке ССП.

При штатной технологии получения ССП на основе имидной матрицы СП-97С [4] из-за особенности образования полиимида и его отверждения по реакции поликонденсации для снижения пористости и обеспечения необходимой прочности получаемых ССП процесс останавливают на стадии образования линейного полиимида СП-97С, причем не полностью имидизированного. С этим связана довольно низкая термоустойчивость такого типа ССП (не выше 220-250⁰С). В отличие от ССП-97С, ССП-АПИ, прошедшие полный цикл имидизации и отверждения, характеризуются сетчатой структурой со степенью отверждения 70-85% и, соответственно, гораздо более высокой термоустойчивостью (до 350⁰С).

Введение в состав АПИ-3 ТАИЦ (состав АПИ-3Т) как компонента, способного встраиваться в структуру полиимида при отверждении за счет наличия в ТАИЦ двойных связей, приводит к повышению подвижности молекул олигоимида (т.е. выполняет так же, как и фурановый олигомер или полимер, функцию пластификатора на стадии образования олигоимида) за счет появления дополнительных шарнирных групп (-CH₂-). При этом снижается напряженность структуры (аналогично эффекту «эластификации»), что, очевидно, и является основной причиной повышения прочности сотовой панели (рис. 1). Пунктиром на рисунке нанесены кривые аппроксимации (линии тренда), которые описываются уравнениями аппроксимации (полиномиального типа).

Исходя из полученных результатов по определению разрушающего напряжения при сжатии (ОСТ 1 90150-74) можно сделать вывод, что оптимальным по прочностным показателям является ССП-АПИ-3Т, отвержденный при 310⁰С. При этом разрушающее напряжение при сжатии ССП-АПИ-3Т при всех температурах отверждения практически на 20% выше, чем у ССП-АПИ-3 с аналогичной плотностью. Испытания

при 400⁰С показывают, что потеря прочности ССП-АПИ-3Т составляет чуть более 60% от исходной. Это говорит о том, что даже при 400⁰С разработанный состав ССП сохраняет довольно высокую работоспособность. При сравнении полученных данных с прочностными свойствами ССП на основе фенольной матрицы можно сделать вывод, что ССП-АПИ практически не уступают им по уровню прочности при сжатии. Разрушающее напряжение при сжатии ССП-АПИ-3Т приблизительно в 2 раза ниже, чем у ССП HexWeb HRH-327-1/8-5.5 на основе имидной матрицы [5], но по термоустойчивости ССП-АПИ-3Т значительно превосходят зарубежный аналог, для которого рекомендованная максимальная температура эксплуатации составляет всего 250⁰С. Сравнительные данные по свойствам различных сотопластов приведены в таблице 1.

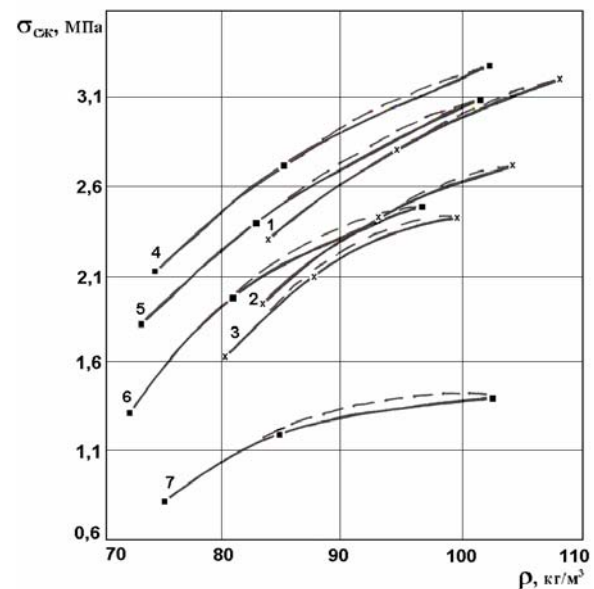


Рис. 1. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии от плотности стеклосотопластов на основе матриц АПИ (испытания при 20⁰С) ССП-АПИ-3: 1 – Т_{отв}=300⁰С, 2 – Т_{отв}=330⁰С, 3 – Т_{отв}=350⁰С; ССП-АПИ-3Т: 4 – Т_{отв}=310⁰С, 5 – Т_{отв}=340⁰С, 6 – Т_{отв}=360⁰С, 7 – Т_{отв}=310⁰С, Т_{исп}=400⁰С.

Как показывают данные ТГА, температура 5-ти процентов потери массы стенки ССП на основе АПИ-3 и АПИ-3Т, определяющей общий уровень термостойкости конструкции, составляет более 400⁰С (таблица 2). В присутствии стеклоткани, т.е. когда отверждение олигоимидов АПИ-3 и АПИ-3Т идет на поверхности наполнителя термостойкость матрицы АПИ-3 в стенке ССП практически не изменяется, а для стенки ССП на основе матрицы АПИ-3Т температуры 5-ти и 10-ти %-ной потери массы даже возрастают на 60 и 40⁰С соответственно (таблицы 2, 3). Температура начала потери массы не изменяется. В процессе дальнейшего нагрева вплоть до 500⁰С потери массы составляют всего 11 и 14% соответственно.

Таблица 1. Данные сотопластов различных марок

Марка сотопласта	Матрица / наполнитель	Размер ячейки, мм	Плотность, кг/м ³	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	Температура эксплуатации, °С, не более
АМг2-Н	алюминий	2,5	90	4,90	250
Hexweb CR III-3/16-5052	алюминий	2,8	91	5,74	175
ССП-1-2,5-96	ФФС / армидная бумага	2,5	96	4,75	80
Hexweb HRH-10-3/16-6.0	ФФС / армидная бумага	2,8	96	6,54	175
ССП-1-2,5	ФФС / СВ	2,5	100	4,60	175
Hexweb HRP-3/16-5.5	ФФС / СВ	2,8	88	5,52	175
Hexweb HRH-327-3/16-6.0	БМИ / СВ	2,8	96	5,46	260
ССП-АПИ-3Т	АПИ-3Т / СВ	2,5	84	2,72	350

Таблица 2. Данные ТГА различных составов

Состав	Режим	T ₀ , °С	T ₅ , °С	T ₁₀ , °С	Δm/m, % при T=500°С
Э1/1-100	180°С; 2 часа	-	-	-	1,5
Э1/1-100 + БФ	180°С; 2 часа	200	305	325	46
АПИ-3 + Э1/1-100	300°С; 0,5 часа	300	420	480	11
АПИ-3+БФ+Э1/1-100	300°С; 0,5 часа	300	360	385	37,5
АПИ-3Т + Э1/1-100	310°С; 0,5 часа	300	410	460	14
АПИ-3Т+БФ+Э1/1-100	310°С; 0,5 часа	300	340	365	42

Таблица 3. Данные ТГА ненаполненных имидных матриц АПИ

Состав	T _{отв}	T ₀	T ₅	T ₁₀	T _{max ДТГ}
АПИ-3	300	300	410	480	520
АПИ-3Т	310	300	350	420	450

Примечание: T_{max ДТГ} – температура максимальной скорости потери массы

Введение в состав композиций клеевых полос на основе БФ-2 не влияет на начало процесса деструкции, но снижает показатели T₅ и T₁₀ как в сравнении с ненаполненными матрицами, так и в сравнении со стенкой ССП: для ненаполненных матриц на 50-100°С для АПИ-3 и 0-80°С для АПИ-3Т (таблица 3), а для стенок ССП и на основе АПИ-3 и на основе АПИ-3Т - на 60-100°С (таблица 2). Потери массы композиций, содержащих БФ-2, при 500°С уже более значительны и составляют 37,5% для композиции на основе АПИ-3 и 42% – на основе АПИ-3Т (таблица 2). Но, в целом, термоустойчивость сохраняется на высоком уровне.

При оценке влияния присутствия фенольных клеевых полос на процессы образования полиимида АПИ по данным ИКС было установлено, что наличие фенольного полимера не

препятствует образованию и олигоимида и полиимида, которые регистрируются по пикам при 1780, 1720, 1380, 720 см⁻¹ (колебания имидного цикла) и 1810-1850, 930-970 см⁻¹ (колебания эндикового цикла и элементов фуранового кольца).

Таким образом, применение клея БФ-2 для получения имидсотопластов представляется целесообразным так как позволяет не вносить существенные изменения в существующую технологию формования сотоблоков. Можно рекомендовать для получения ССП как составы АПИ-3, так и АПИ-3Т с оптимальными температурами отверждения 300 и 310°С соответственно.

Основным назначением сотовых наполнителей является создание трехслойных и многослойных сотовых панелей (конструкций). Обшивки для трехслойных сотовых панелей получали из препрегов на основе стеклоткани Т-10

(ГОСТ 19170-2001) и тех же составов связующих. Обшивки состояли из двух слоев препрега. При получении образцов трехслойных сотовых панелей использовали бесклеевой метод соединения сотового заполнителя с обшивками за счет повышенного содержания связующего в

слое препрега, прилегающего к сотовому заполнителю. Трехслойные сотовые панели (ТСП) с ССП-АПИ-3Т имеют разрушающее напряжение при сжатии на 20-25% выше по сравнению с разрушающим напряжением при сжатии ССП-АПИ-3 (таблица 4).

Таблица 4. Разрушающее напряжение при сжатии (ОСТ 1 90150-74) и при отрыве ТСП с ССП-АПИ (ОСТ 1 90069-72)

Матрица в ССП	Плотность, кг/м ³	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	Коэффициент вариации разрушающего напряжения при сжатии, %	Разрушающее напряжение при отрыве, МПа	Коэффициент вариации разрушающего напряжения при отрыве, %
АПИ-3 T _{отв} =300 ⁰ С	84	2,09	2,2	2,17	4,7
	95	2,70	6,4	2,45	3,4
	109	3,24	7,8	2,52	3,9
АПИ-3Т T _{отв} =310 ⁰ С	74	2,62	1,3	1,87	1,8
	84	3,27	6,5	2,23	7,5
	103	3,92	6,8	2,56	8,0

Более жесткая матрица в ССП-АПИ обуславливает несколько пониженный уровень прочности на отрыв в ТСП по сравнению с ТСП на основе сот на полимерной бумаге (ПСП-1-2,5-64, ячейка 2,5 мм, плотность 64 кг/м³) и эпоксидстеклопластиковой обшивкой на матрице ВК-36, для которых прочность клеевого соединения

составляет не менее 2,5-2,7 МПа [4], но термостойкость ССП-АПИ значительно выше. В целом же, прочностные показатели разработанных ССП на основе матриц АПИ и опытных ТСП вполне удовлетворяют современным требованиям.

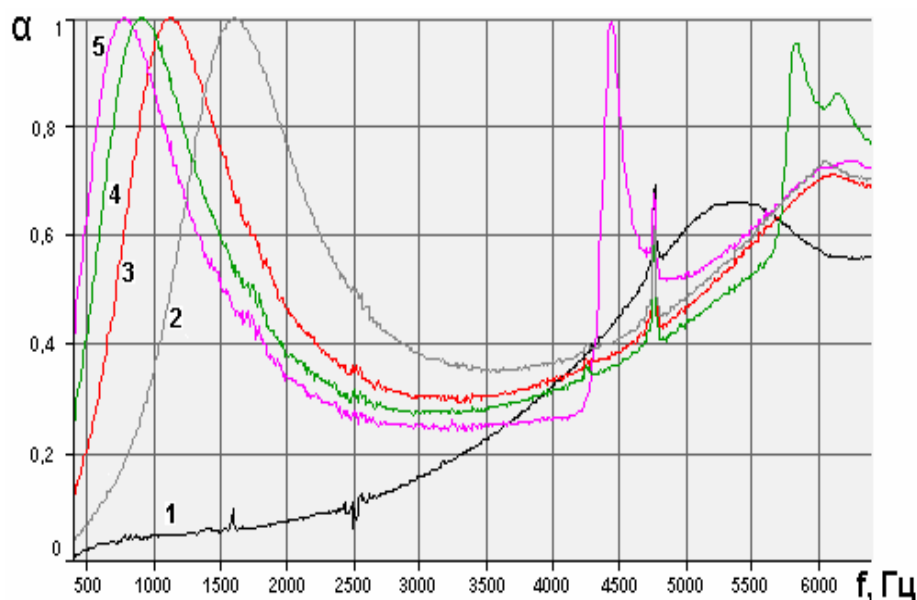


Рис. 2. Зависимость коэффициента звукопоглощения (α) от частоты (f) при испытании ТСП \varnothing 29 мм с ССП-АПИ-3Т в интервале изменения частот, равном октаве ТСП с перфорацией \varnothing 1,5мм в обшивке со стороны источника: 1 – с воздушным промежутком 0 мм между ТСП и металлической стенкой; 2 – с воздушным промежутком 10 мм между ТСП и металлической стенкой; 3 – с воздушным промежутком 20 мм между ТСП и металлической стенкой; 4 – с воздушным промежутком 30 мм между ТСП и металлической стенкой; 5 – с воздушным промежутком 40 мм между ТСП и металлической стенкой.

При использовании трехслойных и многослойных сотовых панелей, например, в двигателестроении к ним предъявляются жесткие требования по звукопоглощающей способности. Определение коэффициента звукопоглощения разработанных трехслойных сотовых панелей на основе матриц АПИ проводилось с помощью акустической системы по ISO 10354 в широком диапазоне частот. Образцы для испытания представляют собой трехслойные сотовые панели диаметром 29 мм с перфорацией в одной из обшивок. Наиболее раздражающее действие на человека оказывает шум в диапазоне частот 3000-5000 Гц. Разработанные трехслойные сотовые панели с перфорацией диаметром 1,5 мм в одной обшивке с воздушным промежутком между ТСП и экранирующей металлической стенкой, например, не менее 30 мм обладают максимальными значениями коэффициента звукопоглощения при частотах 500-2000, 4500 и 5800-6000 Гц ($\alpha=0,96-1,0$) (рисунок 2). С учетом высоких температур эксплуатации ТСП на основе ССП-АПИ могут быть рекомендованы для использования в "горячих" конструкциях авиационных силовых установок и мотогондол.

Различия в технологии получения трехслойных панелей на основе существующих типов ССП и разработанных ССП-АПИ будут определяться только температурно-временными параметрами процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Михайлин, Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. – СПб.: Профессия, 2006. – 624 с.
2. Берсудский, В.Е. Технология изготовления сотовых авиационных конструкций / В.Е. Берсудский, В.Н. Крысин, С.И. Лесных. – М.: Машиностроение, 1975. – 296 с.
3. Волков, В.С. Сотовые заполнители малой плотности на основе стеклотканей / В.С. Волков, А.М. Крюков, Н.А. Садилова, Г.С. Шуль // Тезисы международной конференции НПМ-2004. – Волгоград: ВолГТУ, 2004. – С. 79-80.
4. Павлов, В.В. Стеклосотопласт ССП-7П на основе капиллярных волокон / В.В. Павлов, В.Л. Косарев, О.К. Белый, Л.С. Беспалова // В сб. «Сотовые декоративные панели интерьера современных самолетов. Авиационные материалы». Научно-технический сборник. / Под. ред. Б.В. Перова, В.В. Павлова. – М.: ОНТИ, 1977, вып. №5. – 94 с.
5. www.hexcel.com

IMIDO GLASS HONEYCOMBED LAYERS FOR THERMAL LOADED SOUND-ABSORBING CONSTRUCTIONS

© 2010 S.A. Gusev, V.N. Kostyuchenko, I.P. Miychenko

Russian State Technological University named after K.E. Tsiolkovsky – MATI, Moscow

The technology of reception the thermalstable glass honeycombed layers (HCL) with various density which differs from traditional only in temperature-time parameters is developed. HLC on the basis of imido matrixes API provide working capacity down to 350-400⁰C. For reception the HLC-API it is possible to use traditional adhesive strips on the basis of adhesive BF-2 as presence the HLC in structure of phenolic matrix practically does not influence both on mechanical properties and on thermal stability of HLC-API. The technology of reception of three-layer honeycombed panels on the basis of API matrixes with high mechanical parameters, thermal stability and sound absorption is developed.

Key words: *glass honeycombed layers, adhesive, thermal stability, sound absorption*

Sergey Gusev, Candidate of Technical Sciences. E-mail: gusev1982sa@yandex.ru

Vyacheslav Kostyuchenko, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor. E-mail: chiomay@yandex.ru

Irina Miychenko, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Deputy Chief of the Department «Technology of Processing the Nonmetallic Materials». E-mail: miychenko@yandex.ru