

Структура и свойства термостойкого высокопрочного кремнийорганического пресс-материала с короткими волокнами

Structure and properties of heat-resistant high-strength organosilicon press material with short fibers

Н.В. АПЕКСИМОВ¹, А.А. САЛЬНИКОВ², П.А. АСТАХОВ², И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ¹

N.V. APEKSIMOV¹, A.A. SALNIKOV², P.A. ASTAKHOV², I.D. SIMONOV-YEMELYANOV¹

¹ МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), Москва, Россия

² ООО «Суперпласт», Москва, Россия

¹ MIREA – Russian Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies named after M. V. Lomonosov), Moscow, Russia

² Superplast LLC, Moscow, Russia

heknegative@mail.ru

В работе рассматривается влияние геометрических параметров структуры рубленого кремнезёмного волокна в составе термостойкого полимерного композиционного пресс-материала на основе кремнийорганической матрицы, представляющей собой продукт конденсации силанолов, получаемых гидролизом из фенилсилантриола и метилсилантриола.

Показано, что с увеличением длины короткого волокна прочность, твердость и модуль упругости возрастают, однако вместе с этим снижается технологичность переработки и увеличивается пористость готовых материалов.

Установлена оптимальная длина кремнезёмного волокна (около 25 мм) в кремнийорганическом композиционном материале для получения сбалансированных технологических, эксплуатационных характеристик и переработки методом прессования.

Ключевые слова: волокнистые полимерные композиционные материалы, короткие стеклянные волокна, кремнийорганическое связующее, матрица

The paper considers the influence of geometric parameters of the structure of chopped silica fiber in a heat-resistant polymer composite press material based on an organosilicon matrix, which is condensation product of silanols obtained by hydrolysis from phenylsilanetriol and methylsilanetriol.

It has been shown that as the length of the short fiber increases, the strength, hardness, and elastic modulus increase, but at the same time, the technological efficiency of processing decreases and the porosity of the finished materials increases. The optimal length of silica fiber (about 25 mm) in organosilicon composite material has been established to obtain balanced technological, operational characteristics and processing by pressing.

Keywords: fibrous polymer composite materials, short glass fibers, organosilicon binder, matrix

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-04-18-21

Введение

Для создания высокопрочных дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) широко используются рубленые волокнистые наполнители разной природы (стеклянные, углеродные, кварцевые, базальтовые, керамические, металлические, полимерные и др.) [1]. С увеличением длины волокна прочность ДНПКМ возрастает, однако одновременно с этим возникают проблемы с переработкой материалов в изделия высокопрочными методами (литье под давлением, экструзия и т.д.).

В работах [1, 2] было показано, что параметры и тип дисперсной структуры определяют комплекс как технологических, так и эксплуатационных свойств ДНПКМ.

Преимуществом ДНПКМ на основе кремнийорганических полимеров является их высокая термостойкость, радиационная и химическая стойкость, а также радиопрозрачность. Подобные пресс-материалы могут использоваться для изготовления термостойких, негорючих изделий электротехнического и радиотехнического назначения методом прессования.

Целью данной работы является исследование влияния геометрических параметров и упаковки рубленого волокна на структуру ДНПКМ и комплекс эксплуатационных свойств пресс-материала на основе термостойкой кремнийорганической матрицы.

Экспериментальная часть

Кремнийорганический олигомер, используемый в качестве связующего (матрицы) для получения ДНПКМ, представляет собой

продукт конденсации силанолов, получаемых гидролизом из фенилсилантриола и метилсилантриола (ТУ 2228-028-17411121-2017).

Исходный армированный полимерный композиционный материал (АрПКМ) получали методом пропитки кремнезёмных нитей марки К11-С6-170 БА (ТУ 5952-153-05786904-99) полимерным кремнийорганическим связующим с катализатором отверждения и минеральными добавками-загустителями. В условиях пропитки реакция отверждения полимерного кремнийорганического связующего не происходит, а застывание обусловлено испарением растворителя при сушке.

Пропитанный армированный полимерный композиционный материал на роторном измельчителе нарезали на цилиндрические гранулы с эквивалентным диаметром около 1,5 мм разной длины: 5, 10, 20, 30 и 50 мм. При получении гранул размером менее 5 мм наблюдается существенное отслаивание хрупкой полимерной матрицы от волокна, что приводит к изменению и нестабильности состава материала [3].

Из полученных гранул пресс-материала с разной длиной волокна методом прессования изготавливали образцы для проведения комплексных испытаний и определения эксплуатационных характеристик отвержденного ДНПКМ. Изготавливали образцы типа «брусочек» согласно ГОСТ 12015-66 длиной (120±2,0) мм, шириной (15,0±0,5), толщиной (10,0±0,5), с использованием пресса Д 2428 (Тамбовский завод технологического оборудования) при температуре прессования 160°C, давлении прессования 30 МПа и времени прессования 25 минут (без подпрессовок).

Такой режим прессования позволяет получить образцы с достаточным уровнем эксплуатационных характеристик и пористостью менее 5%. Однако, по данным экстракции, завершённость реакции образования трехмерной химической сетки в этом случае не превышает около 82%. Для достижения более высоких значений конверсии функциональных групп связующего в образцах требуется последующая термообработка. Согласно проведенным нами исследованиям, высокая степень конверсии (около 98%) и снижение остаточных напряжений достигается при термообработке ДНПКМ на кремнийорганической матрице при 200°C в течение трех часов.

На рис. 1 представлены зависимости насыпной плотности ($\rho_{\text{нас}}$) рубленого кремнеземного волокна и гранул АрПКМ на основе кремнийорганического ровинга, определяемой согласно ГОСТ 11035.1–93, от длины волокна (l_f) и её отношения к критической длине волокна ($l_f/l_{\text{кр}}$). Для определения среднего значения показателя проводили три измерения, стандартное отклонение составило около 0,02.

Критическую длину волокна можно оценить по формуле Келли [4]:

$$l_{\text{кр}} = \frac{d_f \sigma_f}{2\tau_{\text{mf}}}, \quad (1)$$

где d_f – диаметр короткого волокна, σ_f – прочность волокна (около 6 ГПа) при растяжении, τ_{mf} – напряжение сдвига на границе раздела фаз.

Так как прямое определение значений τ_{mf} затруднено, то его значение можно оценить с учетом прочности полимерной матрицы при растяжении σ_M по формуле [4, 5]:

$$\tau_{\text{mf}} = \sigma_M \cdot \cos 45^\circ, \quad (2)$$

С учетом экспериментально найденного значения прочности кремнийорганической матрицы при растяжении (по ГОСТ 11262–2017 на двадцати образцах «тип 5», испытанных на универсальной испытательной машине Точприбор И1158М (Россия) со скоростью перемещения зажимов 5 мм/мин), равного 121 ± 5 МПа, и среднего диаметра волокон, полученного методом оптической микроскопии ($d_f = 8 \pm 2$ мкм), значение критической длины волокна $l_{\text{кр}}$ составляет около 280 мкм.

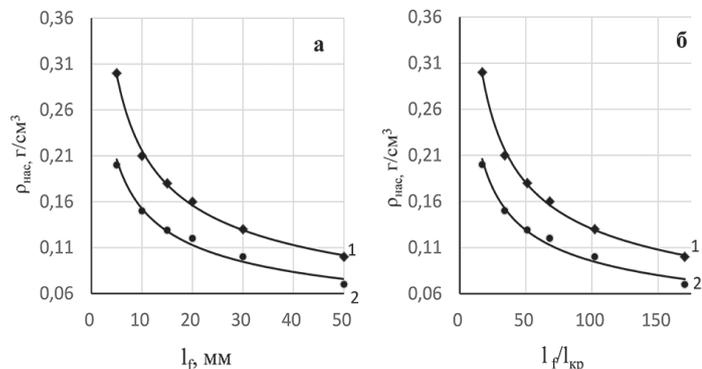


Рис. 1. Зависимость насыпной плотности ($\rho_{\text{нас}}$) кремнеземного волокна (1) и гранул пресс-материала ДНПКМ (2) от длины волокна (а) и отношения $l_f/l_{\text{кр}}$ (б).

Из приведенных данных следует, что с увеличением длины волокна значение насыпной плотности короткого волокна и гранул снижается приблизительно в 3 раза при увеличении длины с 5 до 50 мм (в 10 раз), причем наибольшее снижение наблюдается при увеличении длины волокна с 5 до 20 мм.

Аналогичное снижение $\rho_{\text{нас}}$ происходит как для коротких волокон, так и для гранул, в зависимости от отношения $l_f/l_{\text{кр}}$, с наибольшим снижением в области $l_f/l_{\text{кр}}$ от 17 до 50.

Таким образом, наиболее стабильными с точки зрения изменения упаковки, насыпной плотности и приготовления навесок являются коротковолокнистые системы с длиной волокна и гранул более 20 мм, когда значения $\rho_{\text{нас}}$ вплоть до $l_f = 50$ мм изменяются с 0,16 до 0,10 г/см³ (на 37%), с 0,11 до 0,07 г/см³ (на 36%), соответственно.

Для определения максимальной упаковки короткого кремнеземного волокна и гранул ДНПКМ с разной длиной волокна использовали метод уплотнения дисперсных систем под давлением [3], что позволило оценить упаковку, плотность и пористость получаемых образцов до полного отверждения.

Используемое рубленое волокно получено из нити, имеющей эквивалентный диаметр $d_{\text{экв}} = 1,1$ мм и 150 кручений на 1 м. Установлено, что при пропитке кремнийорганическим связующим ее диаметр увеличивается приблизительно до 1,5 мм.

Эксперимент по уплотнению короткого волокна и гранул ДНПКМ проводили в прямоугольной форме с сечением 120×15 мм на универсальной испытательной машине Точприбор И1147 (Россия) при скорости смякания 0,5 мм/мин, стандартное отклонение при трех измерениях составило около 0,03.

На рис. 2 представлены зависимости максимальной плотности упаковки кремнезёмных волокон (ϕ_{mf}) и гранул пресс-материала ($\phi_{\text{m,км}}$) с различной длиной волокна от давления уплотнения.

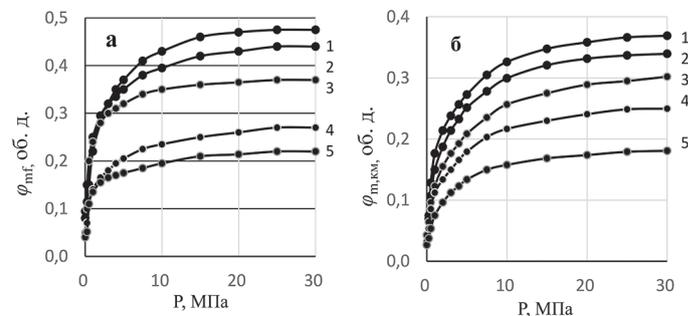


Рис. 2. Зависимость параметра ϕ_m для коротких кремнезёмных волокон (а) и гранул ДНПКМ (б) с различной длиной волокна от давления уплотнения. Длина волокна (мм): 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 50.

Максимальная плотность упаковки коротких волокон и гранул с увеличением длины волокна при давлении 30 МПа уменьшается приблизительно с 0,48 до 0,20 и с 0,38 до 0,18 об.д., соответственно.

Зависимости, приведенные на рис. 2, симбатны друг другу, что свидетельствует об одинаковом механизме уплотнения как коротких волокон, так и гранул пресс-материала, а давление, при котором происходит их линейаризация, в среднем составляет от 3 до 5 МПа.

На рис. 3 представлены зависимости максимальной плотности упаковки коротких волокон и гранул пресс-материала, отвечающих перегибам на зависимостях, показанных на рис. 2, от длины волокна и её отношения к критической длине.

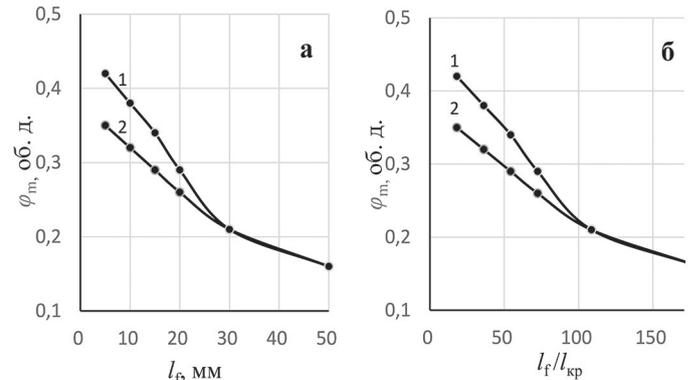


Рис. 3. Зависимость параметра ϕ_m рубленой кремнезёмной нити (1) и гранул пресс-материала (2) от длины волокна (а) и отношения $l_f/l_{\text{кр}}$ (б).

Из полученных данных следует, что уменьшение длины короткого волокна как в рубленой кремнезёмной нити, так и в пресс-материале на её основе, приводит к повышению ϕ_m при уплотнении под давлением.

В области изменения l_f от 5 до 50 мм и отношения $l_f/l_{\text{кр}}$ от 17 до 170 происходит уменьшение ϕ_m с 0,35 до 0,17 об.д. (приблизительно в 2 раза) для пресс-материала и ϕ_m от 0,42 до 0,16 об.д. (примерно в 2,6 раза) для короткого волокна. Следует также отметить, что при l_f более 25 мм и $l_f/l_{\text{кр}}$ более 100 наблюдается совпадение данных зависимостей.

В общем случае уменьшение длины коротких волокон приводит к повышению максимальной плотности упаковки и, соответственно, структуры, что должно снижать пористость и положительно влиять на формуемость изделий из ДНПКМ.

Пористость ДНПКМ является одним из важных параметров для оценки качества ДНПКМ и изделий. Согласно полученным дан-

ным, расчетная плотность исследуемого композиционного материала составляет около 1,89 г/см³ при 25°C.

Образцы для проведения исследований получали методом прессования при давлении 30 МПа, температуре 160°C и времени выдержки 25 минут с последующей термообработкой в термощкафу при $T = 200^\circ\text{C}$ в течение 3 часов. Образцы подвергали кондиционированию согласно ГОСТ 12423–2013.

Экспериментально определив методом гидростатического взвешивания (ГОСТ 15139–69, в воде) значение плотности образцов пресс-материала (ρ_r) с разной длиной рубленого волокна, можно рассчитать пористость по формуле [3]:

$$\Pi = \left(1 - \frac{\rho_r}{\rho_T}\right) \cdot 100 \%, \quad (3)$$

ρ_r – плотность пресс-материала, полученная методом гидростатического взвешивания в воде, г/см³; ρ_T – теоретическая плотность образца, рассчитанная по аддитивности, г/см³. Плотность определяли по результатам трех экспериментов при различной длине волокна, стандартное отклонение при этом составляет около 0,02.

Зависимость гидростатической плотности и пористости исследуемого образца на основе кремнийорганического ДНПКМ от длины кремнезёмного волокна представлена на рис. 4.

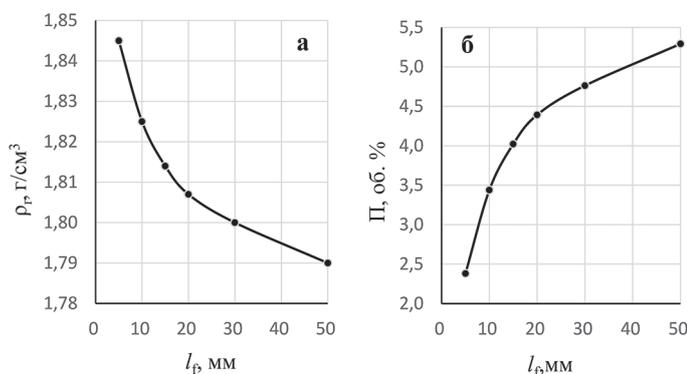


Рис. 4. Зависимость плотности (а) и пористости (б) образцов из кремнийорганического ДНПКМ от длины волокна.

Из зависимостей, представленных на рис. 4, следует, что увеличение длины короткого волокна приводит к снижению плотности образца с 1,845 г/см³ до 1,79 г/см³ (примерно на 5,6%) и пористости – с 2,4 до 5,3%.

Ниже приведены зависимости плотности образцов от параметра $l_f/l_{кр}$.

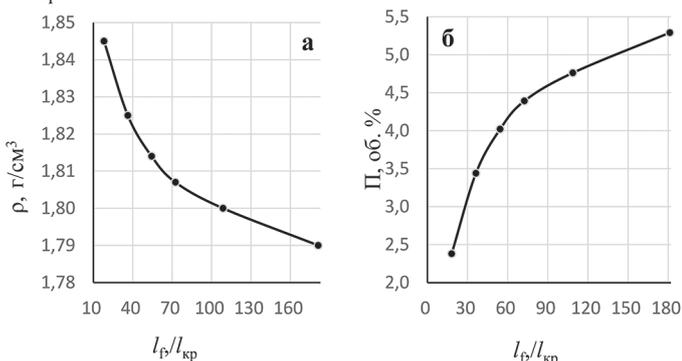


Рис. 5. Зависимость плотности (а) и пористости (б) образцов из кремнийорганического ДНПКМ от $l_f/l_{кр}$.

Из полученных данных следует, что при увеличении длины короткого волокна от 5 до 25 мм и $l_f/l_{кр}$ от 20 до 60 пористость изготавливаемого образца из ДНПКМ на его основе возрастает с 2,2 до 4,0 об.%.

Известно, что при пористости более 5% происходит резкое снижение прочности ДНПКМ. Поэтому значение пористости для качественных полимерных материалов и изделий не должно превышать приблизительно 4–4,5% [2].

Одной из важнейших эксплуатационных характеристик коротковолокнистых ДНПКМ на кремнийорганической основе является их способность сохранять комплекс эксплуатационных характеристик при повышенных температурах (теплостойкость).

Теплостойкость по Мартенсу определяли согласно ГОСТ 21341–2014 на стандартных образцах типа «брусочек» из ДНПКМ с

различной длиной волокна. По результатам трех экспериментов при различной длине волокна стандартное отклонение этого показателя составляло около 4,1 (рис. 6).

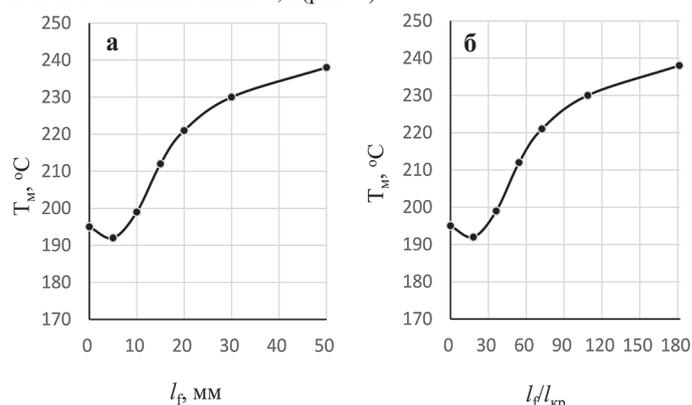


Рис. 6. Зависимость теплостойкости по Мартенсу (T_m) образцов на основе кремнийорганического коротковолокнистого ДНПКМ от l_f (а) и $l_f/l_{кр}$ (б).

Теплостойкость по Мартенсу полученных образцов с увеличением длины волокна от 5 до 50 мм возрастает с 190°C до 240°C (на 50°C), что связано с увеличением значения модуля упругости полимерного материала при введении волокна.

Начальная точка для полимерной кремнийорганической матрицы (около 195°C) получена на образцах, сформованных методом свободной заливки в форму при 100°C с последующей сушкой под вакуумом в течение часа и отвержденных по режиму, одинаковому для всех исследуемых образцов.

Можно считать, что при длине волокна 20–25 мм и $l_f/l_{кр}$ в интервале 70–100 практически достигается наиболее рациональная теплостойкость по Мартенсу для ДНПКМ.

Согласно полученным данным, можно рекомендовать ДНПКМ на кремнийорганической матрице с длиной волокна $l_f \leq 25$ мм и $l_f/l_{кр} \leq 60$.

Однако известно, что с уменьшением длины волокна и отношения $l_f/l_{кр}$ наблюдается снижение уровня физико-механических характеристик [3, 6].

На практике значимое усиление полимерной матрицы при введении коротких волокон достигается только при $l_f > 100l_{кр}$, а это значит, что в нашем случае эффект усиления можно прогнозировать и при $l_b > 25$ мм.

Ударную вязкость ($a_{уд}$) образцов ДНПКМ на кремнийорганической матрице с различной длиной волокна исследовали согласно ГОСТ 4647–2015 методом Шарпи без надреза на маятниковом копре в изотермических условиях (при 25°C). Результаты исследования $a_{уд}$ на основе кремнийорганического ДНПКМ от l_f и параметра $l_f/l_{кр}$ для короткого кремнезёмного волокна представлены на рис. 7. Исследования проводили на десяти образцах с различной длиной волокна, стандартное отклонение равно примерно 5,32.

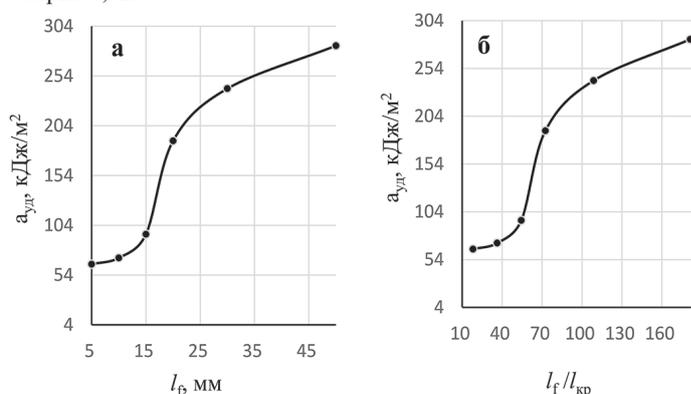


Рис. 7. Зависимость ударной вязкости образцов на основе кремнийорганического ДНПКМ от l_f (а) и $l_f/l_{кр}$ (б).

Анализируя полученные данные, можно показать, что зависимость $a_{уд} = f(l_f \text{ и } l_f/l_{кр})$ имеет три характерные области:

- область 1 – при l_f от 5 до 15 мм и $l_f/l_{кр}$ от 18 до 50 наблюдается увеличение $a_{уд}$ от 65 до 90 кДж/м² (около 30%);

- область 2 – при l_f от 15 до 25 мм и $l_f/l_{кр}$ от 50 до 80 происходит резкий рост ударной вязкости от 90 до 220 кДж/м² (примерно в 2,4 раза);

- область 3 – при l_f от 18 до 50 мм и $l_f/l_{кр}$ от 80 до 181 зависимость линеаризуется, возрастание исследуемой характеристики происходит от 220 до 284 кДж/м² (на 29%).

Ударная вязкость по Шарпи для ДНПКМ возрастает с увеличением длины волокна с 5 до 50 мм, возрастая с 71,3 до 284,4 кДж/м² (примерно в 4 раза).

Физико-механические испытания на изгиб проводили по ГОСТ 4648–2014 в изотермических условиях при 25°C, а на сжатие – образцы из исследуемых пресс-материалов ДНПКМ по ГОСТ 4651–2014 со скоростью деформирования 5 мм/мин на машине Точприбор И1147 (Россия) с соответствующей оснасткой.

Измерения проводили на четырех образцах с разными длинами волокна, отклонение составляло не более 2% для измеряемой величины.

Результаты исследований влияния длины волокна на прочность и модуль упругости при изгибе и сжатии образцов кремнийорганического коротковолокнистого стеклопластика, изготовленных прессованием, представлены на рис. 8–10.

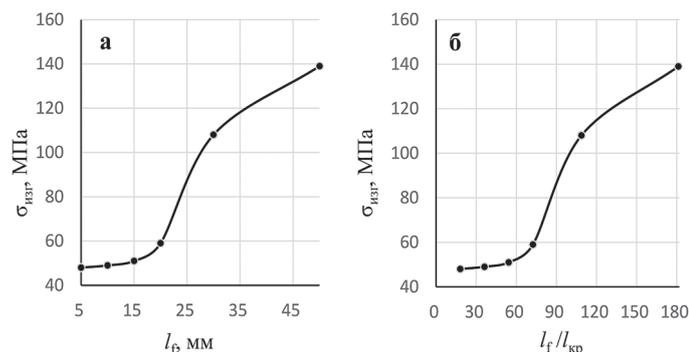


Рис. 8. Зависимость прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) образцов на основе кремнийорганического ДНПКМ от l_f (а) и параметра $l_f/l_{кр}$ (б) волокна.

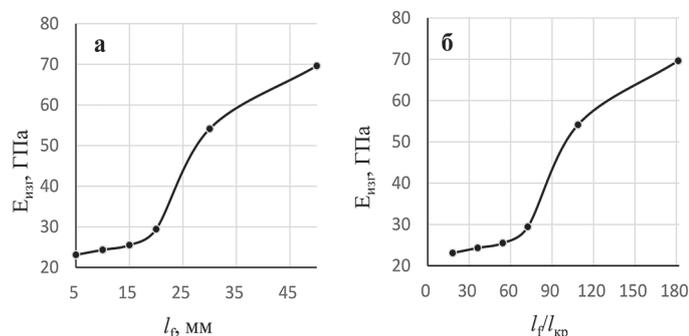


Рис. 9. Зависимость модуля упругости при изгибе ($E_{изг}$) образцов из кремнийорганического ДНПКМ от l_f (а) и параметра $l_f/l_{кр}$ (б) волокна.

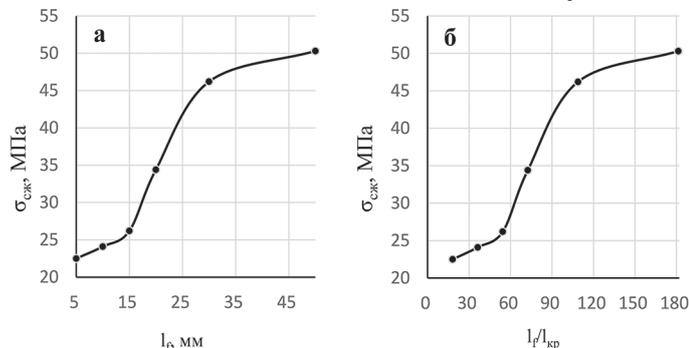


Рис. 10. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии ($\sigma_{сж}$) образцов, на основе кремнийорганического ДНПКМ от l_f (а) и параметра $l_f/l_{кр}$ (б) волокна.

Прочность при изгибе и сжатии ДНПКМ возрастает с увеличением длины волокна с 5 до 50 мм, $l_f/l_{кр}$ – от 18 до 181, с $\sigma_{изг}$ от 48 до 139 МПа (примерно в 2,9 раза) и $\sigma_{сж}$ от 22,5 до 50,3 МПа (примерно в 2,2 раза). Модуль упругости при изгибе ($E_{изг}$) ДНПКМ увеличивается с 24 до 69 ГПа (примерно в 2,9 раза).

Анализируя полученные данные, можно, как и в случае с ударной вязкостью, отметить, что они симбатны и также имеют три характерные области на зависимостях $\sigma_{изг} = f(l_f)$ и $\sigma_{изг} = f(l_f/l_{кр})$; $\sigma_{сж} = f(l_f)$ и $\sigma_{сж} = (l_f/l_{кр})$; $E_{изг} = f(l_f)$ и $E_{изг} = f(l_f/l_{кр})$, причем эти области практически совпадают по характерным значениям l_f и $l_f/l_{кр}$: - область 1 – при l_f от 5 до 15 мм и $l_f/l_{кр}$ от 18 до 50 наблюдается увеличение $\sigma_{изг}$ от 48 до 50 МПа (примерно на 4%), $\sigma_{сж}$ – от 22,5 до 26,5 МПа (примерно на 20%) и $E_{изг}$ от 24 до 26 ГПа (примерно на 11%);

- область 2 – при l_f от 15 до 25 мм и $l_f/l_{кр}$ от 50 до 80 происходит резкий рост показателей: $\sigma_{изг}$ от 50 до 108 МПа (примерно в 2,2 раза), $\sigma_{сж}$ от 26,5 до 46,2 МПа (примерно в 1,7 раза) и $E_{изг}$ от 26 до 50 ГПа (примерно в 1,9 раза);

- область 3 – при l_f от 18 до 50 мм и $l_f/l_{кр}$ от 80 до 181 зависимость линеаризуется, возрастание характеристик $\sigma_{изг}$ происходит от 108 до 139 МПа (примерно на 29%), $\sigma_{сж}$ от 46,2 до 50,3 МПа (примерно на 9%) и $E_{изг}$ от 50 до 69 ГПа (примерно на 39%).

Анализ полученных данных по упаковке волокон, плотности, пористости, теплостойкости и комплексу физико-механических характеристик позволил предложить наиболее рациональные составы ДНПКМ на кремнийорганической полимерной матрице с оптимальной длиной короткого кремнеземного волокна: 20–25 мм, при этом отношении $l_f/l_{кр}$ составляет от 70 до 100.

На основании проведенных исследований ООО «Суперпласт» разработал отечественную технологию и создал промышленное производство термостойкого высокопрочного кремнийорганического пресс-материала марки ПКО-2-2-СГ с короткими кремнеземными волокнами и полимерным связующим марки КО-МФ-12 для электротехнической промышленности.

Исследования были проведены совместно с ООО «Суперпласт» на кафедре химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов (ХТПП и ПК) Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет, по инициативной теме НИР 195-ИТХТ 2024–26.

Литература

1. Симонов-Емельянов И.Д. Армированные пластики и их классификация по структурному принципу и перерабатываемости // Пластические массы. 2016. №5–6. С. 3–8. EDN: WIOBGX.
2. Баранов А.Б., Андреева Т.И., Симонов-Емельянов И.Д., Пексимов О.Е. Структура, составы и получение литевых композиционных материалов на основе стеклонаполненного полисульфона // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14, №4. С. 39–44. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-4-39-44.
3. Симонов-Емельянов И.Д. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов. СПб.: Профессия. 2023. 280 с.
4. Кели, А. Высокопрочные материалы / пер. с англ. С.Т. Милейко. Москва: Мир. 1976. С. 156–203.
5. Коротева Л.И., Шаронов А.В., Астахов П.А. и др. Проектирование композиционных материалов с заданной структурой и свойствами // Пластические массы. 2016. №5–6. С. 15–16. EDN: WIOBIV.G.
6. Кортен Х.Т. Разрушение армированных пластиков / пер. с англ. Т.Я. Кинциса, под ред. Ю.М. Тарнопольского. М.: Химия, 1967. 165 с.
7. Полимерные композиционные материалы. Свойства. Структура. Технологии / под. общ. ред. акад. А.А. Берлина. СПб.: Профессия, 2008. 558 с. ISBN: 978-5-93913-130-8.