Полимерные композиционные материалы на основе эпоксидного связующего с ускоренным режимом отверждения для спортивной индустрии

Polymer composite materials based on quick cure epoxy resin for sports industry

Д.И. КОГАН, Л.В. ЧУРСОВА, Н.Н. ПАНИНА, Т.А. ГРЕБЕНЕВА,

Е.И. ГОЛИКОВ, Т.С. УТКИНА, Ю.А. БАТОРОВА

D.I. KOGAN, L.V. CHURSOVA, N.N. PANINA, T.A. GREBENEVA,

E.I. GOLIKOV, T.S. UTKINA, Y.A. BATOROVA

Препрег-СКМ, Москва, Россия

Prepreg-Advanced Composite Materials, Moscow, Russia

tanya_gta@mail.ru

В работе рассматриваются аспекты создания однокомпонентного быстроотверждаемого связующего марки ACM 1216, способного к формообразованию матрицы при невысоких температурах с коротким режимом отверждения, имеющего достаточно высокие прочностные и эксплуатационные характеристики.

Показаны перспективы создания полимерных композиционных материалов на основе быстроотверждаемых связующих для получения изделий спортивной индустрии.

The paper deals with aspects of creating a single-component, fast-curing binder ACM 1216, capable of forming a matrix at low temperatures with a short curing period, having high enough strength and performance characteristics.

The prospects for the development of polymeric composite materials based of quick cure binder for manufacture of sports industry products are presented.

Ключевые слова: эпоксидные связующие, полимерные композиционные материалы, быстрое отверждение, спортивная индустрия.

Keywords: epoxy resin, polymer composite materials, quick cure, sport industry

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-39-42

Введение

Термореактивные эпоксидные связующие, состоящие, главным образом, из эпоксидных олигомеров и отвердителей, находят свое применение для создания различных полимерных композиционных материалов (ПКМ). Пропитывая армирующие волокнистые наполнители, такие как углеродные или стеклянные волокна, а затем отверждаясь, они формируют межволоконный полимерный материал.

ПКМ на основе эпоксидных связующих и волокнистых наполнителей, характеризующиеся повышенными прочностными свойствами и весовым преимуществом перед другими конструкционными материалами, традиционно находят широкое применение в аэрокосмической промышленности и в других отраслях, где необходима высокая прочность, коррозионная стойкость и малый вес. Разработчики ПКМ в семидесяти случаях из ста при выборе реактопласта отдают предпочтение именно эпоксидным материалам, благодаря их превосходной адгезионной и усталостной прочности, высокому модулю упругости, большим возможностям модификации композиций с целью регулирования и оптимизации эксплуатационных и технологических характеристик, минимальной ползучести и усадке, а также относительной простоте переработки в конечное изделие.

В производстве композитов технология формования препрегов (предварительно пропитанных связующим волокнистых наполнителей) занимает основное место, так как обеспечивает получение высокопрочных композиционных материалов с пониженной пористостью и стабильными физико-механическими свойствами [1]. Препреговые технологии более шестидесяти лет применяют при создании аэрокосмических конструкций по всему миру, они также позволяют создавать новые поколения скоростных поездов, морских и речных судов. Однако многие отрасли индустрии только сейчас начали открывать для себя преимущества армированных волокном композитов по сравнению с обычными материалами. Последние достижения в области технологии эпоксидных связующих позволяют получать препреги, не требующие пониженной температуры хранения, характеризующиеся более длительным

сроком годности и формующиеся при более низких температурах по безавтоклавным технологиям. Более широкий выбор волокнистых армирующих наполнителей и эпоксидных связующих в настоящее время дает огромные возможности для создания разнообразных ПКМ по препреговой технологии.

Инновации в области технологий получения ПКМ были успешно применены для создания изделий, используемых в спортивной отрасли и для отдыха: теннисные и бадминтонные ракетки, бейсбольные биты, корпуса каноэ, лыжи и лыжные палки, рамы для велосипедов, доски для серфинга, клюшки для гольфа и хоккея и др. До появления пластиков на основе волокнистых армирующих наполнителей в качестве материалов для изготовления спортивного инвентаря в основном использовали древесину, нержавеющую сталь и алюминиевые сплавы. По сравнению с этими материалами, композитные материалы имеют значительные преимущества: относительно низкую удельную массу; высокие физико-механические характеристики на изгиб, растяжение и сжатие; модуль упругости, оптимальный для спортивного инвентаря; хорошую амортизирующую способность к ударному воздействию; высокое сопротивление трению и истиранию; долговечность; а также широкие возможности для создания сложно-профильных конструкций. Одновременно создание прочных и легких ПКМ способствовало появлению новых видов спорта: флайборд, скайсерфинг, вингсьют и др. «Быстрее, выше, сильнее» – этот олимпийский девиз становится главной философией современной индустрии спортивных товаров.

Ведущими мировыми разработчиками и производителями материалов для изделий спортивного назначения в настоящее время являются Toray Industries Inc. (Япония), Teijin Limited (Япония), SGL Group (Германия), Hexion Inc. (США), El du Pont de Nemours and Company (США), Hexcel (США) и другие. Наиболее известными производителями композитных спортивных товаров являются: Aldila Inc. (США), Amer Sports (Финляндия), Jarden Composites (США), Fischer Sports GmbH (Австрия), Topkey Corporation (Тайвань) и Rossingol (Франция) [2].

Эпоксидные связующие и ПКМ в спорт-индустрии

Индустрия спортивных товаров требует использования экономически эффективных, высокотехнологичных материалов с повышенными прочностными характеристиками. Наиболее перспективными для создания таких ПКМ являются полимерные связующие на основе эпоксидных олигомеров дианового ряда (смолы на основе бисфенола А) и олигомеров на основе дифенилметана (бисфенола F) или их смесей. Эти смолы характеризуются относительно низкой стоимостью сырья, используемого для их синтеза, способностью отверждаться с помощью большого количества разнообразных сшивающих агентов как при комнатной, так и при повышенных температурах; возможностью образовывать материалы с относительно высокими прочностными характеристиками, химической инертностью ко многим агрессивным средам и коррозионной устойчивостью; возможностью применения разнообразных улучшающих добавок или модификаторов, позволяющих из базовых полимерных рецептур получать композиции практически любого желаемого уровня технологических и эксплуатационных свойств; значительно меньшей токсичностью среди соединений класса эпоксидных смол. Это все делает их отличными кандидатами для изготовления смоляной составляющей связующих для ПКМ в спортивной и рекреационной индустрии. При всех этих преимуществах, немодифицированные отвержденные связующие на основе эпоксидных олигомеров представляют собой достаточно хрупкие материалы, имеющие низкие деформационные показатели и ударостойкость. Модификация полимеров в настоящее время остаётся одним из приоритетных направлений развития отрасли полимерного материаловедения. Однако, несмотря на высокий уровень проработанности этой проблемы, пока неизвестны способы моделирования и надежного прогнозирования свойств полимеров в процессах модификации, позволяющие создавать материалы с необходимыми эксплуатационными характеристиками. Модификаторы, встраиваясь в трехмерную сетку, могут увеличивать межузловое расстояние в отвержденной системе за счет большей молекулярной массы, обеспечивая более свободное движение поперечно сшитой структуры под действием приложенных усилий, а в некоторых случаях повышать плотность поперечных связей за счет большего числа функциональных групп по сравнению с основным олигомером. Все это способствует снижению собственной эпоксидным матрицам хрупкости, приданию повышенных свойств статической прочности и ударостойкости изделиям из армированного волокном композитного материала. При создании эпоксидных связующих с повышенным показателем ударной вязкости, являющимся одним из определяющих факторов при выборе материала изделия в спортивной индустрии, в качестве модификаторов применимы термопластичные материалы, растворимые в эпоксидном олигомере, например, поливинилформальдегидные, поливинилбутиральные смолы, фенокисмолы, поливиниловый спирт, поливинилпиридоновая смола, стирольные блочные сополимеры, состоящие из стирол-бутадиен-метилметакрилата (SBM), бутадиен-метилметакрилата (BM) и метилметакрилат-бутадиен-метилметакрилат (MBM), каучуки и др.

В последнее время специалистами по полимерным материалам большое внимание уделяется проблеме создания однокомпонентных эпоксидных связующих, перерабатываемых по препреговой технологии, в которых отвердитель диспергирован в эпоксидном олигомере и неактивен или малоактивен в процессе хранения при комнатной температуре. Главная проблема, возникающая при решении этой задачи, – высокая температура, необходимая для отверждения таких композиций, или достаточно длительная выдержка при повышенной температуре. Интенсификация процессов переработки эпоксидных полимеров в ПКМ невозможна без использования быстроотверждаемых при невысоких температурах переработки однокомпонентных связующих. С экономической точки зрения при получении изделий из ПКМ желательно, чтобы цикл формирования был как можно короче, а температура отверждения меньше. В нашей стране и за рубежом проводятся многочисленные научные исследования в этой области. Проблема ограниченной возможности использования быстроотверждающихся систем заключается в том, что обычно при сокращении времени отверждения и снижении температуры уменьшаются прочностные показатели и теплостойкость получаемых полимеров и ПКМ на их основе. Создание однокомпонентных быстроотверждаемых связующих, способных к формообразованию матрицы при невысоких температурах и без длительного режима отверждения, имеющих достаточно высокие прочностные и эксплуатационные характеристики, является одной из приоритетных задач современного полимерного материаловедения.

Для того, чтобы сократить время цикла и температуру отверждения, кроме основного отвердителя, связующее часто содержит один или несколько ускорителей отверждения (катализаторов). Многокомпонентные смеси химических веществ, способных к взаимодействию с оксидными функциональными группами, называют комплексными каталитическими отверждающими системами. Кинетические параметры отверждения связующего, обуславливаемые комплексной каталитической отверждающей системой, определяют режим формирования конечного изделия и дают возможность создания однокомпонентных эпоксидных композиций с длительной жизнеспособностью.

В качестве катализаторов обычно используют третичные амины, аминифенолы и их соли (фенольные основания Маниха), производные мочевины или имидазола, кислоты Льюиса и их комплексы с основаниями, сульфонатные соединения и т.п. С целью снижения чрезмерной активности выбранного катализатора часто прибегают к использованию его в виде микрокапсул со снижающими активность оболочками. В качестве отвердителя можно использовать латентные составы, выбранные из ряда: дициандиамид, цианамиды, гидразиды многоосновных кислот, триазолы, триазины, соли металлов органических кислот, продукты взаимодействия аминов и органических кислот, соли аминов с кислотами, ангидридами и другими соединениями, производные фосфазенов, соединения бора и др.

Создаваемые современные промышленные эпоксидные связующие обеспечивают желаемые показатели – относительно невысокую температуру, короткое время отверждения и повышенные эксплуатационные характеристики (табл. 1) [3, 4].

Таблица 1. Быстроотверждаемые однокомпонентные эпоксидные связующие.

Марка связующего	Разработчик	Жизнеспособность при температуре 23°C, суток	Режим отверждения	Температура стеклования, T_g , °C
XMTR 750 (RTM)	Cytec Industries Industrial Materials	4	120–130°C – 3,0–5,0 мин	140
XMTM710 (препрег)			130–150°C – 5,0 мин	145
HexPly® M52 (препрег)	Hexcel	24	120°C – 15,0 мин 140°C – 10,0 мин	125
HexPly M77 (препрег)		42	150°C – 2,0 мин	130
HexPly EH04 (препрег)		30	138°C – 2,0 мин	130
RP-570 (препрег)	PRF Composite Materials	30	140°C – 4,0 мин	140
G83C (препрег)	Toray	30	149°C – 20,0 мин	160
Epikote Resin TRAC 06400	Hexion	30	130°C – 1,5 мин	130
TenCate E732	Advanced Composites	14	160°C – 4,0 мин	170
ACM 1216	АО «Препрег-СКМ»	60	130°C – 20,0 мин	135

Для описания таких быстроотверждающихся полимерных связующих и препрегов на их основе, наряду с прилагательными «Quick cure», «Fast cure» и «Rapid cure», в последнее время стали использовать термин «Snap-Cure», заимствованный из терминологии клеевых композиций, который означает полное отверждение материала при сокращенном режиме формования, когда отверждение происходит за время менее одной минуты [5, 6].

Для создания быстроотверждающихся однокомпонентных эпоксидных композиций часто в связующее вводят расплав эпоксидных смол, предварительно частично прореагировавших с отвердителем (так называемые «прошедшие В-стадию отверждения»). Такой химический прием – с введением частично отвержденного олигомера в термореактивное связующее – может приводить к значительному сокращению жизнеспособности связующего в препреге при комнатной температуре, ускоренной потере его липкости и драпируемости, т.е. препрег становится хрупким. Кроме того, такие подшитые отвердителем расплавы эпоксидных систем являются дорогостоящими компонентами, так как их получение представляет собой многоступенчатый процесс, включающий плавление, смешение и частичное отверждение. Также необходим тщательный контроль степени отверждения олигомеров с целью хорошей воспроизводимости технологических свойств получаемых компонентов.

Таблица 2. Характеристики препрега марки ACM 1216 C100UD (T700-12K-SC-50C).

Характеристика	Значение
Жизнеспособность при хранении при температуре 23°C, суток	60
Содержание связующего, %	36±1
Разброс связующего по поверхностной плотности препрега, г/м ²	4
Ширина препрега, мм	300

Известно, что отверждение эпоксидных систем – это автокаталитический и высокоэкзотермичный процесс, т.е. при образовании связи между функциональными эпоксидными группами и активными группами отвердителя выделяется тепло, сопровождающее начальный процесс реакционного сшивания. Это генерируемое тепло ускоряет реакцию отверждения, которая затем образует дополнительную тепловую энергию, ускоряя реакцию дальше, и так далее. В случае использования комплексной каталитической отверждающей системы, состоящей из отвердителей разных типов, активизирующихся при различных температурах, экзотерми-

ческая энергия, создаваемая реакцией, возникающей при низкой температуре, может быть использована для активации следующей энергетически недоступной реакции, для начала которой необходима более высокая температура. Использование такого химического приема способствует получению отвержденной полимерной матрицы, соизмеримой по свойствам с матрицами, сформированными при более высокой температуре [7–9].

Такая концепция была выбрана при создании однокомпонентного эпоксидного связующего марки ACM 1216 с ускоренным режимом отверждения (табл. 1) и препрега марки ACM 1216 C100UD (T700-12K-SC-50C) на его основе (табл. 2) [10].

Возможность драпировки препрега из ткани саржа/полотно/сатин на основе связующего ACM 1216 при комнатной температуре без изменений поперечных и продольных нитей сохраняется, несмотря на ускоренный режим отверждения.

Таблица 3. Физико-механические характеристики ПКМ, изготовленного из препрега марки ACM 1216 C100UD (T700-12K-SC-50C).

Характеристика	Значение
Температура стеклования, не менее, °C (ДМА)	135
Содержание волокна в пластике (объемное), % (ASTM D 3171)	56
Степень отверждения, %	98
Предел прочности при изгибе по ГОСТ 25.604, МПа	1360
Модуль упругости при изгибе по ГОСТ 25.604, ГПа	120
Предел прочности при сжатии по ГОСТ 25.602, МПа	840
Модуль упругости при сжатии по ГОСТ 25.602, ГПа	120
Предел прочности при сдвиге методом короткой балки (ILLS) по ASTM D2344, МПа	83
Предел прочности при трехточечном изгибе по ГОСТ 25.604 (квazitропная укладка), МПа	740
Модуль упругости при трехточечном изгибе по ГОСТ 25.604 (квazitропная укладка), МПа	44

ДСК / (мВт/мг)

Рис. 1. Диаграмма ДСК процесса отверждения: а – образец смоляной составляющей связующего марки ACM 1216 с катализатором, входящим в состав комплексной отверждающей системы; б – образец смоляной составляющей связующего марки ACM 1216 с латентным отвердителем, входящим в состав комплексной отверждающей системы; в – образец связующего марки ACM 1216 с комплексной отверждающей системой. Условия съемки: атмосфера – воздух, скорость нагрева 10 °C/мин.

На рис. 1 изображены диаграммы ДСК отверждения эпоксидной смоляной составляющей связующего марки АСМ 1216 катализатором и латентным отвердителем, входящими в состав комплексной каталитической отверждающей системы: с более низкой температурой отверждения (реакция с катализатором) (рис. 1а) и с более высокой температурой отверждения (реакция с латентным отвердителем) (рис. 1б).

Из диаграммы видно, что начало реакции смоляной составляющей связующего с катализатором характеризуется более низкой температурой (120°C, кривая а, рис. 1), чем реакция смоляной составляющей связующего с латентным отвердителем (170°C, кривая б, рис. 1). Синергетический эффект влияния компонентов, входящих в комплексную отверждающую систему (катализатора и латентного отвердителя), на активность процесса отверждения связующего марки АСМ 1216 при нагревании проявляется в возможности снижения температуры отверждения до 120–130°C и времени отверждения до 20 минут (кривая в, рис. 1). Таким образом, при создании связующего марки АСМ 1216 была использована концепция переноса экзотермической энергии реакции взаимодействия связующего с катализатором, входящим в состав комплексной отверждающей системы, для получения отвержденной полимерной матрицы со свойствами, определяющимися реакцией с латентным отвердителем, но достигаемыми за короткое время отверждения (≤ 20 минут) и при более низкой температуре отверждения. Физико-механические характеристики ПКМ, изготовленного из препрега марки АСМ 1216 С100UD по ускоренному режиму формования (температура 130°C, 20 мин.), приведены в табл. 3.

Заключение

Следует отметить, что использованный алгоритм создания эпоксидного связующего «Snap-Cure» требует аккуратного выбора эпоксидных смол, катализаторов и отвердителей, так как сильная «экзотермия» реакции отверждения может привести к тому, что полимерная система «застекловывается» раньше, чем израсходуются все эпоксидные группы и степень отверждения в таком случае не будет превышать 65–70% [11]. Кроме того, велика опасность саморазогрева реакционной смеси и заброса температуры до пиковых значений, что может создать опасную ситуацию с точки зрения безопасности труда и пожарной безопасности при переработке связующего и препрега.

Однако если учесть особенности экзотермических процессов отверждения и воспользоваться опытом их регулирования, то возможно получение ПКМ на основе эпоксиполимеров по коротким и энергоэффективным режимам формования с комплексом высоких прочностных показателей и других свойств.

Литература

- Панина Н.Н., Ким М.А., Гуревич Я.М., Григорьев М.М., Чурсова Л.В., Бабин А.Н. Связующие для безавтоклавного формования изделий из полимерных композиционных материалов. // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. №10. С. 18–27.
1. Рынок спортивных композитов – глобальные прогнозы до 2021 года. URL: <http://basalt.today/2016/06/5270/>.
2. Официальный сайт Composites World URL: <http://www.compositesworld.com/blog/post/jec-world-2017-show-report-part-1>.
3. Sara Black. Epoxies continue to be developed for faster cure to meet automotive production rates. Automotive Composites: Thermosets for the Fast Zone. URL: <http://www.compositesworld.com/articles/automotive-composites-thermosets-for-the-fast-zone>.
4. On-bonder curing improves packaging productivity. URL: <http://electroiq.com/blog/2001/09/on-bonder-curing-improves-packaging-productivity>.
5. Gorovaya T.A., Korotkov V.N. Quick cure of thermosetting composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 1996. Vol. 27. №10. P. 953–960.
7. Чурсова Л.В., Ткачук А.И., Панина Н.Н., Гуревич Я.М., Бабин А.Н., Малков Г.В. Изучение отверждения системы дициандиамида – эпоксидиановый олигомер в присутствии несимметричной мочевины методом импульсного ЯМР // Клеи. Герметики. Технологии. 2015. № 3. С. 35–39.
8. Чурсова Л.В., Ткачук А.И., Панина Н.Н., Гуревич Я.М., Бабин А.Н., Малков Г.В. Исследование механизма отверждения системы дициандиамида – эпоксидиановый олигомер в присутствии несимметричной мочевины // Клеи. Герметики. Технологии. 2014. № 8. С. 2–12.
9. Ткачук А.И., Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гуревич Я.М., Бабин А.Н., Малков Г.В. Влияние состава комплексной каталитической системы отверждения дициандиамида – несимметричная мочевина на тепловой эффект реакции полимеризации эпоксидиановых олигомеров // Клеи. Герметики. Технологии. 2014. № 11. С. 2–8.
10. Баторова Ю.А., Коган Д.И., Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Голиков Е.И., Уткина Т.С. Полимерные композиционные материалы на основе эпоксидного связующего с ускоренным режимом отверждения // Современные проблемы химической науки и фармации: сб. материалов VI всероссийской. конференции с международным участием. Чебоксары: Чуваш. Ун-та. 2017. с. 162–163.
11. Сорокин М.Ф., Кочнова З.А., Шодэ Л.Г. Химия и технология пленкообразующих веществ. М.: Химия. 1989. 480 с.