

Перспективные полимерные материалы для конструкционных композиционных изделий с энергоэффективным режимом формования

Advanced polymer materials with energy-efficient molding mode for structural composite products

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

Е.И. ГОЛИКОВ, И.А. ШАРОВА, Ю.А. БАТОРОВА

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

E.I. GOLIKOV, I.A. SHAROVA, Y.A. BATOROVA

АО «Препрег-СКМ», Россия, Москва

Prepreg-SCM JSC, Moscow, Russia

l.chursova@umatex.com

В работе рассматриваются полимерные материалы: эпоксидное связующее и пленочный клей с энергоэффективным режимом формования. Полимерные материалы пригодны для создания конструкционных полимерных композиционных изделий на основе волокнистых наполнителей, получаемых по препреговой технологии. Материалы применяются при изготовлении высоконагруженных, средне- и малонагруженных конструкций, которые могут быть использованы в авиационной, космической, автомобиле-, судостроительной промышленности, железнодорожном транспорте и других областях.

Ключевые слова: эпоксидное связующее, полимерные композиционные материалы, пленочный клей, энергоэффективный режим формования

The epoxy resin and adhesive film with energy-efficient molding process are considered in present paper. These materials are suitable for production of structural polymer composite products based on fibrous fillers obtained by prepreg technology. They can be used in the aviation, space, automobile, shipbuilding, railway transport and other fields.

Keywords: epoxy resin, polymer composites, adhesive film, power efficient moulding process

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-3-4-52-54

Введение

Техника и технология, являясь продуктами цивилизации и прогресса, движимые накопленным человечеством опытом и знаниями, плодами передовых научных исследований, не стоят на месте, постоянно совершенствуются. Развивающаяся быстрыми темпами современная промышленность требует новых разработок, в том числе и в области создания высокотехнологичных материалов с инновационной составляющей, характеризующихся прогрессивными улучшенными эксплуатационными свойствами. Наблюдаемое активное использование в различных областях науки, техники и спорта полимерных композиционных материалов (ПКМ), армированных волокнистыми наполнителями на основе высокопрочных волокон и термореактивной полимерной матрицы, для создания высококачественных пользовательских продуктов различных форм, размеров и сложности расширяет производственные возможности практически любой отрасли, обеспечивая при этом легкую коррозионностойкую альтернативу традиционным металлическим материалам [1].

В последнее время особенно остро встал вопрос снижения стоимости композиционных конструкций, которые всегда были дороже аналогичных деталей, выполненных из металла. Цена изделия из ПКМ определяется прежде всего стоимостью волокна, полимерного связующего, расходных материалов, оборудования, а также трудоемкостью и энергоёмкостью их изготовления, и должна иметь устойчивую тенденцию к дальнейшему ее снижению. Значительная составляющая стоимости современных ПКМ связана с большими энергозатратами автоклавной технологии, широко используемой в настоящее время при изготовлении силовых деталей во многих ответственных отраслях промышленности, а также с высокой стоимостью такого технологического оборудования. С учетом постоянно увеличивающихся объемов производства конструкций из ПКМ возрастает необходимость разработки промышленных тех-

нологий безавтоклавного формования (out-of-autoclave). В последнее время ведущие специалисты полимерного материаловедения и разработчики изделий из ПКМ активно проводят работы по внедрению в промышленность энергоэффективных безавтоклавных методов получения деталей конструкционного назначения [2–7].

Снижения себестоимости изготовления ПКМ можно также добиться за счет использования связующих, способных быстро отверждаться при невысоких температурах (130–150°C) и создавать ПКМ, не понижая их прочностные и термомеханические характеристики. Возможность реализации энергоэффективных режимов формования таких ПКМ в большей степени определяется использованием эпоксидных связующих, содержащих в своем составе определенные типы отвердителей и ускорителей отверждения, которые, благодаря своей химической природе, способны образовывать при невысоких температурах и коротких режимах отверждения композиционные материалы с повышенными прочностными и термомеханическими характеристиками. Это позволяет сократить время изготовления конструкций и деталей, обеспечивая экономию затрат и повышенную производительность получения конечного материала.

Полимерные материалы для ПКМ с энергоэффективным режимом формования

Изделия конструкционного назначения обычно изготавливаются из препрегов, представляющих собой волокнистый наполнитель, предварительно совмещенный с термореактивным связующим, характеризующимся высокой температурой стеклования (T_g), чтобы обеспечить надежность и безопасность эксплуатации конструкций из ПКМ в случае воздействия высоких эксплуатационных температур (не исключая аварийных случаев при «забросе» температуры) или влияния очень высокой влажности в течение длительного времени, приводящего к нежелательному влагонасыщению полимерной матрицы и снижению ее теплостойкости до допустимых значений. Используемое современное оборудование для получения препрегов

в АО «Препрег-СКМ» позволяет эффективно регулировать и постоянно контролировать содержание связующего, способствуя получению так называемых «калиброванных» препрегов, которые обеспечивают такое важное требование к конструкционным пластикам как воспроизводимость свойств отвержденного композита.

Для получения изделий из ПКМ по энергосберегающей безавтоклавной технологии также возможно использование метода вакуумного формования пакета из препрега. В последующем выложенный на оснастку препрег формируется под действием давления вакуума. Указанные процессы стали осуществимы на практике благодаря ассортименту приспособлений и вспомогательных материалов, разработанных с использованием современных материалов и технологий [2–4].

Для создания перспективных ПКМ конструкционного назначения по препреговой технологии с энергоэффективными режимами отверждения, характеризующихся возможностью формования по традиционной автоклавной или низкотемпературной безавтоклавной вакуумной ресурсосберегающей технологии, АО «Препрег-СКМ», было разработано однокомпонентное безрастворное эпоксидное связующее марки АСМ 102, которое способно формировать в процессе отверждения полимерную матрицу с рабочей температурой не ниже +100°C ($T_g = 150^\circ\text{C}$), характеризующуюся высокими физико-механическими характеристиками (прочностью при растяжении при температуре 25°C не менее 80 МПа, относительным удлинением при разрыве 3% и модулем упругости 3,4 ГПа). Разработанное связующее имеет оптимальные показатели вязкости, обеспечивающие возможность удаления воздуха из сборки пакета, а при повышении температуры формирует монолитный материал [8].

Достижение оптимального соотношения прочностных, термомеханических и технологических характеристик при создании связующего АСМ 102 стало возможным благодаря химической модификации смеси базовых эпоксиолигомеров, обеспечивающих высокую прочность, теплостойкость и влагостойкость, и термопластичных модификаторов, формирующих сеперывную фазовую морфологию полимерной матрицы, тем самым повышая упругие и диссипативные свойства. Использование в составе эпоксидного связующего марки АСМ 102 комплексной отверждающей системы, содержащей оптимально сбалансированное количество аминных отвердителей и ускорителя отверждения, обеспечивает активное формообразование полимерной матрицы при температурах 130–150°C и невысокую скорость взаимодействия функциональных групп при комнатной температуре, что в итоге позволяет получать высокую степень сохранения технологических характеристик (вязкость и липкость) эпоксидного связующего и его повышенную жизнеспособность в препреге. Кроме того, оптимизация показателя липкости связующего АСМ 102 при комнатной температуре делает препреги на его основе пригодными не только для ручной, но и для автоматизированной выкладки при изготовлении ПКМ, что позволяет повысить качество изготавливаемых изделий из ПКМ за счет исключения человеческого фактора, поднять культуру производства благодаря отсутствию длительного контакта рабочего с препрегом в процессе выкладки заготовки детали, что обеспечивает переход на новый уровень реализации технологии изготовления изделий.

Разработанные препреги на основе безрастворного эпоксидного связующего марки АСМ 102 характеризуются длительным сроком хранения (не менее 45 суток) при температуре 25°C, не содержат летучих компонентов, обеспечивают химическую стабильность благо-

даря отсутствию побочных реакций при хранении и использовании, характеризуются хорошей драпируемостью и оптимальной липкостью при применении и могут быстро отверждаться без значительного саморазогрева реакционной смеси и заброса температуры до пиковых значений, что могло бы создать опасную ситуацию с точки зрения безопасности труда и противопожарной защиты при переработке препрега. Препреги с такими характеристиками являются перспективными материалами для создания композиционных материалов конструкционного назначения с энергоэффективными режимами отверждения, в том числе по низкотемпературным безавтоклавным ресурсосберегающим технологиям формования изделий.

Установленные в ходе исследований термомеханические характеристики образцов пластика на основе эпоксидного связующего марки АСМ 102 и угленополнителей марок АСМ-С200Т и АСМ-С130Р соответствуют значениям: $T_{gdry} = 148^\circ\text{C}$ и $T_{gwet} = 118^\circ\text{C}$ (влагонасыщение 1,2%). Физико-механические характеристики материалов, полученных безавтоклавным методом вакуумного формования препрега АСМ 102-С200Т, несколько уступают по показателям образцам, полученным по традиционной технологии автоклавного формования (таблица 1).

Изготовленные детали из ПКМ на основе препрега марки АСМ 102-С200Т по безавтоклавной вакуумной препреговой технологии характеризуются более низкими прочностными свойствами (снижение до 25%) по сравнению с материалами, полученными с использованием автоклавного оборудования, ввиду их повышенной пористости и толщины монослоя в сравнении с пластиками, полученными вакуум-автоклавным способом, где процесс формования ведётся с приложением избыточного давления формования до 0,7 МПа [3]. Таким образом, изготовление силовых и особо ответственных конструкций и деталей из углепрепрегов на основе связующего марки АСМ 102 необходимо осуществлять с использованием автоклава, а средне- и малонагруженные конструкции можно изготавливать способом вакуумного формования в термощкафу, на обогреваемой оснастке или других неавтоклавных установках. Для решения комплексной задачи по повышению упруго-прочностных характеристик материалов, формируемых по вакуумной безавтоклавной технологии, улучшению качества изготавливаемых деталей и стабильности свойств ПКМ необходимо создание и отработка современной оптимизированной технологии серийного промышленного производства [7, 9].

С точки зрения повышения энергоэффективности процессов изготовления изделий из ПКМ, в частности, различных элементов многослойных (сотовых) конструкций, целесообразно применять интегральную схему формования с использованием препрега с энергоэффективным режимом отверждения и пленочного клея, который должен иметь определенную тиксотропность; обеспечить полную совместимость используемых материалов конструкции (связующее и клей), а также совпадение их температур формования, что даст возможность создания монолитной и бездефектной структуры ПКМ. Интегральная схема формования позволяет проводить склеивание и получение изделий за один технологический цикл, что существенно уменьшает цикл производства конечных изделий.

Создание конструкционных пленочных клеев повышенной прочности с энергоэффективными режимами отверждения, позволяющими проводить совместное формование с препрегами, обладающими схожими энергоэффективными режимами отверждения, является в настоящее время актуальным.

Таблица 1. Физико-механические характеристики образцов углепластика на основе связующего марки АСМ 102.

| Характеристики углепластиков при температуре 25°C | Безавтоклавная технология | | Автоклавная технология (давление 5 бар) | Квота превосходства материала на основе С200Т автоклавного формования |
|---|---------------------------|---------------|---|---|
| | АСМ 102-С130Р | АСМ 102-С200Т | АСМ 102-С200Т | |
| Предел прочности при растяжении σ_{11+} , МПа (ASTM D3039) | 1250 | 790 | 1000 | +25% |
| Модуль упругости при растяжении E_{11+} , ГПа | 91 | 67 | 74 | +10% |
| Предел прочности при сжатии σ_{11-} , МПа (ASTM D6641) | 842 | 717 | 766 | +7% |
| Модуль упругости при сжатии E_{11-} , ГПа | 105 | 63 | 79 | +25% |
| Предел прочности при сдвиге τ_{13} , МПа (ASTM D2344) | 70 | 68 | 85 | +25% |

В качестве технологического компонента в комбинации с препрегами на основе связующего марки АСМ 102 при изготовлении изделий из ПКМ был разработан эпоксидный пленочный клей марки АСМ 102К с коротким режимом отверждения, способный к формообразованию при невысоких температурах (до 130°C) и давлениях, без выделения при этом летучих продуктов. Клей АСМ 102К обеспечивает оптимальную липкость и вязкость, а также высокий уровень прочности клеевых соединений (предел прочности при сдвиге отвержденного клеевого соединения при температуре 25°C – 28 МПа; предел прочности при отрыве от сот при температуре 25°C – 5,5 МПа) и за счет этого повышенный ресурс и надежность клеевых конструкций (сотовых и слоистых) в процессе эксплуатации.

При разработке клеевого связующего для создания пленочного клея марки АСМ 102К была решена задача по исключению возможности нежелательного стекания клея с вертикальных поверхностей при формировании клеевого соединения. В состав разработанной клеевой композиции включено большое количество модификаторов вязкости (каучуки, высоковязкие эпоксидные олигомеры, термопласты), которые обеспечивают повышенные тиксотропные свойства клея и стабильность при его использовании. Сравнение реологических характеристик клеевого связующего, используемого для получения пленочного клея марки АСМ 102К, и связующего марки АСМ 102 (рис. 1) показывает, что вязкость клея и связующего значительно отличаются.

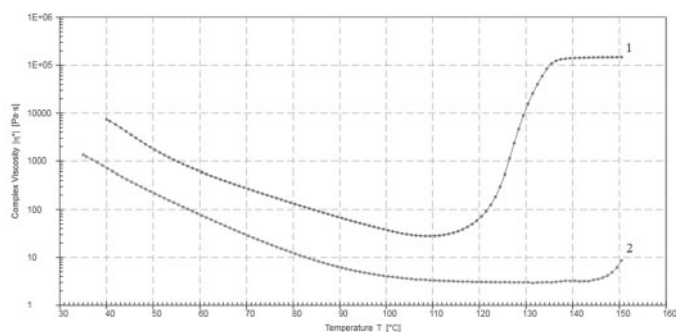


Рис. 1. Зависимость вязкости образцов от температуры при динамическом нагревании со скоростью 2°C/мин: 1 – клеевого связующего, используемого для получения пленочного клея марки АСМ 102К; 2 – связующего марки АСМ 102.

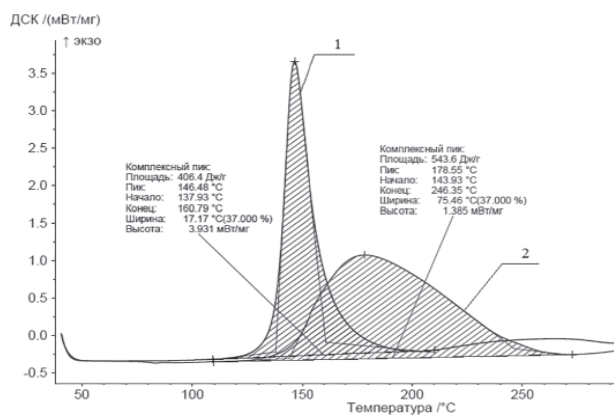


Рис. 2. Диаграмма ДСК отверждения образцов: 1 – клеевого связующего, используемого для получения пленочного клея марки АСМ 102К; 2 – связующего марки АСМ 102. Скорость нагрева образцов при испытании – 10 град/мин, атмосфера – азот.

При температуре 110°C вязкость клеевого связующего, используемого для получения пленочного клея марки АСМ 102К (рис. 1, кривая 1), достигает минимального значения – 28,0 Па·с, а при дальнейшем повышении температуры она начинает резко расти вследствие начала активного химического взаимодействия компонентов связующего. У связующего марки АСМ 102 минимальное значение вязкости 3,8 Па·с наблюдается при более высокой температуре 130°C (рис. 1, кривая 2). Такое реологическое поведение тиксотропной композиции клеевого связующего, используемого для получения пленочного клея марки АСМ 102К (быстрое нарастание вязкости до достижения температуры, при котором связующее марки АСМ 102 имеет минимальное значение вязкости), исключает стекание клея с вертикальных поверхностей и формирует прочное клеевое соединение.

Несмотря на то, что температура формования связующего марки АСМ 102 и клеевого связующего, используемого для получения

пленочного клея марки АСМ 102К, совпадает, кинетические параметры отверждения, определенные методом ДСК (рис. 2), различаются и сопоставимы с данными реологических исследований (рис. 1). Отверждение клеевого связующего начинается при более низких температурах (температура начала реакции 110°C (рис. 2, кривая 1)), формируя при этом высоковязкую полимерную массу, которая не вытекает из формируемого клеевого шва, а затем при дальнейшем повышении температуры выше 130°C происходит его совместное отверждение со связующим марки АСМ 102.

Сравнение реологических характеристик и кинетических параметров отверждения (рис. 1 и 2) образцов связующего марки АСМ 102 и клеевого связующего, используемого для изготовления пленочного клея марки АСМ 102К, позволяет сделать заключение о возможности проводить процессы склеивания и формования изделий из ПКМ с исследуемыми материалами за один технологический цикл.

Заключение

Расплавное эпоксидное связующее марки АСМ 102, препреги на его основе и пленочный клей марки АСМ 102К пригодны для переработки по эффективным автоматизированным технологиям, характеризуются энергоэффективным и ресурсосберегающим температурно-временным режимом отверждения (температура отверждения не выше 130°C, длительность не более трех часов), позволяют снизить энергозатраты на формирование конструкционных деталей, делая их конкурентоспособными по стоимости с металлическими конструкциями. Получаемые препреги с длительной жизнеспособностью при комнатной температуре (не менее 45 дней) дают возможность снизить энергозатраты на их транспортирование и хранение до момента переработки за счет исключения использования холодильной техники.

Эпоксидное связующее марки АСМ 102, препреги на его основе и пленочный клей марки АСМ 102К пригодны для создания конструкционных полимерных композиционных материалов на основе волокнистых наполнителей, получаемых по препреговой технологии, применяемых при изготовлении высоконагруженных, средне- и мало нагруженных конструкций, которые могут быть использованы в авиационной, космической, автомобильной, судостроительной промышленности, железнодорожном транспорте и других областях техники.

Углепластики на основе связующего марки АСМ 102 в настоящий момент проходят испытания в соответствии с программой общей квалификации авиационных материалов, в ходе которых будут подтверждены упруго-прочностные характеристики, а также стойкость к воздействию различных агрессивных сред и термовлажному старению, что определит возможность их применения в деталях авиационной техники.

Литература

1. Официальный сайт компании "Innovative Composite Engineering", URL: <http://www.innovativecomposite.com/industries>, дата обращения 05.06.2018.
2. 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.
3. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Абрамов П.А. Пути повышения качества деталей из ПКМ при вакуумном формовании // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2012. т. 14. № 4 (3). С. 831–838.
4. Постнова М.В., Постнов В.И. Опыт развития безавтоклавных методов формирования ПКМ // Труды ВИАМ. 2014. №4. URL: <http://viam-works.ru/>, дата обращения 05.06.2018.
5. Karen Fisher Mason. Autoclave Quality Outside the Autoclave // Composites High-Performance. 2006.
6. Хрульков А.В., Григорьев М.М. Безавтоклавные технологии переработки полимерных композиционных материалов нового поколения // Сборник докладов конференции ФГУП ВИАМ. 2015. С. 9.
7. Вешкин Е.А. Технологии безавтоклавного формования низкопористых полимерных композиционных материалов и крупногабаритных конструкций из них. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва. ВИАМ. 2016. 146 с.
8. Официальный сайт компании «АО Препрег-СКМ», URL: http://pregreg-acm.com/assets/tex_xarakter.pdf, дата обращения 05.06.2018.
9. Тимошков П.Н., Хрульков А.В., Язвенко Л.Н., Усачева М.Н. Композиционные материалы для безавтоклавной технологии (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. №3. URL: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=1227, дата обращения 05.06.2018.