

## Исследование комплекса технологических и эксплуатационных свойств сферопластика на основе эпоксидного связующего

### Study of the complex of technological and operational properties of spheroplastics based on epoxy binder

*А.В. КОВАЛЕНКО, Я.М. ГУРЕВИЧ, А.И. ЛУКИНА, И.И. СОКОЛОВ*

*A.V. KOVALENKO, Y.M. GUREVICH, A.I. LUKINA, I.I. SOKOLOV*

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский государственный институт авиационных материалов», Москва  
All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials, Federal State Unitary Enterprise, Moscow

admin@viam.ru

В статье сформулированы основные требования к технологическим и эксплуатационным свойствам полимерных композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера и полых стеклянных микросфер. Разработанные материалы на основе связующего ВСЭ-34 имеют регулируемую вязкость, а также хорошо совместимы по химической природе и режимам переработки с материалом обшивки сотовой конструкции. Материалы, рассмотренные в настоящей статье, предназначены для заполнения участков сотовых конструкций при изготовлении панелей крыла, элементов механизации крыла и др. Показано, что разработанные ФГУП «ВИАМ» материалы отвечают поставленным требованиям и соответствуют по уровню свойств лучшим зарубежным аналогам.

**Ключевые слова:** сферопластик, синтактные материалы, связующее, цианэфирные связующие, закрытоячеистые материалы, алюминиевые соты

In the article, the basic requirements for the technological and operational properties of polymer composite materials based on epoxy oligomer and hollow glass microspheres are formulated. The developed materials based on the VSE-34 binder have adjustable viscosity and are well compatible in chemical nature and processing modes with the covering for honeycomb structures. The materials considered are intended for filling sections of honeycomb core constructions in the manufacture of wing panels, high-lift devices, etc. It is shown that the materials developed by the VIAM State Research Center meet the set requirements and correspond in terms of properties to the best foreign analogues.

**Keywords:** sphere, microsphere, polymer composition materials, syntactic materials, oligomers, resins, close-pores polymeric foam

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-52-54

#### *Введение*

В последнее время широкое распространение в авиастроении получило применение полимерных сферопластиков для местного упрочнения панелей сотовых конструкций с целью повышения их прочности и жесткости в зонах установки крепежа, для заделки торцевых участков, заполнения различных полостей, закрепления электротехнических кабелей. Помимо соединения элементов конструкций, сферопластик при эксплуатации участвует в восприятии и передаче действующих нагрузок, сохраняя требуемый уровень прочности и долговечности соединения.

В настоящее время все большее распространение приобретает технология совмещенного формования обшивок из полимерных композиционных материалов с сотовым наполнителем со сферопластиком. Выбор состава сферопластика для авиационных сотовых конструкций определяется комплексом предъявляемых к материалу требований – достаточная жизнеспособность и вязкость для заполнения различных участков сотовых конструкций; сочетание высоких физико-механических и адгезионных свойств; обеспечение совместной работоспособности конструкции со сферопластиком.

Для заполнения участков сотовых конструкций при изготовлении панелей крыла, элементов механизации крыла и др. с применением препрегов на основе связующего различных типов необходимо разработать сферопластик с регулируемой вязкостью, совместимый по химической природе и режимам переработки с материалом обшивки сотовой конструкции.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13.2: Конструкционные ПКМ («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки»).

#### *Объекты и методы исследования*

На основании анализа научно-технической информации в области сферопластиков с регулируемой вязкостью и ранее проведенных в ФГУП «ВИАМ» исследований для достижения необходимых технологических (регулируемая вязкость, температура отверждения до 130°C) и физико-механических характеристик был осуществлен выбор исходных компонентов сферопластика:

- модифицированная эпоксидная смола;
- комплекс латентных отвердителей с ускорителями: дициандиамин (ДЦДА) и производные мочевины;
- термопластичные агенты для регулирования вязкости – полиэфирсульфон, полиэфирэфиркетон, аэросил;
- полые микросферы – стеклянные различного номинала и полимерные – для повышения твердости, прочности при сжатии;
- стеклянные или углеродные волокна для повышения теплоустойчивости, прочности при растяжении, ударной вязкости.

#### *Экспериментальная часть и обсуждение результатов*

В ходе работы необходимо было получить связующее, обладающее пониженной вязкостью для обеспечения возможности высокого наполнения микросферами. С этой целью нами было изготовлено несколько образцов состава связующего для сферопластика с различным соотношением исходных компонентов – эпоксидиановой смолы (DER-330), толуилendiизоцианата (ТДИ), ДЦДА, UR 800, аэросила – для обеспечения требуемого уровня свойств получаемого материала.

Проведено исследование влияния соотношения исходных компонентов и условий синтеза связующего для сферопластика на его

динамическую и изотермическую вязкость. Влияние состава связующего на его реологические свойства представлено в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что при повышении температуры проведения синтеза от 120°C до 150°C вязкость связующего при 60°C увеличивается с 7,2 до 48,7 Па·с. При повышении температуры определения вязкости до 100°C, показатели вязкости становятся близкими по значению.

Увеличение содержания ТДИ в связующем с 6,9 до 12,9 приводит к увеличению вязкости связующего при температуре 60°C с 10,9 Па·с до 194 Па·с, повышение температуры испытания до 100°C приводит к резкому снижению вязкости от 0,3 до 2,3 Па·с.

**Таблица 1. Влияние состава связующего для сферопластика на его реологические свойства.**

| № образца сферопластика | Температура синтеза | Вязкость связующего при температуре, Па·с |      |       |
|-------------------------|---------------------|-------------------------------------------|------|-------|
|                         |                     | 60°C                                      | 70°C | 100°C |
| 1                       | 120                 | 7,2                                       | 2,8  | 0,8   |
| 2                       | 130                 | 29,5                                      | 8,9  | 0,8   |
| 3                       | 135                 | 36,1                                      | 11,3 | 0,9   |
| 4                       | 145                 | 41,9                                      | 11,9 | 1,1   |
| 5                       | 150                 | 48,7                                      | 12,3 | 1,2   |
| 6                       | 145                 | 10,9                                      | 3,4  | 0,3   |
| 7                       | 145                 | 37                                        | 10,2 | 0,7   |
| 8                       | 145                 | 135                                       | 31,2 | 1,6   |
| 9                       | 145                 | 194                                       | 46,2 | 2,3   |

Таким образом, снижение содержания ТДИ позволяет добиться требуемых реологических характеристик связующего для сферопластика: пониженная вязкость при динамическом нагревании (вязкость менее 5 Па·с при 70°C) обеспечивает возможность введения необходимого количества наполнителя для снижения плотности и увеличения прочности материала.

Исходя из данных, приведенных в таблице 1, для наполнения микросферами выбраны два состава связующего для сферопластика, различающиеся содержанием толуилендиизоцианата:

- DER-330; ТДИ – 6,9%; ДЦДА; UR800; аэросил;

- DER-330; ТДИ – 11,5%; ДЦДА; UR800; аэросил.

Нами было исследовано влияние соотношения связующего и наполнителей на характеристики сферопластика (вязкость, плотность, температура стеклования, прочность при сжатии).

Влияние состава сферопластика на его характеристики представлено в таблице 2.

Установлено, что использование полимерных сфер приводит к существенному снижению механической прочности сферопластика при сжатии. Так, замена 40 объемных процентов стеклянных сфер на полимерные снижает прочность при сжатии сферопластика с 54 до 17,2 МПа при температуре отверждения 130°C.

Исследование свойств образцов сферопластика показало, что вязкость сферопластика можно регулировать в зависимости от

содержания в его составе микросфер от 20 до 25% (изменение вязкости в диапазоне от 385/410 до 1430/1690 Па·с), при этом плотность находится в диапазоне 0,63–0,5 г/см<sup>3</sup>. Увеличение содержания микросфер приводит к небольшому снижению механической прочности сферопластика с 54 до 48,4 МПа. Содержание микросфер в сферопластике 10% приводит к получению сферопластика с плотностью 0,86, что значительно превышает требуемое по ТЗ значение.

Таким образом, использование системы, содержащей 20–25% стеклянных микросфер, позволяет получить сферопластик с регулируемой вязкостью и требуемыми значениями характеристик.

Исследовано влияние технологических параметров изготовления (температура и время синтеза) на вязкость и температуру стеклования сферопластика.

Исследование проводили на системе: DER-330; ТДИ – 5,51%; ДЦДА; UR800; аэросил, сферы стеклянные гр.3 – 20%. Влияние технологических параметров изготовления на характеристики сферопластика представлено в таблице 3.

Установлено, что при температуре смешения компонентов сферопластика до 90°C температура и время синтеза не оказывают влияния на вязкость сферопластика и его температуру стеклования (137–139°C), так как происходит физико-химический процесс гомогенизации компонентов без протекания химической реакции в массе. Изготовление сферопластика при температуре 100°C приводит к значительному увеличению вязкости системы (890 Па·с при 80°C), что значительно усложняет процесс его изготовления. При температуре 90°C смешение компонентов происходит при меньших нагрузках на оборудование вследствие более низкой вязкости композиции.

**Таблица 3. Реологические и термомеханические свойства сферопластика.**

| № | Температура синтеза, °C | Время синтеза, мин | Вязкость сферопластика при 80°C, Па·с | Температура стеклования сферопластика, °C |
|---|-------------------------|--------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------|
| 1 | 70                      | 30                 | 390                                   | 139,2                                     |
| 2 | 80                      | 30                 | 382                                   | 137,8                                     |
| 4 | 90                      | 30                 | 385                                   | 139,3                                     |
| 5 | 100                     | 30                 | 890                                   | 137,6                                     |
| 6 | 90                      | 20                 | 382                                   | 139,3                                     |
| 7 | 90                      | 60                 | 378                                   | 139,3                                     |

Таким образом, установлены оптимальные технологические параметры изготовления сферопластика: температура смешения компонентов – 90°C, время перемешивания 20 мин.

## Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1. С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

**Таблица 2. Составы и свойства образцов сферопластиков.**

| № образца | Состав сферопластика |                |                           |                     | Вязкость при 80°C, Па·с | Плотность, г/см <sup>3</sup> | Прочность при сжатии, МПа | Температура стеклования, °C |
|-----------|----------------------|----------------|---------------------------|---------------------|-------------------------|------------------------------|---------------------------|-----------------------------|
|           | Связующее 1, %       | Связующее 2, % | Сферы стеклянные гр. 3, % | Сферы полимерные, % |                         |                              |                           |                             |
| 1         | 90                   |                | 10                        | –                   | –                       | 0,86                         | –                         | 138,5                       |
| 2         | 80                   |                | 20                        | –                   | 385                     | 0,63                         | 54,0                      | 139,3                       |
| 3         | 75                   |                | 25                        | –                   | 1430                    | 0,50                         | 50,4                      | 138,9                       |
| 4         | 82,19                |                | 16,44                     | 1,37                | 1730                    | 0,46                         | 17,2                      | –                           |
| 5         | 78,45                |                | 20,92                     | 0,63                | 936                     | 0,52                         | 22,0                      | –                           |
| 6         |                      | 75             | 25                        | –                   | 1690                    | 0,50                         | 50,2                      | 153                         |
| 7         |                      | 80             | 20                        | –                   | 410                     | 0,63                         | 52,4                      | 152,9                       |

2. Раскутин А.Е., Соколов И.И. Углепластики и стеклопластики нового поколения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2013. № 4. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 01.09.2016).
3. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. № 1. С. 36–39.
4. Чурсова Л.В., Раскутин А.Е., Гуревич Я.М., Панина Н.Н. Связующее холодного отверждения для строительной индустрии // Клеи. Герметики. Технологии, 2012. №5. С. 40–44.
5. Власенко Ф.С., Раскутин А.Е. Применение полимерных композиционных материалов в строительных конструкциях // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2013. №8. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 01.09.2016).
6. Реестман Г. Добавки для SMC/BMC // Композитный мир. 2014. № 6. С. 18–28.
7. Каблов Е.Н., Гуняев Г.М., Ильченко С.И., Кривонос В.В. Конструкционные углепластики с повышенной проводимостью // Авиационные материалы и технологии, 2004. №2. С. 25–36.
8. Gedan-Smolka M., Muller A. Electron pretreatment of sheet molding compounds (SMC). – Progress in Organic Coatings, Volume 72, Issues 1–2, Pages 159–167, 2011.
9. DeRosa R. and Telfeyan E., Mayes J.S. Alfred University, Current State of Recycling Sheet Molding Compounds and Related Materials. – Journal of Thermoplastic Composite Materials, vol. 18, 2005.
10. Михеев С.В., Строганов Г.Б., Ромашин А.Г., Керамические и композиционные материалы в авиационной технике. М.: Альтекс, 2002. 276 с.
11. Dufor M.L., Detalle V., Gauthier B., Sammut P. (April 2005) Low-coherence interferometry, an advanced technique for metrology and industry. – Insight – nondestructive testing and condition monitoring. 47 (4): 216–219.
12. Blitz, Jack; G. Simpson (1991) Ultrasonic methods of nondestructive testing. Springer-Verlag New-York., LLC.
13. Давыдова И.Ф., Кавун Н.С. Стеклопластики – многофункциональные композиционные материалы // Авиационные материалы и технологии, 2012. №5. С. 253–265.
14. Вавилова М.И., Кавун Н.С. Свойства и особенности армирующих стеклянных наполнителей, используемых для изготовления конструкционных стеклопластиков // Авиационные материалы и технологии. 2014. №3. С. 33–37. DOI: 10/18577/2017-9140-2014-0-3-33-37
15. Sokolov I.I. Microsphere foam with cold-cure adhesive bonding for aircraft equipment // Polymer Science. Series D. 2014. Т. 7. №1. С. 37–39.