

Полимерный наполнитель для технологии ускоренного формования

Polymer filler for accelerated molding technology

М.А. КАПУСТЯНСКАЯ, Я.М. ГУРЕВИЧ, К.С. МИШУРОВ

M.A. KAPUSTYANSKAYA, Y.M. GUREVICH, K.S. MISHUROV

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»

Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

All-Russian scientific research institute of aviation materials NRC «Kurchatov institute», Moscow, Russia

MKapust@rambler.ru

В настоящей работе приведены результаты исследования полимерного наполнителя для технологии быстрого формования “crush-core”. Были исследованы разные составы композиций, температурные режимы отверждения, а также рассмотрена полнота прохождения химической реакции при различных температурных режимах. Отдельно исследовалась глубина протекания реакции отверждения с целью получения наполнителя, перерабатываемого по единому технологическому циклу продолжительностью не более 1 часа при температуре 140°C, совместно с обшивками на основе препрега стеклопластика.

Ключевые слова: полимерный наполнитель, сферопластик, полимерный композиционный материал, сотовый наполнитель, эпоксидное связующее, микроструктура

This paper presents the results of the study of a polymer filler for the “crush-core” rapid molding technology. Different formulations of the compositions, temperature regimes of curing were investigated, and the completeness of the passage of a chemical reaction under various temperature regimes was also considered. The depth of the curing reaction was separately studied in order to obtain a filler processed in a single technological cycle lasting no more than 1 hour at a temperature of 140°C, together with skins based on fiberglass prepreg.

Keywords: polymer fill, spheroplastic, PCM, honeycomb fill, epoxy binder, microstructure

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-50-53

Введение

Основными требованиями, предъявляемыми к материалам нового поколения для сложных технических систем, являются:

- фундаментальные исследования для создания опережающего научно-технического задела;
- «зеленые» технологии;
- реализация полного жизненного цикла с использованием информационных технологий;
- неразрывность материала, технологии, конструкции и оборудования [1].

Ответом на повышение требований к современной технике стало обширное использование композиционных материалов в различных отраслях промышленности. Это связано с тем, что традиционные материалы не всегда обладают свойствами, необходимыми в современной инженерной практике [2–3]. Затраты на производство полимерных композиционных материалов (ПКМ) быстро окупаются в связи с тем, что в сравнении с традиционными материалами ресурс работы изделий, изготовленных на их основе, увеличивается в 2–3 раза, материалоемкость, расходы на транспортировку, монтажные работы, а также энергоемкость уменьшаются в 2–5 раз.

Востребованность в авиастроении и космонавтике обусловлена низкой плотностью полимерных материалов, весовой эффективностью, высокими механическими характеристиками, атмосферостойкостью, возможностью модифицирования и эксплуатации в различных технических условиях [4]. Многообразие комбинаций исходных материалов и их компонентов, технологий переработки и изделий практически бесконечны и имеют ограничения только на уровне развития науки и техники.

Использование ПКМ – один из самых перспективных путей развития машиностроения, авиастроения, космонавтики, строительства и судостроения [5–6]. Основой является полимерная матрица, которая отвечает за теплостойкость, способность реализовывать механические свойства наполнителей, стойкость к воз-

действиям климатических факторов, био- и химическую стойкость [7]. Наполнители регулируют технологические свойства и физико-механические свойства, например, плотность, прочность, модуль упругости. На международном и российском рынке наибольшее распространение получили углепластики, стеклопластики, базальтопластики и т.п.

Еще с 50-х годов прошлого века в авиастроении стали широко применяться трехслойные панели с легкими наполнителями [8–9]. Они составляют около 80% конструкций самолета. Трехслойные панели превосходят монолитные благодаря их высокой удельной прочности, удельной жесткости, а также за счет уменьшенной толщины оболочки [10]. Для изготовления таких панелей в основном используют два метода формования: вакуумное или прессовое. Наибольшее распространение получил метод формования под вакуумом в термопечи. Благодаря ему появляется возможность изготавливать панели различной сложности с применением недорогостоящего оборудования. Минусом данного метода является длительность процесса, а также наличие большого количества расходных материалов. Прессовое формование представляет собой процесс производства с отсутствием вспомогательных материалов, однако данный метод ограничен формованием плоских трехслойных панелей.

Технология “crush-core” совмещает в себе преимущества вышеуказанных двух видов формования, что дает возможность формовать панели двойной кривизны без дополнительных расходных материалов [11–12]. Процесс проводится при умеренно высокой температуре, высоком давлении и малой продолжительности переработки (до 60 минут). Данная технология дает возможность формовать панели, выкладывая препрег на уже разогретую пресс-форму, тем самым сокращая время изготовления сотовых панелей. Трудоемкость процесса снижается практически в 2 раза, но качество продукции сохраняется.

Помимо препрегов, специально разработанных для использования в технологии «crush-core», синтезируют специальные

полимерные наполнители – гетерофазные системы, состоящие из неорганических или органических дисперсных наполнителей, распределенных в непрерывной фазе полимерной матрицы [13–14]. Отличительной особенностью таких систем является образование границы раздела фаз наполнитель–полимер, оказывающей влияние на свойства полимерного наполнителя. Для технологии быстрого формования полимерные наполнители должны отверждаться при умеренно высокой температуре в течение 30–60 минут и иметь регулируемую вязкость, которая обеспечивает прочное сцепление обшивок с сотовым наполнителем и исключает вытекание [15]. Они также должны обладать высокой жизнеспособностью, чтобы была возможность использовать их для механизированного заполнения ячеек. Одним из преимуществ данных полимерных наполнителей является длительный срок хранения, который позволяет заранее заполнять заготовки. Он составляет несколько месяцев и определяется сроком хранения связующего. Система, отверждающаяся термо-ударом (резкий нагрев до высоких температур), не требует дополнительной выдержки заполненных панелей. В связи с этим сокращается производственный цикл изготовления, снижается количество дефектов заполнения ячеек, а также уменьшается трудоемкость процесса и снижается уровень тепловыделения. Благодаря высокой жизнеспособности полимерных наполнителей возможно изготовление крупногабаритных сотовых заготовок [13].

Используемые материалы и методы исследования

Связующее было синтезировано на основе эпоксидной смолы марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84) производства ООО «Дорос» с изометилтетрагидрофталевым ангидридом (изо-МТГФА) (ТУ 38.103149-85) производства ЗАО «Химэкс Лимитед», использовались катализатор имидазол, Аэросил А300 ГОСТ 14922-77 и полые стеклянные микросферы МС-ВП-А9 (ТУ 6-48-91-92) производства НПО «Стеклопластик». Все используемые компоненты применялись без предварительной очистки.

Плотность. Определение проводили по ГОСТ 15139-69 «Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы)» пункт 2. Для определения данного параметра использовали образцы в форме параллелепипеда размером 10×10×15 мм.

Предел прочности при сжатии. Исследования проводили по ГОСТ 4651-2014 «Пластмассы. Метод испытания на сжатие» на испытательной машине Zwick/Roell Z050. Использовали образцы размером 10×10×15 мм. Температура воздуха в помещении (20±5)°C. Относительная влажность воздуха в помещении (50±10)%. Скорость нагружения 5 мм/мин.

Определение температуры стеклования проводили по ГОСТ Р 57739-2017 «Определение температуры стеклования методом термомеханического анализа» на термоанализаторе динамическо-механическом Neitzch TMA 402. Использовали образцы размером 50×20×2 мм, скорость нагрева выставляли 5 К/мин, частота нагружения – 1 Гц.

Определение теплового эффекта реакции неотвержденных образцов и **температуры стеклования** отвержденных образцов проводили по ГОСТ Р 56755-2015 «Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 5. Определение характеристических температур и времени по кривым реакции, определение энтальпии и степени превращения» на дифференциальном сканирующем калориметре Neitzch DSC 204 F1. Скорость нагрева выставлялась 10 К/мин. Режим: сканирование по температуре. Масса навески 0,007 г.

Микроструктура методами световой и электронной сканирующей микроскопии. Исследования проводили по ММ 1.595-12-243-2007 «Методика анализа микроструктуры полимерных композиционных материалов (ПКМ) с применением сканирующей электронной микроскопии».

Из отвержденного сферопластика был изготовлен низко-температурный скол в жидком азоте, с помощью токопроводящего клея на основе углерода прикрепленный к держателю образца сканирующего электронного микроскопа. После полного высыхания клея на воздухе при комнатной температуре, поверхность скола подвергалась ионно-плазменному травлению в вакуумной установке JFC-1100 (JEOL). Для снятия электрических зарядов при исследовании образца полимера в сканирующем электронном

микроскопе его поверхность металлизировалась в установке магнетронного распыления Q150R ES (Quorum Technologies). Подготовленный образец анализировали в сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 XMU в режиме вторичных (SE) электронов при увеличениях от ×40 до ×30000. Фотографирование было проведено в помещении при $T = 24^\circ\text{C}$ и влажности 41%.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Результаты

При изготовлении ПКМ высокопроизводительными методами с отверждением при высоких температурах, такими как пултрузия, намотка, горячее прессование, широко применяются системы с короткими циклами отверждения.

Технология «crush-core» подразумевает отверждение материалов в условиях термоудара, то есть при повышенных температурах за ограниченное время без предварительного нагревания, а исходный материал должен иметь регулируемую вязкость. Одним из допустимых решений данного вопроса на сегодняшний день является система эпоксидная смола/ангидрид. Данная система обеспечивает высокую текучесть при низких температурах и быстрое отверждение при их повышении. Процесс присоединения ангидрида сопровождается выделением тепла, но в меньшей степени, чем при применении полиаминов, что позволяет делать относительно крупные детали в условиях резкого нагревания заготовки.

Процесс отверждения эпоксидных смол ангидридами протекает по следующей схеме (рис. 1):

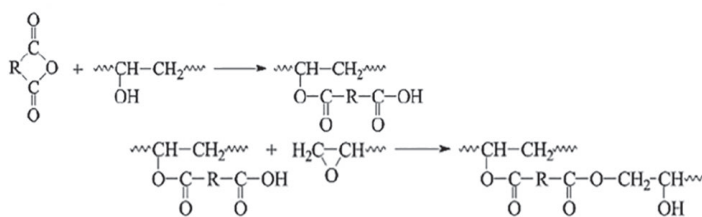


Рис. 1. Схема отверждения эпоксидной диановой смолы ангидридом.

В итоге структура отвержденной матрицы представляет собой сшитый сложный полиэфир, что при использовании ароматических эпоксидных смол обеспечивает высокую температуру стеклования матрицы и, как следствие, высокую рабочую температуру композиционного материала (рис. 2).

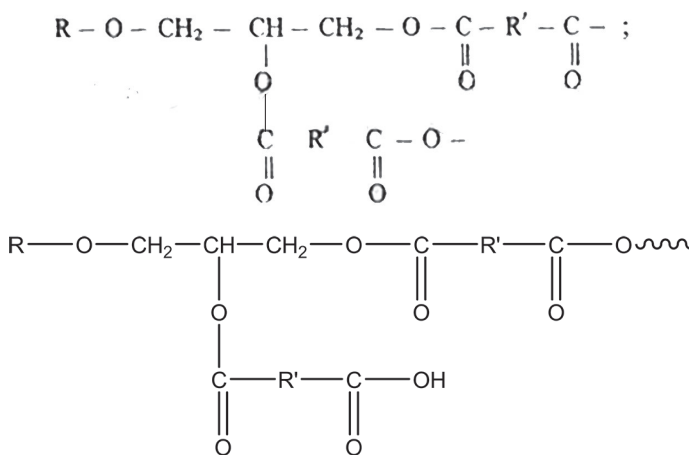


Рис. 2. Структура полимера при поликонденсационном отверждении эпоксидных смол ангидридами.

По условиям совместного формования препрегов и наполнителя за единый технологический цикл необходимо использовать отверждение с нагреванием термоударом при 140°C и с выдержкой 1 час для получения полностью отформованной детали. В связи с этим, для ускорения процесса поликонденсации использовали широко применяемый катализатор аминного типа, хорошо растворимый в изометиловом ангидриде.

Методом ДСК был определен тепловой эффект химической реакции образцов сферопластика, содержащих 1 и 0,5% катализатора в составе отвердителя (рис. 3).

В результате не обнаружилось заметного различия в поведении материала в процессе нагревания. Максимум скорости реакции наблюдался при температуре 155–156°C, общий тепловой эффект около 200 Дж/г, но начало активного тепловыделения у образца с большим количеством катализатора начиналось при более низкой температуре.

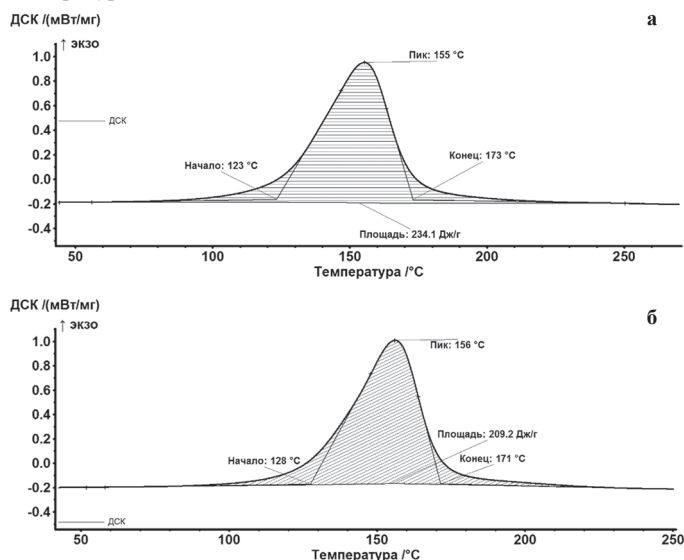


Рис. 3. Кривые ДСК образцов сферопластика: 3а – содержащего 1% катализатора; 3б – содержащего 0,5% катализатора.

Для качественного определения поведения сферопластика при отверждении термоударом были изготовлены образцы, содержащие различное количество катализатора. Смола и отвердитель использовались в стехиометрическом соотношении, стеклянные микросферы вводились в готовое связующее в количестве 20 масс.%, для стабилизации распределения микросфер в объеме формы использовалась вспененная двуокись кремния. Образцы при комнатной температуре представляют собой текучую массу, в процессе отверждения не расслаиваются.

Изготовленные образцы сферопластиков отверждали при температуре 140°C в течение 1 часа в горячей форме, навеской массой 50 г, в формах в виде параллелепипеда шириной 50 мм и длиной 60 мм, при этом толщина слоя составляла более 10 мм. Такие образцы значительно превосходят по размерам типичные габариты пространств, заполняемых сферопластиками при изготовлении деталей высокопроизводительными методами, и должны дать корректные результаты для оценки их поведения.

Результаты качественного определения поведения образцов при отверждении сферопластика приведены в таблице 1.

Таблица 1. Качественное определение возможности отверждения сферопластиков термоударом в слое более 10 мм.

№	Катализатор (масс. % от отвердителя)	Сферы, масс. %	Результат
1	3,0	20	деструкция / вспучивается
2	2,0	20	деструкция / вспучивается
3	1,5	20	деструкция / вспучивается
4	1,0	20	деструкция / вспучивается
5	0,5	20	деструкция / вспучивается
6	0,2	20	темнеет / трескается
7	0,1	20	темнеет
8	0,06	20	нет дефектов
9	0,045	20	нет дефектов
10	0,03	20	нет дефектов
11	0,0	20	не отверждается / жидкий

В случае сильного перегрева наблюдалась термодеструкция матрицы со вспучиванием и потемнением центральной части образца вследствие экзотермической реакции, либо вспучивания не происходило, но центральная часть образца темнела или растрескивалась.

Наполненный стеклянными сферами материал при отверждении по данному режиму в отсутствие катализатора не отверждается даже до степени гелеобразования. Для образцов, содержащих более

0,2% катализатора, происходит сильный саморазогрев, особенно в центре образца, вследствие очень активного химического процесса и низкой теплопроводности полых стеклянных микросфер, которые занимают более 50% от объема материала. Саморазогрев приводит к частичной термодеструкции матрицы и выделению летучих продуктов. Для образцов, содержащих 0,03–0,1% катализатора, даже в толстом слое процесс протекает достаточно медленно, и тепловой эффект реакции не позволяет массе нагреться до критических температур. В результате образцы получались монолитными, и не наблюдалось потемнения материала в центральной части параллелепипеда.

Для связующего образцов №№7–10, не содержащих наполнителя, методом ДСК определили остаточный тепловой эффект реакции и температуру стеклования, достигаемые после выдержки при температуре 140°C – в течение 1 часа (таблица 2).

Таблица 2. Результаты определения теплового эффекта реакции и температуры стеклования образцов №7–10.

№	Катализатор (масс.% от отвердителя)	T_c , °C	Остаточный тепловой эффект, Дж/г	Степень отверждения, %
7	0,1	112	8,6	96
8	0,06	126	6,5	97
9	0,045	117	6,1	97
10	0,03	104	5,9	98

Полученные результаты определения температуры стеклования показывают, что максимум значений достигается в интервале концентраций катализатора 0,03–0,1%, однако остаточный тепловой эффект снижается, что означает повышение степени протекания реакции.

Так как сферопластик для заполнения сотовых панелей в элементах трехслойных конструкций должен нести механическую нагрузку, в первую очередь на сжатие, то для интересующих нас систем определяли механическую прочность образцов.

Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты определения прочности при сжатии образцов №1–7.

№	Катализатор (масс. % от отвердителя)	Масс. % сфер	Плотность, г/см ³	Прочность при сжатии при 20°C, МПа	Прочность при сжатии при 100°C, МПа
1	0,1	24	0,54	36	20
2	0,06	24	0,62	52	41
3	0,045	24	0,64	58	46
4	0,03	24	0,59	50	37
5	0,045	22	0,69	63	44
6	0,045	26	0,53	40	29

На основании полученных данных, с технической точки зрения, оптимальное содержание катализатора для совместного формирования препрега лежит в диапазоне 0,045–0,060 масс.%; содержание сфер в сферопластике – в диапазоне 22–26 масс.%.

Для выбранного оптимального состава нами был проведен анализ механических свойств образцов, отвержденных по различным температурным режимам в диапазоне от 120 до 160°C в течение 1 часа. При температуре, минимальной в исследуемом диапазоне, образец не успевал полностью сшиться. При температуре выше 150°C реакция, наоборот, шла слишком бурно, из-за чего происходила термодеструкция матрицы со вспучиванием в середине образца. При температурах от 130 до 150°C в течение часа образцы полностью сшивались. Свойства полученных образцов представлены в таблице 4.

Таблица 4. Механические свойства полимерного наполнителя, отвержденного по различным температурным режимам.

Свойства	Температура		
	130°C	140°C	150°C
Плотность, г/см ³	0,60	0,64–0,65	0,53
Прочность при сжатии при 20°C, МПа	55	64	30

Оптимальное соотношение плотности образцов и прочности при сжатии наблюдалось у сферопластика, отвержденного при

140°C в течение 60 минут. При 150°C можно заметить резкий спад механических характеристик (прочность при сжатии), а также уменьшение плотности исследуемых образцов. Причиной может быть частичная деструкция матрицы при отверждении при данной температуре, хотя по внешнему виду значительных отклонений не наблюдалось. По результатам проведенных исследований полимерного наполнителя, отвержденного при 140°C в течение 1 часа, подтверждена возможность его применения при одновременном формовании с препрегом за один технологический цикл.

Была также исследована микроструктура исследуемого полимерного наполнителя методами световой и электронной сканирующей микроскопии. Результаты микроструктурных исследований приведены на рис. 4.

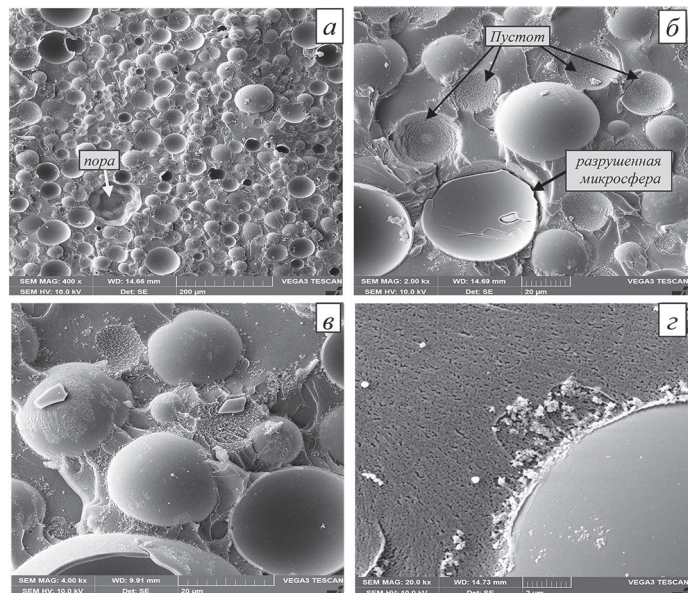


Рис. 4. Микроструктура скола сферопластика: микросферы в матрице, поры, а) $\times 400$; микросферы в матрице, разрушенная микросфера, пустоты от микросфер, б) $\times 2000$; микросферы в матрице, в) $\times 4000$; граница раздела матрицы и поверхности микросферы (неразрушенная), г) $\times 20000$.

На фотографиях скола сферопластика видно, что в объеме образца хаотично распределены полые микросферы. Размеры микросфер лежат в диапазоне от 10 до 85 мкм (рис. 4). В образцах композиции наблюдаются множественные воздушные включения (поры) размерами от 90 до 530 мкм. На поверхности микросфер при получении скола частично остается полимерная матрица. Структура самой матрицы однофазная, однородная. На участках выкрашивания микросфер из матрицы образуются пустоты.

Обсуждение и заключение

В ходе выполнения работы был изготовлен и исследован полимерный наполнитель для технологии быстрого формования "crush-core". Сферопластик отверждается в течение 1 часа при температуре 140°C, что обеспечивает возможность формования препрега за единый технологический цикл.

Проведены исследования характеристик полимерного наполнителя с различным содержанием наполнителя и полученного при разных температурах отверждения, определен оптимальный состав и рассмотрена микроструктура образца.

Данный сферопластик предназначен для использования в трехслойных сотовых конструкциях авиационной техники и для местного упрочнения панелей сотовых конструкций за счет своей достаточно высокой прочности и жесткости в совокупности с низкой плотностью.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ Е.В. Куршеву и С.Л. Лонскому за подготовку образцов и проведение микроструктурных исследований.

Литература

1. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. УрО РАН. 2016. С. 25–26.
2. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С.36–39.
3. Каблов Е.Н. Основные итоги и направления развития материалов для перспективной авиационной техники // 75 лет. Авиационные материалы. М.: ВИАМ. 2007. С.20–26.
4. Коваленко А.В., Сидельников Н.К., Соколов И.И., Тундайкин К.О. Сферопластик с регулируемой вязкостью для заполнения участков сотовых конструкций // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2019. №11. С. 53–59. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.03.2023 г.). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-37-43.
5. Бабин А.Н. Связующие для полимерных композиционных материалов нового поколения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №4. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.03.2023 г.).
6. Швецов Е.П., Соколов И.И., Гребенева Т.А. Полимерный наномодифицированный композиционный материал для строительной индустрии // Новости материаловедения. Наука и техника, 2016. №5(23). С. 67–79.
7. Мишуров К.С., Паярель С.М., Курносов А.О., Боков В.В. Физико-механические свойства сферопластика марки ВПЗ-24 с температурой эксплуатации до 320°C // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2022. №4 (110). С. 52 – 60. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.03.2023 г.). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-52-60.
8. Вешкин Е.А., Сатдинов Р.А., Баранников А.А. Современные материалы для салона самолета. // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2021. №9, С. 33–42. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.03.2023г.). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-33-42.
9. Комаров В.А., Куцевич К.Е., Павлова С.А. Оптимизация трехслойных сотовых панелей пола из полимерных композиционных материалов пониженной горючести на основе высокопрочных углеродных и стеклянных волокон и клеевого связующего // Вестник Самарского университета. Аэрокосмическая техника, технологии и машиностроение. 2020. Т.19. №3. С. 51–72.
10. Сарычев И.А., Серкова Е.А., Хмельницкий В.В., Застрогина О.Б. Термореактивные связующие для материалов панелей пола летательных аппаратов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2019. №7. С. 26 – 33. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.03.2023г.). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-26-33.
11. Курносов А.О., Соколов И.И., Мельников Д.А., Топунова Т.Э. Пожаробезопасные стеклопластики для интерьера пассажирских самолетов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2015. №11. С. 55–59. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.03.2023г.). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-7-7.
12. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Застрогина О.Б. Технология ускоренного формования трехслойных сотовых панелей интерьера самолета // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2013. Т.15. №4(4). С. 799–805.
13. Минаков В.Т., Постнов В.И., Швеи Н.И. Особенности изготовления трехслойных сотовых панелей с полимерным наполнителем горячего отверждения // Авиационные материалы и технологии. 2009. №4 (12). С. 15–18.
14. Яковенко Т.В., Яруллина Г.К., Гарустович И.В. Сферопластики как термоизолирующие защитные материалы промышленного назначения // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т.3. №8. С. 71–73.
15. Застрогина О.Б., Швеи Н.И., Постнов В.И., Серкова Е.А. Фенолформальдегидные связующие для нового поколения материалов интерьера // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 265–272.