



УДК 678.8

**СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ**

А.Н. Бабин

кандидат технических наук

Апрель 2013

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Статья подготовлена для опубликования в журнале «Труды ВИАМ», №4,
2013 г.

УДК 678.8

А.Н. Бабин

СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Новые композиционные материалы требуют создания связующих с уникальным комплексом свойств и функций, которые можно перерабатывать различными технологиями. Получение материалов должно проводиться по экологически безопасным и энергоэффективным технологиям. Связующие создаются на основе широкого класса полимерных систем, используя всестороннюю оценку самих связующих и материалов на их основе.

Ключевые слова: *связующее, препрег, полимерные композиционные материалы, безавтоклавное формование.*

A.N. Babin

RESIN SYSTEM FOR NEW GENERATION OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS

New composite materials are interesting for creation of new resin systems with special properties and application spheres, with different technology processings. The ecological and energy-effective technologies for production of materials are of great importance. Resin systems are created for wide classes of polymer systems, with complete estimation of resin systems and end products.

Key words: *resin system, prepreg, polymeric composite materials, out-of-autoclave processing.*

Перспективный путь развития машиностроения – использование конструкционных полимерных композиционных материалов (ПКМ). Важнейшей частью ПКМ является полимерная матрица, обеспечивающая многие характеристики материала: теплостойкость, механические свойства, стойкость к воздействию климатических факторов и агрессивных сред и другие [1,2]. Современные материалы требуют высококачественных связующих, обеспечивающих самые высокие характеристики при снижении затрат на производство изделия и соблюдении требований экологических стандартов и принципов «Зеленой химии». ФГУП «ВИАМ» создавая программу стратегических направлений, учитывало растущий интерес к этому виду материалов, поэтому проблема создания современных связующих для ПКМ выделено в отдельное направление [3,4]. Один из принципов используемых при разработке связующих – это отказ от использования органических растворителей в связующих и переход на расплавные технологии. Такой подход требует использования специализированного оборудования при изготовлении связующих и производстве полуфабрикатов из них, что позволяет получать связующие с большим содержанием термопластичных компонентов, увеличивающих стойкость к ударным воздействиям, а также минимизировать работу с опасными растворителями в процессе производства связующих и препрегов.

Созданные ФГУП «ВИАМ» связующие охватывают все используемые и перспективные технологии получения композиционных материалов: автоклавное формование, вакуумное формование препрегов, пропитка под давлением (RTM, Resin transfer molding), вакуумно-инфузионный метод (VaRTM, Vacuum assisted resin injection) и пропитка с использованием пленочного связующего (RFI, Resin film infusion) [5-7]. Полимерные основы для разработанных связующих включают классы эпоксидных, кремнийорганических, фенольных, поликарбосилановых, цианэфирных и тетранитрильных олигомеров и мономеров. Использование такого широкого класса полимерных систем позволяет создавать материалы различного назначения от радиотехнических до материалов интерьера самолетов. Рабочие температуры конструкционных материалов на основе этих связующих достигают 350°C при длительной эксплуатации и 800°C при кратковременном воздействии. Композиционные материалы на основе керамообразующих полимеров реализуют температуру эксплуатации до 1200°C [8-10]. Отличительной особенностью эпоксидных связующих для высоконагруженных композиционных материалов, разработанных ФГУП «ВИАМ», является высокая сдвиговая прочность и значения прочности сжатия после удара углепластика выше 220 МПа.

Разработка современных полимерных связующих и композиционных материалов требует привлечения значительного количества методов исследований и испытаний. Создание связующих требует исследований химических свойств исходных компонентов, процессов их взаимодействия, структурообразования на различных масштабных уровнях. Для этого привлекаются методы аналитической химии, хроматографии, термического анализа, ИК-спектроскопии, различных видов микроскопии, механические испытания. Удовлетворение технологических требований обеспечивается реологическими исследованиями, исследованиями процессов гелеобразования и опробованием экспериментальных составов на образцах композиционных материалов. Таким образом, всесторонняя оценка материала не только в части связующего но и в составе композиционного материала позволяет разрабатывать ПКМ, перерабатываемые по перспективным технологиям с уникальным набором характеристик.

Дальнейшее развитие полимерных связующих для конструкционных материалов требует снижения издержек при производстве материалов и получения материалов с дополнительными функциями. Пути снижения затрат на изготовление изделий из ПКМ может являться: снижение температур полимеризации без потери теплостойкости и механических характеристик, использование альтернативных способов отверждения, создание связующих для безавтоклавных технологий. Важным направлением регулирования свойств полимерных матриц является использование наночастиц в качестве микроармирующих компонентов и агентов структурирующих полимерную матрицу [11]. Одним из направлений функционального развития полимерных матриц является придание им способности к самозалечиванию [12-14]. Перспективные работы необходимо проводить во взаимосвязи с фундаментальными работами институтов Российской академии наук, а также в непосредственном контакте с разработчиками изделий из композиционных материалов. Такой подход позволит связать воедино научные подходы и требования конечного пользователя, что обеспечит создание востребованных материалов и технологий.



Связующие для полимерных
композиционных материалов
нового поколения

Бабин А.Н.



Применяемые связующие

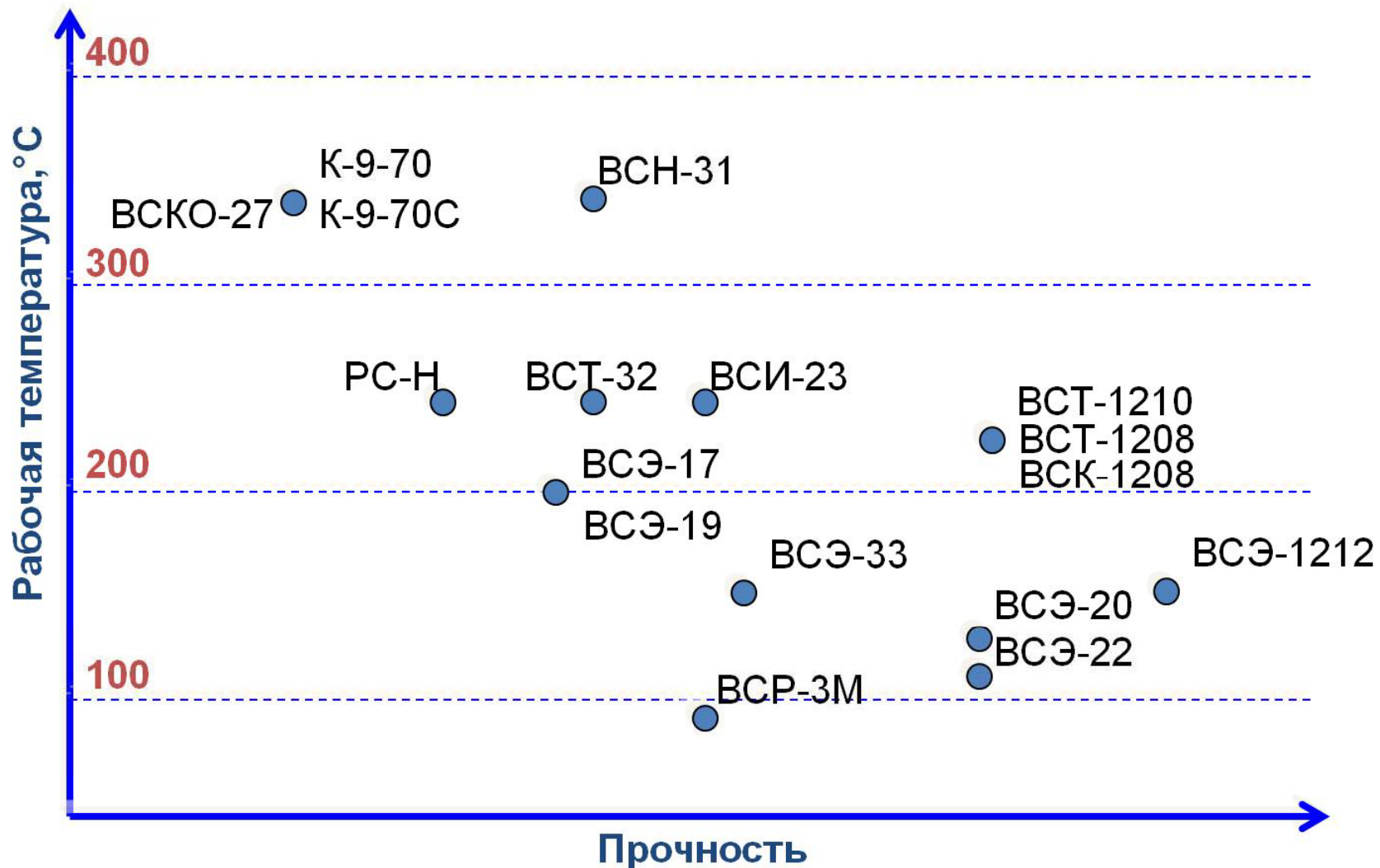
Связующие, разработанные и поставляемые ФГУП «ВИАМ»



	$T_g, ^\circ\text{C}$	Температуры отверждения	Технологии
ЭДТ-69Н	125	90-140	Препреги (из раствора)
УП-2227 УП-2227Н	210	150-175	Препреги (из раствора)
ВС-2526 ВС-2526К	210	160-175	Препреги (из раствора)
ЭНФБ-2М	209	100-160	Препреги (из раствора)
СП-97К	350	200-300	Препреги (из раствора)

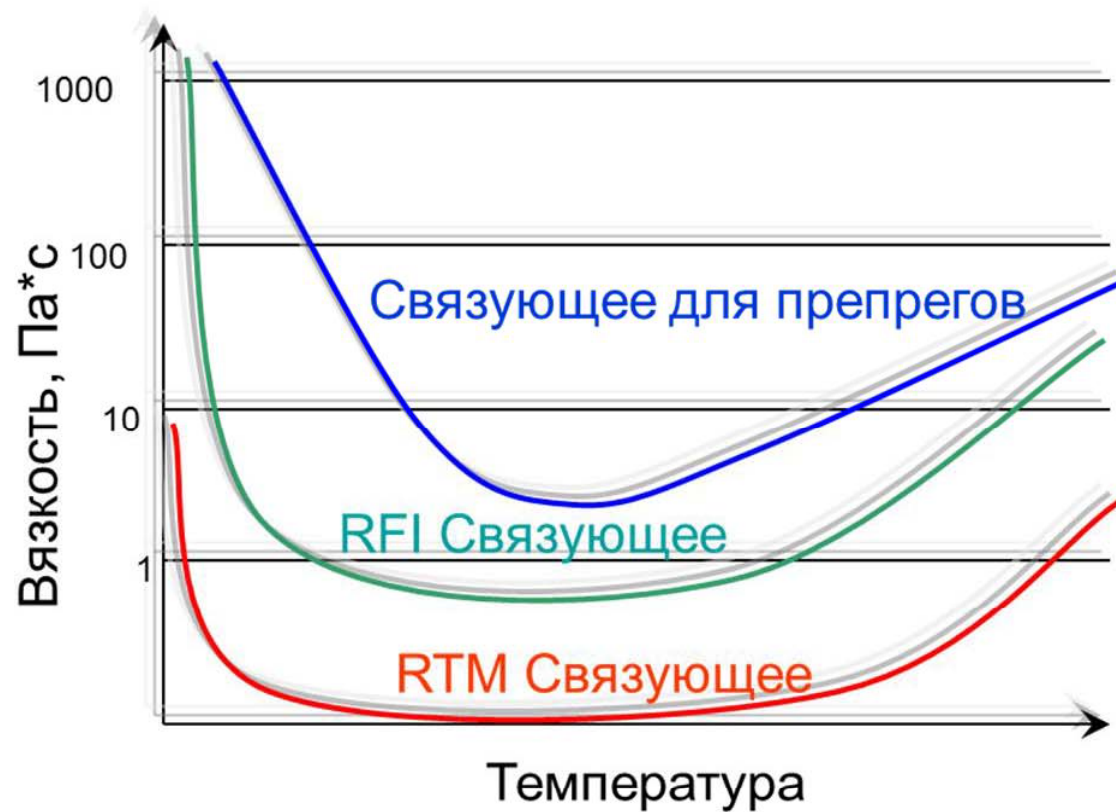


Связующие для ПКМ





Реология связующих





Связующие для препрегов

	$T_g, ^\circ\text{C}$	Температуры отверждения, $^\circ\text{C}$	Цикл полимеризации, ч	Хранение
ВСН-31	-	250-350	12	12 месяцев при комнатной температуре
ВСТ-32	260	180-230	8	6 месяцев при комнатной температуре
ВСТ-1208	230	120-180	6	6 месяцев при комнатной температуре
ВСК-1208	220	120-180	6	6 месяцев при комнатной температуре
ВСЭ-1212	187	160-180	6	14 дней при комнатной температуре Длительно при -18°C
ВСП-3М	180	150-175	6	90 дней при комнатной температуре
ВСЭ-22	167	120-180	6	60 дней при комнатной температуре Длительно при -18°C



Связующие для препрегов

Контролируемая текучесть

Тетранитрильные связующие

ВСН-31

$\sigma_{сж}=75\text{МПа}$
Высокомодульное
волокно

Конструкционные
пластики с рабочей
температурой до 350°C

Цианэфирные связующие

ВСТ-32

$\sigma_{и}=535/385\text{МПа}$ при $T=20/200^\circ\text{C}$
Среднемодульное волокно

Конструкционные
пластики с рабочей
температурой до 350°C

ВСТ-1208

$\tau_{сдвиг}=75\text{МПа}$
(Т-64(ВМП))

$CAI \geq 200$

Конструкционные
пластики и сотовые
конструкции с рабочей
температурой до 200°C

ВСК-1208

$\tau_{сдвиг}=95\text{МПа}$
(Р14535)

$\epsilon=2,8-2,9$
(ТС-8/3-К-ТО)

отрыв от сот $\geq 4\text{ МПа}$

Эпоксидные связующие

ВСТ-1212

$\tau_{сдвиг}=110\text{ МПа}$
(Т-800)
 $\tau_{сдвиг}=75\text{ МПа}$
(Т-10)

$CAI \geq 220$ $\epsilon_p=3,5-4\%$
матрицы

Особо ответственные
конструкции класса А
120-150°C

ВСП-3М

$\tau_{сдвиг}=60\text{ МПа}$
(Т-10)

Слабо- и
средненагруженные
конструкции

ВСЭ-22

$\tau_{сдвиг}=100\text{ МПа}$
(НТС40-12К)

Вакуумное формование
пластиков с рабочей
температурой до 100°C



Связующие для RTM

	$T_g, ^\circ\text{C}$	Температуры отверждения, $^\circ\text{C}$	Температура пропитки, $^\circ\text{C}$	Цикл полимеризации, ч	Хранение
ВСКО-27	-	210-275	100	14-16	2 месяца при комнатной температуре
К-9-70С	-	210-275	80	14-16	1 месяц при комнатной температуре
ВСИ-23	255	60-220	комн - 60	14	6 месяцев при комнатной температуре
ВСТ-1210	220	180-220	80-120	6	6 месяцев при комнатной температуре
ВСЭ-17	210	110-200	100-110	6-7	14 дней при комнатной температуре Длительно при -18°C



Связующие для RTM

Кремнийорганические связующие

ВСКО-27

К-9-70С

$\sigma_{сж}=120\text{МПа}$ $\sigma_{и}=250\text{МПа}$ $\epsilon=3,1-3,4$
(ТС-8/3 –К-ТО) (ТС-8/3 –К-ТО) (ТС-8/3-К-ТО)

Радиотехнические
пластики с рабочей
температурой до 350°C
кратковременно 900°C

Изоциануратные связующие

ВСИ-23

$\sigma_{и}=860/750\text{МПа}$ при $T=20/220^\circ\text{C}$
(Т-10)
 $\sigma_{и}=125/95\text{МПа}$ при $T=20/220^\circ\text{C}$
матрица

Конструкционные
пластики с рабочей
температурой до 220°C

Цианэфирные связующие

ВСТ-1210

$\tau_{сдвиг}=75\text{МПа}$ $\epsilon=2,8-2,9$
(Т-64(ВМП)) (ТС-8/3-К-ТО)

Конструкционные
пластики с рабочей
температурой до 200°C

Эпоксидные связующие

ВСЭ-17

$\tau_{сдвиг}=62\text{МПа}$ $\sigma_{сж}=470\text{МПа}$
(Т-10) (Т-10)

Конструкционные
пластики с рабочей
температурой до 170°C



Связующие для инфузии и RFI

	$T_g, ^\circ\text{C}$	Температуры отверждения, $^\circ\text{C}$	Температура пропитки, $^\circ\text{C}$	Цикл полимеризации, ч	Хранение
--	-----------------------	---	--	-----------------------	----------

RFI

ВСЭ-19 ВСЭ-17П	230	160-200	100-110	6-7	14 дней при комнатной температуре Длительно при -18°C
---------------------------	------------	----------------	----------------	------------	---

ВСЭ-20	175	140-180	105	6	14 дней при комнатной температуре Длительно при -18°C
---------------	------------	----------------	------------	----------	---

инфузия

ВСЭ-33	180	90-180	комн	4	Двухупаковочное
---------------	------------	---------------	-------------	----------	------------------------



Связующие для инфузии и RFI

Эпоксидные связующие



RFI

ВСЭ-19

$\sigma_{сж} = 650-700 \text{ МПа}$
(Т-10)

$\epsilon \leq 4,2$
(Т-10)

Конструкционные
пластики с рабочей
температурой до 170°C

ВСЭ-17П

$\tau_{сдвиг} = 60 \text{ МПа}$
(Т-10)

ВСЭ-20

$\sigma_{сж} = 750-800 \text{ МПа}$
(Т-10)

$\tau_{сдвиг} = 88 \text{ МПа}$
(Т-10)

Конструкционные
пластики с рабочей
температурой до 120°C

инфузия

ВСЭ-33

$\sigma_{и} = 130/115 \text{ МПа}$ при Т=20/120°C
матрица

$\sigma_{и} = 800/650 \text{ МПа}$ при Т=20/120°C
Т-10

Сохранение технологической
вязкости до 3 ч

Конструкционные
пластики с рабочей
температурой до 120°C



Связующие для материалов интерьера

Технология - препреги, «CRUSH CORE»

**Фенольные связующие,
БЕЗ антипиренов**

	<i>Температура отверждения, °С</i>	<i>Технологии</i>	<i>Основные свойства</i>	<i>Применение</i>
РС-Н	90-140	<u>Совмещенное формование</u> трехслойных сотовых панелей с одновременной заделкой полимерным наполнителем сферопластом	<i>Жизнеспособность препрега до 6 мес.</i> <i>Самозатухающие Слабодымящие материалы</i> <i>Тепловыделение <u>25-35 кВт/м²</u> (удовлетворяет АП-25)</i>	Унифицированное связующее для изготовления материалов интерьера (стеклотекстолит, микросферотекстолит, полимерный наполнитель сферопласт, трехслойная сотовая панель)
ВСФ-16М	140°C – 20мин	«CRUSH CORE» изготовление трехслойных сотовых панелей		Изготовление по «CRUSH CORE» технологии деталей интерьера двойной кривизны



- ❖ Стеклотекстолит ВПС-39П
- ❖ Полимерный наполнитель-сферопластик ВПЗ-16, 16М
- ❖ Трехслойные сотовые панели, изготовленные по технологии совместного формования
- ❖ Сотовые наполнители



Связующие для материалов интерьера

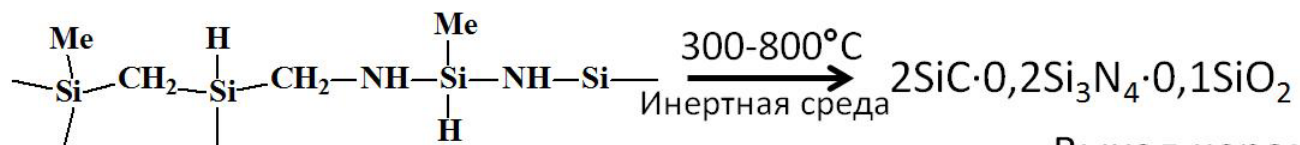
Технология - препреги, «CRUSH CORE»

	<i>Содержание свободного фенола, %</i>	<i>Режим отверждения</i>	<i>Хранение препрега</i>	<i>Максимальная скорость тепловыделения, кВт/м²</i>	<i>Суммарное количество выделенного тепла за первые 2 минуты, кВт*мин/м²</i>
РС-Н	5	140°C-120 мин	6 мес	35	20
ВСФ-16М	5	140°C-20 мин	2 мес	21	5
ФПР-520	5	140-170°C 3 часа	2 мес	85,5	40
HexPly®M41	5	140°C-7 мин	1 мес	20	20



Полимерное керамообразующее связующее

ПКСЗ-21 – Поликарбосилановое керамообразующее связующее для керамоматричных композиционных материалов

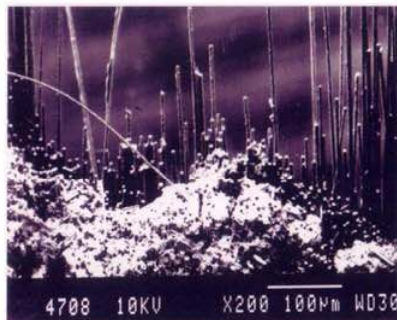


Выход керамической матрицы 85%



Углеродкерамический композиционный материал
Волокно УКН-5000, связующее ПКСЗ-21

Условия прессования		Свойства	
Среда	Температура, °C	Плотность, г/см ³	Предел прочности при изгибе, МПа
аргон	300	1,8-2,0	170-190
	700	1,8-2,2	260-290





Методы исследования

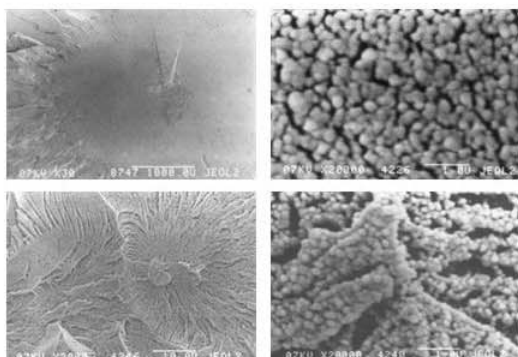


- ❖ Термомеханический анализ
- ❖ Дифференциально-сканирующая калориметрия
- ❖ Термогравиметрический анализ
- ❖ Динамомеханический анализ
- ❖ Реология
- ❖ Электронная сканирующая и просвечивающая микроскопия
- ❖ Рентгеноструктурный анализ
- ❖ Газовая хромато-масс-спектрометрия
- ❖ Жидкостная хроматография
- ❖ ИК-спектрометрия
- ❖ Механические испытания
- ❖ Климатические испытания

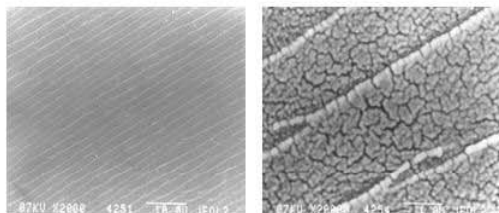


Исследования микроструктуры

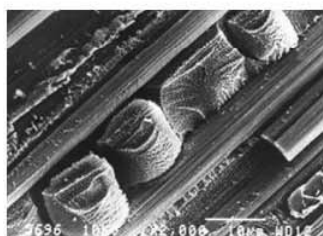
Микроструктура матриц
Микроструктура КМ
Изменения при различных видах нагрузений
Установление причин разрушений
Изменения под воздействием эксплуатационных факторов



Разрушение при растяжении



Разрушение при сжатии



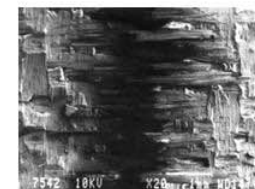
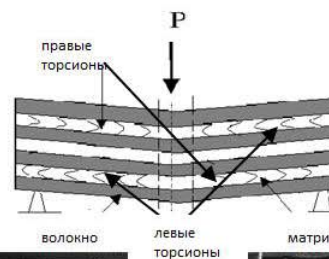
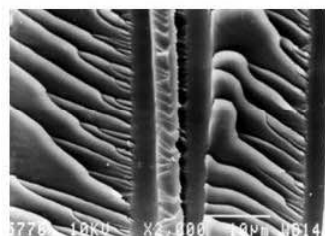
Статический изгиб



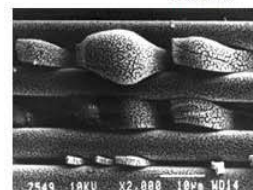
Межслойный сдвиг



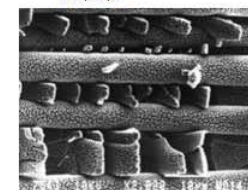
Нормальный отрыв



область разрушения

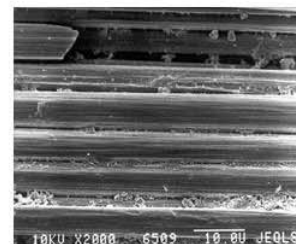


Левые торсионы

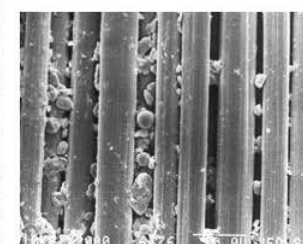


Правые торсионы

КМУ-4 после старения в КИС г. Батуми (3 года)



на открытом стенде



под навесом



Перспективные направления

- Снижение температуры отверждения связующих
- Альтернативные способы отверждения
- Материалы с эффектом самозалечивания
- Теплостойкие матрицы (до 400°C)
для деталей ГТД и гиперзвуковой авиации
- Наномодифицированные связующие
- Связующие холодного отверждения для конструкционных
материалов и строительства
- Фенольные связующие отверждающие по
полимеризационному механизму
- Керамообразующие связующие

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: НОТ. 2008. 820 с.
2. Кербер М.Л., Виноградов В.М. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия. 2009. 560 с.
3. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // В сб.: «Авиационные материалы и технологии» Юбилейный науч.-техн. сб. (приложение к ж-лу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. 2012. С. 231–242.
4. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных материалов и функциональных материалов // В сб.: «Авиационные материалы и технологии» Юбилейный науч.-техн. сб. (приложение к ж-лу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. 2012. С. 7–18.
5. Чурсова Л.В., Душин М.И., Коган Д.И., Панина Н.Н., Ким М.А., Гуревич Я.М., Платонов А.А. Пленочные связующие для RFI-технологии // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. С. 63–67.
6. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В. // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 57–62.
7. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Ким М.А., Бабин А.Н. Расплавные связующие для перспективных методов изготовления ПКМ нового поколения /В сб.: «Авиационные материалы и технологии» Юбилейный науч.-техн. сб. (приложение к ж-лу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. 2012. С. 260–265.
8. Минаков В.Т., Швец Н.И. Модифицированные кремнийорганические полимеры для теплостойких композиционных материалов /В сб.: «Авиационные материалы, 1938-2002, избранные труды» науч.-техн. сб. М.: ВИАМ. 2002. С. 362–376
9. Керамикообразующая композиция, керамический композиционный материал на ее основе и способ его получения: пат. 2190582 Рос. Федерация. №2001100305/03; заявл. 09.01.01; опубл. 10.10.02 Бюл. №28.
10. Солнцев С.С., Миронова Н.А., Швец Н.И., Ямщикова Г.А., Деев И.С. Нанокompозиты на основе керамообразующих полимеров //Авиационные материалы и технологии. 2005. №1. С. 60–64.
11. Акатенков Р.В., Алексапин В.Н., Аношкин И.В., Бабин А.Н., Богатов В.А., Грачев В.П., Кондрашов С.В., Минаков В.Т., Раков Э.Г. Влияние малых

количеств функционализированных нанотрубок на физико-механические свойства и структуру эпоксидных композиций //Деформация и разрушение материалов. 2011. №11. С. 35–39.

12. Jay A. Syrett, C. Remzi Becer and David M. Haddleton. Self-healing and self-mendable polymers //Polym. Chem. 2010. С. 978–987.
13. B.J. Blaiszik, S.L.B. Kramer, S.C. Olugebefola, J.S. Moore, N.R. Sottos, and S.R.White. Self-Healing Polymers and Composites //Annu. Rev. Mater. Res. 2010. 40:179–211
14. Wu DY, Meure S, Solomon D. 2008. Self-healing polymeric materials: a review of recent developments //Prog. Polym. Sci. 33(5):479–522