

УДК 665.939.5

А.П. Петрова¹, Н.Ф. Лукина¹, Д.А. Мельников¹, К.Л. Беседнов¹, Б.Ф. Павлюк¹**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОТВЕРЖДЕННЫХ
КЛЕЕВЫХ СВЯЗУЮЩИХ***

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-10-6-6

Изложены основные физико-механические характеристики и реологические свойства двух эпоксидных клеевых связующих расплавленного типа ВСК-14-2м и ВСК-14-2мР. Приведены следующие характеристики отвержденных связующих: прочность при растяжении и изгибе, удлинение, вязкость разрушения, температура стеклования, модуль упругости при растяжении и изгибе. Показано влияние выбранной технологии переработки связующего на требования, предъявляемые к его реологическим свойствам. На основании реологических характеристик предложены технологии переработки связующих в ПКМ.

Ключевые слова: клеевое связующее, прочность клеевых соединений, реологические свойства, физико-механические свойства, технология переработки в полимерные композиционные материалы.

Here are physical and mechanical properties, rheological properties of two adhesive binders of melting type VSK-14-2m and VSK-14-2mR. Here are next properties: tensile strength, bending strength, relative extension, fracture viscosity, glass transition temperature, modulus of elasticity under tension and bending. Shown the influence of selected technology for processing of binder to demands for rheological properties. Processing technologies of bindings in PCM are proposed on the basis of rheological properties.

Keywords: adhesive binders, strength of adhesive bonds, rheological properties, physic and mechanical properties, technology for processing of binder in polymer composite materials.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Во ФГУП «ВИАМ» впервые в отечественной практике получило развитие научное направление по созданию клеевых связующих на эпоксидной основе, сочетающих реологические свойства традиционных связующих и теплопрочностные характеристики клеящих материалов. Клеевые связующие используются для получения препрегов, которые применяются при изготовлении деталей и агрегатов из полимерных композиционных материалов (ПКМ) слоистой и сотовой конструкции [1–3]. Отличительная особенность клеевых связующих – длительные сроки хранения, что позволяет квалифицировать клеевые препреги, изготовленные на их основе, как долгоживущие полимерные материалы.

Свойства таких связующих исследованы достаточно полно применительно к адгезионным и клеящим характеристикам. Однако свойства, которые могут иллюстрировать их способность работать в составе ПКМ и использоваться по конкретной технологии их получения, в научно-технической литературе практически отсутствуют. В связи с этим проведены исследования физико-механических характеристик клеевых связующих в отвержденном виде, которые используются при испытании ПКМ.

* В работе принимали участие Л.А. Дементьева, Е.В. Котова.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 15.1. «Многофункциональные клеящие системы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

Исследованы прочностные, термомеханические и реологические характеристики клеевых связующих, отличающихся вязкостью расплава, – ВСК-14-2м и ВСК-14-2мР.

Прочностные характеристики клеевых соединений при сдвиге определяли с применением образцов из алюминиевого сплава Д16-АТ, поверхность которых подвергнута анодированию в хромовой кислоте. Отверждение проводили при температуре 175°C в течение 3 ч.

Прочностные свойства клеевых соединений на основе исследуемых клеевых связующих приведены в табл. 1.

Таблица 1

Прочностные характеристики клеевых соединений на основе клеевых связующих (склеиваемый материал – алюминиевый сплав Д16-АТ Ан. Окс. хром)

Связующее	Техническая документация	τ_b , МПа (не менее), при температуре испытания, °С			Температура отверждения, °С	Динамическая вязкость при 120°C, Па·с
		20	120	150		
ВСК-14-2м	ТУ 1-595-14-1034–2008	19,6	–	19,6	175	70–100
ВСК-14-2мР	ТУ 1-595-12-1475–2014	20,0	20,0	–	175	6–15

Образцы для механических испытаний изготавливали методом заливки связующих в формы с последующим отверждением и разрезанием отвержденных блоков для получения образцов нужной толщины [4–6]. Испытания проводили с использованием образцов в форме лопаток в соответствии с ГОСТ 11262 с шириной рабочей зоны 10 мм.

Известно, что достоверность результатов механических испытаний материалов зависит, в том числе, от способа изготовления образцов, который, как правило, определяет их качество. К настоящему времени наработку образцов для механических испытаний материалов на основе связующих осуществляют в основном двумя способами: заливкой в открытые или закрытые ячейки форм, имеющих размеры и форму образца, а также с помощью механической обработки из предварительно отвержденных заготовок. Определяющими свойствами для связующего при изготовлении образцов для механических испытаний являются: вязкость и температура при заливке, время нарастания вязкости до потери текучести, наличие в составе деаэраторов, температурный режим отверждения. Чем ниже вязкость связующего и чем медленнее она нарастает во времени, тем проще получить более качественные образцы для механических испытаний. Так, при изготовлении образцов для механических испытаний из низковязких связующих, обычно предназначенных для переработки методами RTM, VaRTM, пултрузией, ручным формованием и т. д., используют закрытые составные формы, в которых заливку осуществляют по способу сообщающихся сосудов. Таким образом, удается получать качественные образцы без использования дополнительных технологических приемов. Однако современные клеевые связующие расплавного типа, такие как ВСК-14-2м и ВСК-14-2мР, обладают достаточно высокой вязкостью расплава и ограниченным временем нарастания вязкости до потери текучести при температуре заливки. Вследствие чего получение качественных образцов для механических испытаний из клеевых связующих представляет собой нетривиальную задачу, для решения которой использованы подходы, изложенные в работе [7].

Для уменьшения количества дефектов в образцах от попадания пузырьков воздуха, связующие предварительно вакуумировали в условиях, когда вязкость минимальна на протяжении необходимого для деаэрации времени – данные режимы подобраны с учетом химических и реологических свойств каждой композиции. Затем проводили заливку клеевых связующих в специальную блок-форму и отверждение по предварительно подобранным температурно-временным режимам, учитывающим масштабный фактор (подробно методы подбора режимов изложены в работе [8]). Отверждение проводили при атмосферном давлении, после отверждения (для уменьшения внутренних напряжений) образцы подвергали отжигу. Оснастка для изготовления и схема разрезки полимерного блока представлены на рис. 1.

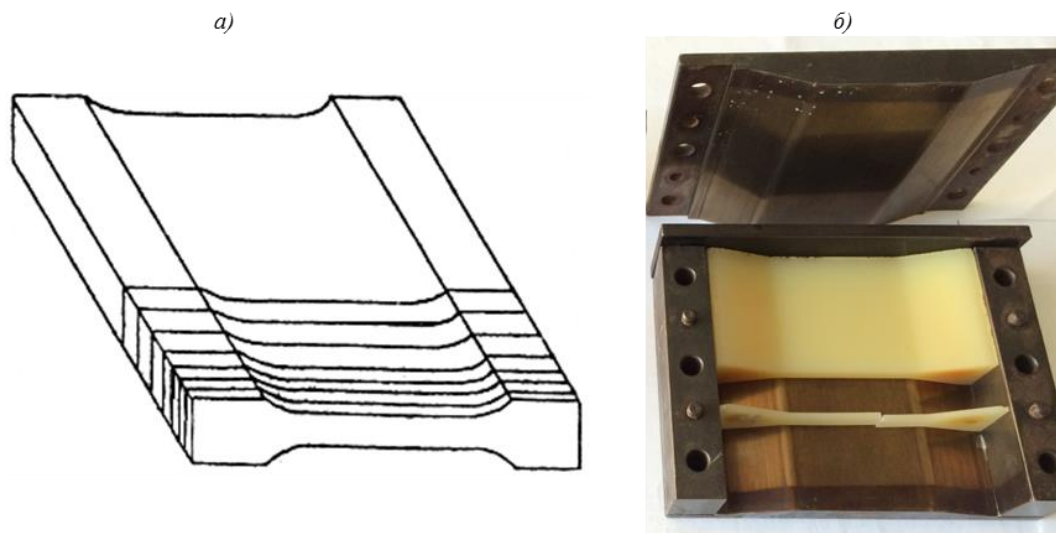


Рис. 1. Схема разрезки полимерного блока на образцы для испытаний при растяжении (а) и оснастка для изготовления полимерного блока (б) [7]

Выбранный способ изготовления путем отверждения навески в блок-форме с последующей механической обработкой, заключающейся в разрезании полимерного блока-заготовки на образцы требуемой толщины, позволил получить бездефектные образцы для определения механических свойств клеевых связующих ВСК-14-2м и ВСК-14-2мР.

Реологические характеристики клеевых связующих определяли согласно ISO 6721-10 с помощью реометра марки Phisica фирмы Anton Paar в режиме осцилляции при напряжении сдвига 2 Па с частотой 1,6 Гц в рабочем узле «плита–плита» [9–11].

Образец клеевого связующего перед испытанием подвергают предварительному нагреву до заданной температуры и выдерживают 10 мин до достижения температурного равновесия [11, 12].

Определение кажущейся вязкости производили на вискозиметре Brookfield CAP 2000+ в рабочем узле «конус–плита» по ГОСТ 25276–82 при скорости сдвига 5 с^{-1} .

Температуру стеклования отвержденных клеевых связующих определяли методами ДМА, ТМА и ДСК на модульном термоаналитическом оборудовании немецкой фирмы Netzsch.

Результаты и обсуждение

Исследованы термомеханические характеристики и теплостойкость клеевых связующих ВСК-14-2м и ВСК-14-2мР.

Результаты измерений температуры стеклования по ASTM E1640, ASTM E1356, ASTM E1545 образцов отвержденных связующих методами ДСК, ТМА, ДМА приведены на рис. 2 и в табл. 2.

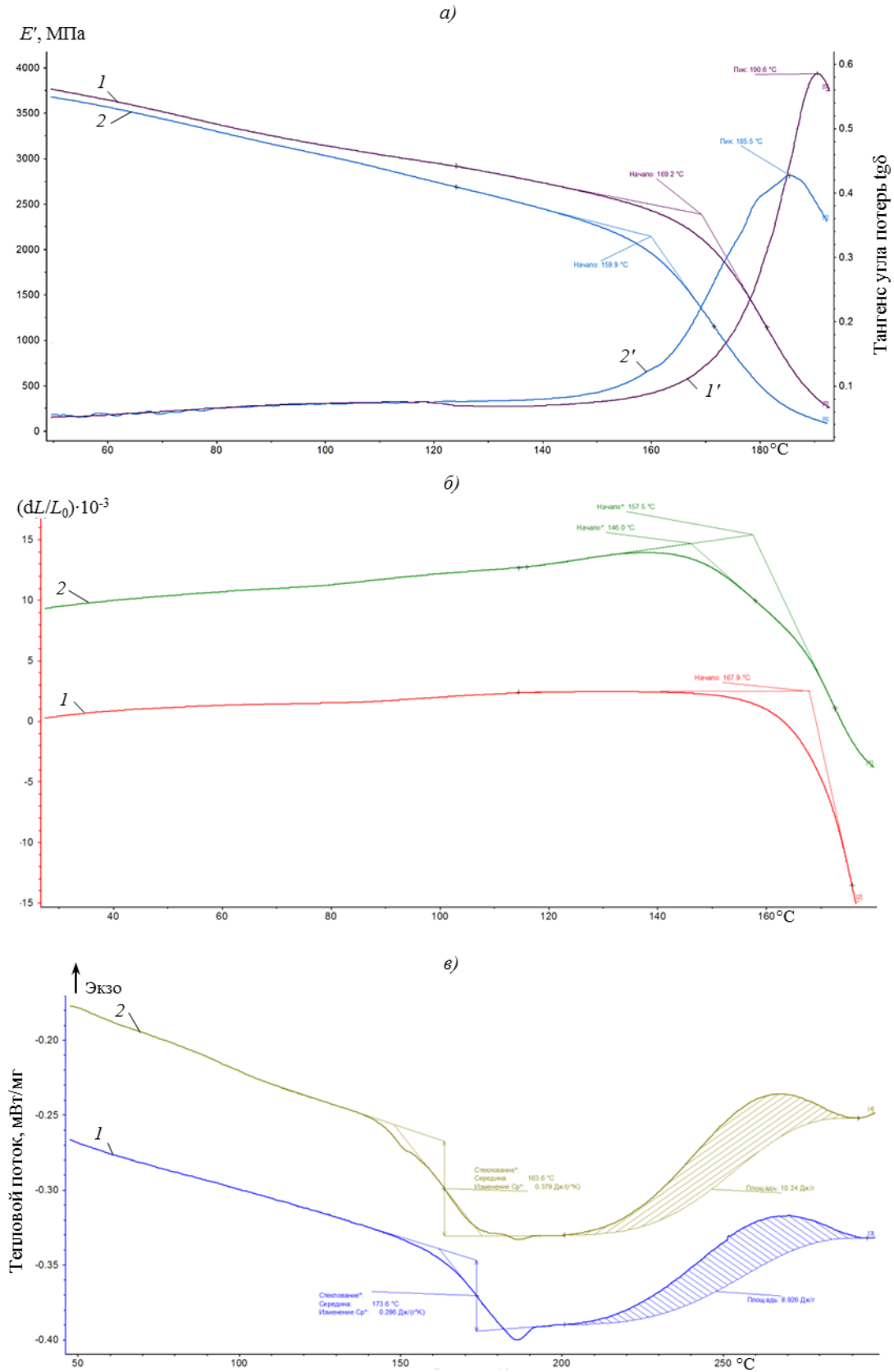


Рис. 2. Температура стеклования, определенная методами ДМА (*a*; E' (1, 2) и $\text{tg}\delta$ (1', 2')), ТМА (*б*) и ДСК (*в*), отвержденных связующих ВСК-14-2м (1) и ВСК-14-2мР (2)

Исследованы физико-механические характеристики клеевых связующих. Определены следующие прочностные характеристики образцов отвержденных связующих: прочность при растяжении – по ГОСТ 11262, прочность при изгибе – по ГОСТ 4648. Результаты определения физико-механических и термомеханических характеристик отвержденных связующих приведены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические характеристики отвержденных связующих

Свойства	Значения свойств* связующего	
	ВСК-14-2м	ВСК-14-2мР
Прочность при растяжении, МПа	<u>88–98</u> 92	<u>80–92</u> 86
Относительное удлинение при растяжении, %	<u>3,1–3,6</u> 3,3	<u>3,1–3,8</u> 3,4
Модуль упругости при растяжении, ГПа	<u>3,6–3,8</u> 3,7	<u>3,5–3,8</u> 3,6
Прочность при изгибе, МПа	<u>158–173</u> 165	<u>126–152</u> 140
Модуль упругости при изгибе, ГПа	<u>3,7–3,8</u> 3,8	<u>3,6–3,9</u> 3,7
Вязкость разрушения связующего, Дж/м ²	1800	650
Температура стеклования, °С, определенная методом:		
ДМА	170	160
ТМА	167	168
ДСК	174	164

* В числителе – минимальные и максимальные значения, в знаменателе – средние.

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что по физико-механическим характеристикам, таким как прочность при растяжении, относительное удлинение при растяжении, модуль упругости при растяжении и изгибе, связующие находятся приблизительно на одном уровне, однако по вязкости разрушения связующее ВСК-14-2м существенно превосходит связующее ВСК14-2мР, температура стеклования этого связующего также выше.

Проведены исследования кажущейся вязкости сразу после изготовления при температуре 100±1°С и времени гелеобразования клеевых связующих ВСК-14-2м и ВСК-14-2мР – результаты испытаний приведены в табл. 3.

Таблица 3

Кажущаяся вязкость и время гелеобразования клеевых связующих

Связующее	Время гелеобразования, мин, при температуре, °С		Кажущаяся вязкость по Брукфильду, Па·с, при температуре 100°С
	125	145	
ВСК14-2м	–	120	182,0
ВСК14-2мР	121	–	29,0

Результаты испытаний, представленные в табл. 3, свидетельствуют о возможности дальнейшей переработки экспериментальных образцов связующих в препреги.

На рис. 3 представлены данные, характеризующие зависимость динамической вязкости клеевых связующих ВСК-14-2м и ВСК-14-2мР от температуры. Из этих данных следует, что связующие ВСК-14-2м и ВСК-14-2мР существенно различаются по вязкости. Динамическая вязкость клеевого связующего ВСК-14-2м изменяется в пределах – от 194 Па·с при температуре 100°С до 21 Па·с при температуре 140°С. У клеевого связующего ВСК-14-2мР динамическая вязкость изменяется – от 99 Па·с при температуре

80°C до 11,5 Па·с при температуре 120°C. Для некоторых партий связующего ВСК-14-2м (с учетом большого набора статистических данных) вязкость при температуре 120°C достигала 80–130 Па·с.

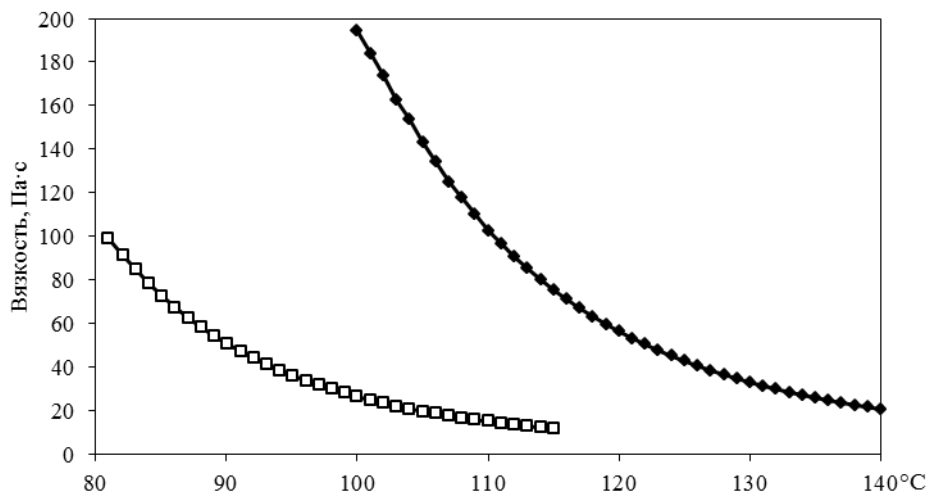


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости клеевых связующих ВСК-14-2м (◆) и ВСК-14-2мР (□) от температуры

Показатель вязкости, необходимый для пропитки среднемодульного волокна, лежит в пределах – от 70 до 100 Па·с. Связующее ВСК-14-2мР имеет значительно меньшую вязкость, поэтому оно будет лучше пропитывать наполнители при получении ПКМ. С учетом высокой вязкости связующего ВСК-14-2м, оно может быть использовано для получения ПКМ способами автоклавного или прямого формования (допускается прессовое вакуумное формование), в то время как связующее ВСК-14-2мР может применяться для получения ПКМ по технологии RTM [14–17]. Благодаря отсутствию в составе связующего растворителя давление прессования не превышает 0,6 МПа.

Заключения

Таким образом, в зависимости от реологических свойств связующих при получении ПКМ с их использованием может быть применена определенная технология формования. Так, связующее ВСК-14-2м может применяться для получения ПКМ способами автоклавного или прямого формования (допускается прессовое вакуумное формование).

Связующее ВСК-14-2мР может применяться для получения ПКМ по технологии RTM благодаря отсутствию растворителя, давление прессования при получении ПКМ не превышает 0,6 МПа.

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 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Контроль качества материалов – гарантия безопасности эксплуатации авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2001. №1. С. 3–8.
3. Аниховская Л.И., Минаков В.Т. Клеи и клеевые препреги для перспективных изделий авиакосмической техники // *Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2002: юбил. науч.-технич. сб. М.: МИСиС–ВИАМ, 2002. С. 315–326.*

4. Кириенко Т.А., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е., Петрова А.П. Исследование реологических свойств клеевых связующих // Клеи. Герметики. Технологии. 2016. №2. С. 6–8.
5. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Лукина Н.Ф., Петрова А.П. Исследование эпоксидно-полисульфоновых полимерных систем как основы высокопрочных клеев авиационного назначения // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. №3. С. 7–12.
6. Дементьева Л.А., Куцевич К.Е., Лукина Н.Ф., Петрова А.П. Использование клеевых связующих для получения полимерных композиционных материалов // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №2 (20). Ст. 03. URL: <http://materialsnews.ru> (дата обращения: 02.08.2017).
7. Мельников Д.А., Громова А.А., Раскутин А.Е., Курносов А.О. Теоретический расчет и экспериментальное определение модуля упругости и прочности стеклопластика ВПС-53/120 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №1. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.03.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-1-8-8.
8. Хасков М.А., Мельников Д.А., Дементьева Л.А. Оптимизация режимов отверждения эпоксидных композиций с учетом масштабного фактора // Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России: сб. докл. II Междунар. науч.-технич. конф. М.: ВИАМ, 2017. С. 30.
9. Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Петрова А.П., Кириенко Т.А., Чурсова Л.В. Клеевые связующие для деталей из ПКМ сотовой конструкции // Клеи. Герметики. Технологии. 2016. №5. С. 12–16.
10. Бабин А.Н., Петрова А.П. Методы испытаний и исследований основных свойств полимерных связующих для конструкционных ПКМ // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. №3. С. 52–59.
11. Kirienko T.A., Lukina N.F., Kutsevich K.E., Petrova A.P. A study of the rheological properties of adhesive binders // Polymer Science. D. 2016. Vol. 9. No. 3. P. 295–297.
12. Деев И.С., Каблов Е.Н., Кобель Л.П., Чурсова Л.В. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии деформации микрофазовой структуры полимерных матриц при механическом нагружении // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №7. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.07.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-6-6.
13. Шарова И.А., Петрова А.П. Обзор по материалам международной конференции по клеям и герметикам (WAC-2012, Франция) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №8. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.07.2017).
14. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 231–242.
15. Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Петрова А.П., Сереженков А.А. Конструкционные и термостойкие клеи // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 328–335.
16. Петрова А.П., Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф., Чурсова Л.В. Клеевые связующие для полимерных композиционных материалов на угле- и стеклонаполнителях // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №9. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.07.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-9-11-11.
17. Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Сереженков А.А., Котова Е.В., Сенаторова О.Г., Сидельников В.В., Куцевич К.Е. Клеевые препреги и композиционные материалы на их основе // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 53–56.