

УДК 678.8

*А.Е. Раскутин<sup>1</sup>, А.В. Хрульков<sup>1</sup>, Л.Н. Язвенко<sup>1</sup>***ПОЛИМЕРНОЕ ПЛЕНОЧНОЕ ПОКРЫТИЕ  
ДЛЯ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ ПКМ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-5-5

*Полимерные композиционные материалы (ПКМ) все более уверенно завоевывают свое место среди конструкционных материалов в авиационной промышленности. Композиционные материалы можно без сомнения отнести к наиболее перспективным продуктам как современного, так и будущего промышленного производства. Различные технологии требуют разработки новых материалов для автоклавного, прессового и вакуумного способов формования. В настоящее время в России и за рубежом проводятся исследования, направленные на разработку материалов и технологий, позволяющих снизить затраты и трудоемкость при изготовлении изделий из ПКМ. Важную роль при разработке композиционных материалов играет их устойчивость к климатическим воздействиям, что позволяет использовать их в различных климатических зонах. Одним из материалов, позволяющих снизить трудоемкость при подготовке деталей из ПКМ к окраске и обеспечить устойчивую защиту поверхности конструкций, являются поверхностные пленки. В то время как в конструкционных клеях основными необходимыми свойствами являются прочность при растяжении и сдвиге, для поверхностных пленок важны текучесть, драпируемость, время гелеобразования, а также циклическая прочность и легкость окрашивания. Большинство полимерных пленок предпочтительнее перерабатывать автоклавным способом, но некоторые предназначены и для вакуумного формования. Поверхностные пленки обычно совместимы с широким диапазоном связующих, включая эпоксидные, фенольные и полиэфирные. Таким образом, применение полимерных поверхностных пленок целесообразно как с технической, так и с экономической стороны.*

**Ключевые слова:** полимерные композиционные материалы (ПКМ), поверхностная пленка, полимерное пленочное покрытие, эпоксидное связующее.

*Polymeric composite materials (PCM) are gaining more and more confidently their place among structural materials in aircraft industry. PCM can no doubt be attributed to the most promising products of both modern and future industrial production. Various technologies require the development of new materials for autoclave, pressing, vacuum molding methods. Currently in Russia and abroad research are carried out aiming at the development of materials and technologies to reduce costs and labour intensity of the manufacture of PCM products. The resistance of PCM to climatic influence plays an important part in their development that allows their use in different climatic zones. One of the materials reducing labour intensity of the preparation process of PCM parts for painting and providing a stable surface protection of structures are surface films. While basic necessary properties of structural adhesives are tensile and shear strength, for surface films such properties as fluidity, drapability, gel time, cyclic strength and facility of painting are important. Most polymeric films are preferably to be processed by autoclave method, but some of them are designated for vacuum forming. Surface films are typically compatible with a wide range of resins, including epoxy, phenolic and polyester. Thus the use of polymer surface films is reasonable both from technical and economic standpoints.*

**Keywords:** polymer composite materials (PCM), surface film, polymer film coating, epoxy resin.

---

<sup>1</sup>Федеральное 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

Развитие авиационной техники невозможно без совершенствования и внедрения новых материалов и технологий их производства. Полимерные композиционные материалы (ПКМ) прочно завоевали место среди конструкционных материалов в авиационной промышленности [1]. В ВИАМ разработаны «Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года», поэтому данный аналитический обзор выполнен в рамках реализации комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы», раздел 13.2. «Конструкционные ПКМ» [2].

Композиционные материалы можно без сомнения отнести к наиболее перспективным продуктам как современного, так и будущего промышленного производства [3]. В научно-техническом журнале «Интеллект & Технологии», учредителем которого является ОАО «РТИ», в 2016 г. вышла статья «Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России» [4]. В ней показано значение создания новых материалов и технологий их переработки в конструкции для независимости России на мировой арене. В настоящее время нет ни одного летательного аппарата, в котором не применялись бы ПКМ. В некоторых из них доля от общего объема применения ПКМ составляет 60%. Различные технологии требуют разработки новых материалов для автоклавного, прессового, вакуумного способов формования [5–11]. В настоящее время в России и за рубежом проводятся исследования, направленные на разработку материалов и технологий, позволяющих снизить затраты и трудоемкость при изготовлении изделий из ПКМ. Важную роль при разработке композиционных материалов играет их устойчивость к климатическим воздействиям, что позволяет использовать их в различных климатических зонах [12–14]. Одним из материалов, позволяющих снизить трудоемкость при подготовке деталей из ПКМ к окраске и обеспечить устойчивую защиту поверхности конструкций, являются поверхностные пленки.

### Зарубежный и отечественный опыт разработки пленочных покрытий

Изначально в качестве полимерного пленочного покрытия применялись конструкционные пленочные клеи, однако было установлено, что поверхностные пленки не должны иметь механические свойства конструкционных клеев, что дает возможность сконцентрироваться на свойствах, необходимых для формирования прочной и бездефектной поверхности. В конструкционных клеях основными свойствами являются прочность при растяжении и сдвиге, тогда как для поверхностных пленок важны текучесть, драпируемость, время гелеобразования, а также циклическая прочность и легкость окрашивания.

Обычно поверхностные пленки имеют поверхностную плотность от 0,15 до 0,17 кг/м<sup>2</sup>, хотя в некоторых случаях могут использоваться более плотные пленки. Поверхностные пленки должны иметь в своем составе как можно меньше летучих веществ, чтобы исключить пористость на поверхности изготовленной детали. С целью обеспечения необходимых технологических свойств обычно одна сторона полимерного пленочного покрытия липкая, но с возможностью перепозиционирования на оснастке, а другая – содержит слой, препятствующий растеканию пленки (вуаль). Большинство полимерных пленок предпочтительнее перерабатывать автоклавным способом, но некоторые предназначены и для вакуумного формования. Поверхностные пленки обычно совместимы с широким диапазоном связующих, включая эпоксидные, фенольные и полиэфирные [15].

Изначально предполагали использовать пленки на основе термопластичных смол в качестве полимерного пленочного покрытия. Пленка из поливинилфторида Tedlar фирмы DuPont (г. Уилмингтон, штат Делавэр, США) используется в авиации с начала

1960-х годов и рассматривается как эталон среди интерьерных поверхностных пленок. Пленка марки Tedlar широко используется в авиации из-за своей стойкости, легкости очистки и непроницаемости для большинства чистящих средств, она очень прочная и не отслаивается при демонтаже панелей. Данная пленка удовлетворяет всем требованиям по горючести, токсичности и дымообразованию, ее используют такие фирмы, как Боинг и Airbus.

Пленку марки Tedlar используют как в качестве декоративной, так и защитной для некоторых деталей, таких как обтекатели корпуса и крыла. Пленку можно применять при нанесении на композит как со стороны оснастки, так и со стороны вакуумного мешка, она может содержать цветной пигмент, что позволяет исключить окрашивание поверхности, на которую ее нанесли. Несмотря на все преимущества поверхностных пленок на основе термопластичных смол, их применение ограничено рабочими температурами, что не позволяет решить вопросы, связанные с выравниванием поверхности изделий из ПКМ [16].

Компания Loctite Aerospace (США) начала заниматься разработкой поверхностных пленок в начале 1990-х годов – в качестве прототипов использовались пленочные клеи. Хотя эти материалы хорошо показали себя во многих случаях, но в тонкостенных сотовых панелях возникали сложности с их применением. Так, при изготовлении сотовых конструкций, после отверждения на поверхности часто пропечатывались соты. Поверхностные клеевые пленки представляли собой тонкий слой, повторяющий форму оснастки, однако соты могли не только пропечататься на поверхности, но даже прорезаться сквозь перпрег, что приводило к уменьшению толщины пленки. При эксплуатации изделия происходило отслаивание покрытия в местах, где поверхностная пленка оказывалась слишком тонкой.

Поэтому в компании Loctite попытались создать высоконаполненную поверхностную пленку, повторяющую поверхность оснастки, с относительно низким содержанием связующего, но при этом имеющую постоянную толщину и сопротивляемость к продавливанию сотами. Была поставлена и еще одна задача – пленка должна сопротивляться износу при отслаивании лакокрасочного покрытия. Получившийся продукт получил торговую марку SynSkin (сокращенно – синтетическая кожа). Изделия из ПКМ с применением полимерного покрытия SynSkin имеют готовую к дальнейшей окраске поверхность, которая не требует почти никакой обработки.

Фирмой Henkel Corporation разработана поверхностная пленка марки SynSkin HC 9837.1, которая является композитной поверхностной пленкой, пропитанной эпоксидным составом, с отверждением при температурах 121 или 177°C. Поверхность композитных деталей после отверждения получается твердая и гладкая – в основу продукта входит нетканый материал. Предлагаются различные варианты с разной плотностью, цветом и размерами (табл. 1).

Таблица 1

**Технологические свойства неотвержденного полимерного покрытия  
марки SynSkin HC 9837.1**

Свойства	Значения свойств
Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup> (варианты возможной массы)	150
	170
	220
	300
Температура отверждения, °С	121 или 177
Время гелеобразования при 121°C, мин	20–35
Время гелеобразования при 177°C, с	90
Цвет	Темно-серый (белый на заказ)
Срок хранения	При -12°C или ниже в течение 12 мес

Параллельно компания SPRINT (о. Уайт, Великобритания) предлагает широкий диапазон поверхностных пленок, которые состоят из слоя эпоксидного связующего, окруженного с обеих сторон слоями сухого наполнителя. Слои наполнителя позволяют легко удалять излишки воздуха при формовании и обеспечивают хорошее качество поверхности. Поверхностные пленки SPRINT имеют асимметричный дизайн: одна сторона продукта частично пропитана связующим. Тактильные свойства пленки таковы, что она хорошо крепится к оснастке, но не прилипает к рукам.

Третьим производителем поверхностных пленок является компания Cytec Engineered Materials Inc. (г. Тэмпл, штат Аризона, США). Полимерное пленочное покрытие марки Surface Master 905 разработано после того, как обзор рынка показал, что, хотя широкое разнообразие конструкционных клеев и других материалов было использовано в качестве поверхностных пленок, не было такого продукта, применение которого охватывало бы все необходимые области. Большинство пленок хорошо зарекомендовали себя на ровных поверхностях, но там, где наблюдались выступы и контур детали менялся, в итоге возникла более высокая степень пористости и получались разрывы пленки из-за ее низкой текучести. Помимо характеристик текучести, «универсальная» пленка должна иметь: длительный срок хранения вне холодильных установок и возможность отверждения при двух температурах (121 и 177°C), хорошую липкость к оснастке и препрегам, а также предсказуемую степень адгезии с препрегом (табл. 2). Покрытие марки Surface Master подходит для вакуумного или автоклавного формования и может быть окрашено без использования грунтовки, что дает экономию в стоимости и уменьшает массу конструкции. Даже без нанесенной краски пленочное покрытие марки Surface Master успешно прошло испытания по сопротивлению водной эрозии [17].

Таблица 2

**Технологические свойства неотвержденного полимерного пленочного покрытия марки Surface Master 905**

Свойства	Значения свойств
Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup> (варианты возможной массы)	171 220
Температура отверждения, °С	121 или 177
Время гелеобразования при 121°C, мин	12–15
Время гелеобразования при 177°C, с	80–100
Цвет	Светло-серый или белый
Срок хранения	При -12°C или ниже в течение 12 мес; при 25°C в течение 45 сут

Во ФГУП «ВИАМ» проведены экспериментальные исследования по разработке состава и технологии изготовления полимерного пленочного покрытия, основное предназначение которого – создание ровной гладкой аэродинамической поверхности, позволяющей скрыть неровности поверхности деталей и сборочных единиц (ДСЕ) в виде участков с обедненным содержанием связующего, раковин, проявлений текстуры наполнителя и т. д. При этом пленочное покрытие должно обеспечить:

- формирование равномерного аэродинамического потока в проточной части;
- снижение эрозионного воздействия динамической пыли на поверхности ДСЕ относительно основного материала без пленочного композиционного покрытия;
- уменьшение пористости поверхности для снижения или полного исключения сорбции жидкостей и газов из окружающей среды;
- обеспечение возможности нанесения ЛКП и сокращение трудоемкости подготовки поверхности под покраску, создание эстетичного внешнего вида.

### Выбор компонентов и разработка композиции полимерного пленочного покрытия

Создание композиции полимерного пленочного покрытия с высокой технологичностью и необходимой рабочей температурой возможно путем использования эпоксидных смол с высокой удельной функциональностью (УП-643, ЭН-6, ЭТФ, ЭХД, УП-610) в сочетании с системой контроля текучести, т. е. композиции, состоящей из термопласта и большого количества микроразмерных наполнителей.

В качестве основы композиции полимерного пленочного покрытия выбрали эпоксиноволачную смолу, которая за счет высокой функциональности позволяет получить теплостойкую композицию, а благодаря своему молекулярному строению значительно снижает реакционную способность эпоксидного связующего для многослойного полимерного пленочного покрытия, поскольку в результате особенности своей молекулярной структуры образует объемные боковые цепочки в процессе взаимодействия смолы с отвердителем, что приводит к активной блокировке реакционных групп и увеличивает технологическую жизнеспособность композиции.

В качестве дополнительной бифункциональной смолы использовали эпоксидиановую смолу, которая является относительно низкомолекулярной фракцией эпоксидиановых смол на основе бисфенола А и в сочетании с эпоксиноволачной смолой позволяет получить высокопрочные композиции вследствие снижения структурной напряженности систем, получаемых на основе полифункциональных смол.

Смола марки DER330 является широкодоступной и содержит малую долю летучих компонентов, что является условием получения бездефектной поверхности пленочного покрытия.

Для повышения эластичности пленочного покрытия при раскрое и выкладке, снижения растекания и исключения расслаивания композиции в процессе формования, в состав композиции полимерного пленочного покрытия вводится термопласт, который благодаря своей химической природе позволяет придать композиции необходимые технологические свойства, а высокая температура стеклования позволяет использовать его при температурах до 200°C.

Микродисперсный наполнитель позволяет получить высоконаполненную тиксотропную композицию, реологические свойства которой позволяют реализовать равномерное покрытие на изделии в процессе формования. В состав композиции также добавляют титановые белила для придания ей белого цвета и непрозрачности, что обуславливает хороший внешний вид поверхности ПКМ с нанесенным пленочным покрытием.

Таким образом, разработанная композиция представляет собой однокомпонентную систему с длительной жизнеспособностью.

Для переработки композиции полимерного пленочного покрытия в пленку важное значение имеют вязкостные характеристики композиции и их изменение со временем. Исследование процесса формования пакета препрега с пленочным покрытием показало, что необходимым условием для использования пленки композиции по выбранной технологии является высокая вязкость и тиксотропный характер системы.

Проведено исследование реологических характеристик образцов композиции с определением вязкости связующего при динамическом нагревании со скоростью 2°C/мин (рис. 1). Достаточно низкая вязкость композиции (<200 Па·с) при температуре 120°C дает возможность использовать данную композицию для изготовления пленочного покрытия.

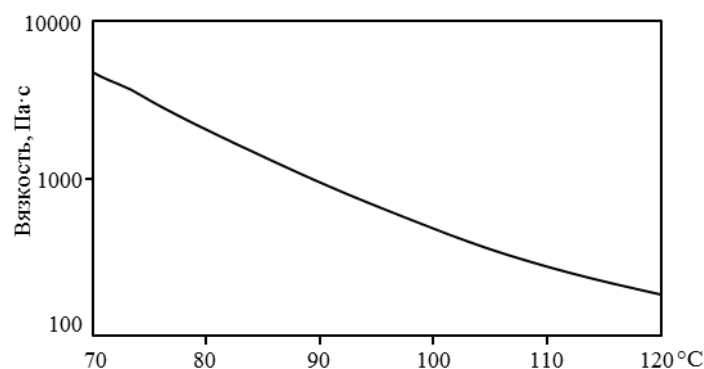


Рис. 1. Зависимость кажущейся вязкости образца композиции связующего от температуры при нагревании со скоростью  $2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

Композиция за счет высокого содержания термопласта и микродисперсного наполнителя имеет сильно выраженный неньютоновский характер течения. Для определения зависимости вязкости от усилия проведен эксперимент в режиме контроля усилия при температуре  $120^{\circ}\text{C}$  (рис. 2). Полученные данные свидетельствуют от том, что в процессе переработки под нагрузением вязкость связующего значительно снижается, что упрощает процесс переработки. Так, при усилии 100 Па вязкость снижается с 950 до 200 Па·с, а при усилии 800 Па вязкость снижается до 80 Па·с.

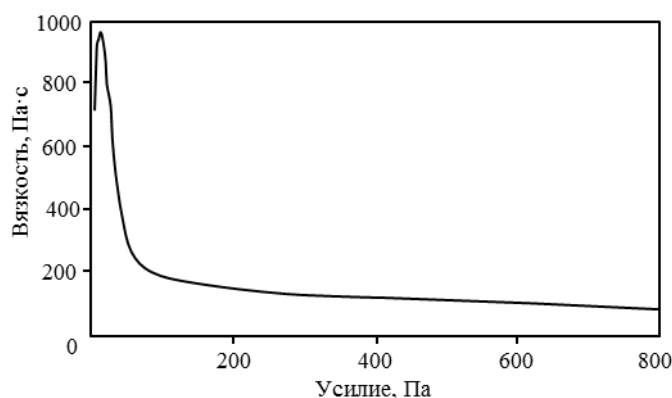


Рис. 2. Зависимость кажущейся вязкости образца композиции от усилия при изотермической выдержке при температуре  $120^{\circ}\text{C}$

Кроме того, при малых нагрузках композиция пленочного покрытия практически не способна к течению из-за высокой вязкости ( $>500$  Па·с), что способствует образованию качественной поверхности в ходе формования изделий из ПКМ с полимерным пленочным покрытием – без подтеков и поволодок.

### Разработка полимерного пленочного покрытия

Для отработки технологии изготовления полимерного пленочного покрытия выбрано эпоксидное связующее и нетканая вуаль с поверхностной плотностью  $20$  г/м<sup>2</sup>, которая позволит предотвратить растекание пленочного покрытия в процессе формования.

При проведении опытно-технологических работ установлено, что пленка связующего после прохождения устройства для нанесения имела равномерную разнотолщинность с шагом 1–2 мм по всей своей ширине, однако после прохождения каландров на пропиточной машине пленка становилась однородной. Изготовили

опытную партию полимерного пленочного покрытия и исследовали ее технологические свойства (табл. 3).

Таблица 3

**Технологические свойства неотвержденного (опытного)  
полимерного пленочного покрытия**

Свойства	Значения свойств
Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup>	110–175
Температура отверждения, °С	180
Цвет	Белый или серый, оттенок не нормируется
Гарантийный срок хранения покрытия со дня изготовления	При -18±3°С в течение 12 мес; от +18 до +25°С в течение 45 сут

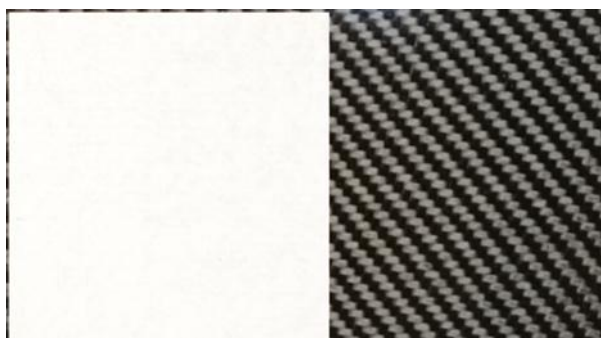


Рис. 3. Образец углепластика с нанесенным полимерным пленочным покрытием

Из опытной партии изготовили экспериментальные образцы углепластика с покрытием, нанесенным по разработанному технологическому режиму. Покрытие укладывали липкой стороной к оснастке, а нелипкой – к препрегу. Визуальная оценка изготовленного углепластика с покрытием не выявила несплошностей по цвету (рис. 3).

### Заключения

В ходе проведенного обзора установлено, что в настоящее время применяются в основном полимерные пленочные антиэрозионные покрытия производства зарубежных фирм Loctite Aerospace, Lightning Strike Products (США) и Cytec Engineered Materials Inc. (США).

Авторами статьи проведено опробование полимерного пленочного покрытия разработки ФГУП «ВИАМ» для сравнения с зарубежным аналогом – антиэрозионным покрытием марки Synskin HC 9837.1 производства США. Проведенное опробование показало, что разработанное полимерное пленочное покрытие не уступает по свойствам зарубежному аналогу и возможна замена полимерного пленочного покрытия марки Synskin HC 9837.1 (США) на покрытие, разработанное во ФГУП «ВИАМ».

### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.
2. 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.
3. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.

4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект & Технологии. 2016. №14. С. 41–46.
5. Каблов Е.Н. Материалы и технологии ВИАМ для «Авиадвигателя» // Пермские авиационные двигатели: информ. бюлл. 2014. №31. С. 43–47.
6. Каблов Е.Н. О настоящем и будущем ВИАМ и отечественного материаловедения: интервью // Российская академия наук. 2015. 19 января.
7. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36–39.
8. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. №2. С. 37–42.
9. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р. Выбор технологических параметров автоклавного формования деталей из полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2011. №3. С. 20–26.
10. Чурсова Л.В., Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р. Особенности технологии изготовления деталей из композиционных материалов методом пропитки под давлением // Композиционные материалы в авиакосмическом материаловедении: сб. тез. докл. межотраслевой науч.-технич. конф. М.: ВИАМ, 2009. Ст. 17.
11. Хрульков А.В., Душин М.И., Попов Ю.О., Коган Д.И. Исследования и разработка автоклавных и безавтоклавных технологий формования ПКМ // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 292–301.
12. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Ким М.А., Бабин А.Н. Расплавные связующие для перспективных методов изготовления ПКМ нового поколения // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 260–265.
13. Тимошков П.Н., Коган Д.И. Современные технологии производства полимерных композиционных материалов нового поколения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №4. Ст. 07. URL:<http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.09.2016).
14. 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: 13.09.2016).
15. Daggett S. Newer surfacing films reduce surface on demolded composite parts // High-performance composites. 2004. No. 13. P. 1–3.
16. Daggett S. Newer surfacing films reduce surface on demolded composite parts // High-performance composites. 2004. No. 15. P. 1–5.
17. Daggett S. Newer surfacing films reduce surface on demolded composite parts // High-performance composites. 2004. No. 16. P. 1–5.