

УДК 678.8

Е.А. Вешкин¹, Р.А. Сатдинов¹, В.И. Постнов¹, С.В. Стрельников¹

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ДЛИТЕЛЬНОСТИ И УСЛОВИЙ ХРАНЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПРЕПРЕГА И ПКМ НА ЕГО ОСНОВЕ

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-8-10-10

Проведена оценка влияния времени и условий хранения препрега на основе фенол-формальдегидного связующего ВСФ-16М и стеклоткани Т-64(ВМП) на его технологические свойства. Исследованы упруго-прочностные свойства стеклопластика на основе данного препрега. Для оценки свойств препрега стеклопластика был использован метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и анализ времени гелеобразования связующего в нем. По результатам проведенного исследования сделаны выводы о сроках хранения исследуемого препрега.

Ключевые слова: препрег, технологические свойства, стеклопластик, связующее, время хранения, ПКМ, метод.

The effect of time and storage conditions of the prepreg, based on the phenol-formaldehyde binder VSF-16M and T-64 glass fiber cloth (VMP), on its technological properties was evaluated. Elastic-strength properties of GRP based on this prepreg are investigated. To assess the prepreg of fiberglass, the differential scanning calorimetry (DSC) method was used and the gel time of the binder in it was analyzed. Based on the results of the study, conclusions were drawn as to the shelf life of the prepreg.

Keywords: prepreg, technological properties, fiberglass, binder, storage time, PCM, method.

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

В настоящее время композиционные материалы особенно востребованы в различных отраслях промышленности. Детали из полимерных композиционных материалов (ПКМ) широко применяются в различных отраслях деятельности человека, но наибольшее влияние на развитие ПКМ оказывает авиационно-космическая отрасль, где доля применения ПКМ взамен металлов в конструкциях летательных аппаратов (ЛА) различного назначения неуклонно растет [1]. Это обусловлено свойствами ПКМ: высокой удельной прочностью и жесткостью, низкой плотностью, высокой коррозионной стойкостью, длительным ресурсом, вибростойкостью, технологичностью изготовления деталей и т. д., которые позволяют достичь экономической эффективности при эксплуатации ЛА. В этой связи доля применения ПКМ в конструкции летательных аппаратов (ЛА) достигает 50% и более.

В России накоплен большой опыт применения ПКМ в изделиях авиационной техники, что позволяет применять изделия из них в новых узлах и агрегатах проектируемых самолетов. Изделия из ПКМ весьма технологичны: для их изготовления требуется минимальный объем механической обработки, существенно меньшая, чем обычно трудоемкость сборки, простые методы и средства коррозионной защиты и т. д. [2–4].

Несмотря на тенденцию перехода на безавтоклавные методы формования ПКМ (вакуумная инфузия, VARTM, RTM, RFI, crush-core технологии и т. д.) [5–7],

современное производство конструкций из ПКМ в значительной мере ориентируется на препреговую технологию изготовления изделий. Препрегом называется полуфабрикат композита, предварительно пропитанный полимерным связующим. Для создания препрегов применяются современные пропиточные машины. Эти установки уникальны – они позволяют работать в различных режимах пропитки, обладают высокой производительностью, позволяют работать с ткаными и жгутовыми наполнителями. Препреги используют для изготовления различными способами формования как монолитных, так и трехслойных сотовых панелей [8–11]. Готовый препрег обычно представляет собой рулоны или пакеты ленточного калиброванного материала с разделительной пленкой между слоями. В таком виде препрег может храниться до нескольких месяцев.

В процессе хранения физико-химические свойства препрега склонны изменяться под воздействием различных нагрузок (химических, физических, биологических). Результатом воздействия внешних факторов на полимерный препрег являются разрывы основной цепи макромолекулы, поперечных связей между ними, отрыв радикалов и их присоединение к молекулярной цепи и другие изменения [12]. В связи с этим становится актуальной проблема оценки технологических свойств препрегов от времени хранения. В зависимости от температуры и времени их хранения скорость реакции изменяется, поэтому на каждый вид препрега есть ограничение по условиям хранения (время хранения при определенной температуре), которые определяются на стадии создания ПКМ.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

В данной работе представлено исследование влияния условий (цех и холодильная камера) и времени хранения препрега на его технологические свойства, а также упруго-прочностные показатели стеклопластика на его основе [13].

В качестве объекта исследований выбран препрег стеклопластика марки ВПС-42/Т-64, на основе быстроотверждаемого фенолформальдегидного связующего ВСФ-16М и стеклоткани Т-64(ВМП). Указанный препрег предназначен для изготовления воздухопроводов низкого давления системы кондиционирования воздуха. Возможно также его использование для изготовления трехслойных панелей и для создания конструкций из стеклопластика авиационного назначения [14]. Существует множество методов для определения технологических свойств препрега:

- исследование массовой доли текучей смолы в препреге;
- исследование массовой доли летучих веществ и растворимой смолы в препреге;
- исследование липкости препрега;
- исследование гелеобразования связующего в препреге;
- исследование теплового эффекта, температуры начала активной реакции и температуры максимума реакции;
- исследование упруго-прочностных свойств пластика на основе исследуемого препрега.

Однако для подтверждения технологичности препрега не обязательно прибегать к исследованию всех параметров. В связи с этим в качестве основных методов для оценки влияния длительности и условий хранения на свойства препрега и ПКМ на его основе проведены следующие исследования:

- на приборе DSC 204F1 определяли температуру начала активной реакции отверждения связующего и температуру максимума реакции отверждения связующего в препреге, а также количество выделенного тепла;

- на приборе ИПФ-2003 определяли время гелеобразования препрега [15];
- на испытательной машине Zwick/Roell Z050 проводили определение упруго-прочностных свойств стеклопластика на основе исследуемого препрега.

Для проведения исследований изготовили партию препрега стеклопластика. Характеристики препрега стеклопластика на основе фенолформальдегидного связующего ВСФ-16М и стеклоткани Т-64(ВМП), согласно нормативной документации, приведены в таблице.

Характеристики препрега стеклопластика

Свойства	Значения свойств
Массовая доля летучих веществ, % (не более)	8
Массовая доля связующего в препреге, %	44±4
Массовая доля растворимой смолы, % (не менее)	90

Известно, что у препрегов в процессе их хранения меняются технологические характеристики – за счет испарения растворителя возможно некоторое нарастание содержания нерастворимой смолы. Эти процессы сильно зависят от условий и длительности хранения. В реальных условиях производства выкладка монолитного изделия из препрега может занимать в среднем от одного дня до двух недель и более в зависимости от сложности конфигурации. С целью определения срока годности препрега на основе стеклоткани марки Т-64 и быстроотверждаемого фенолформальдегидного связующего ВСФ-16М проведено исследование влияния продолжительности хранения в условиях цеха (1–4 мес) и холодильной камеры (1–6 мес) на его технологические свойства и упруго-прочностные свойства стеклопластика. Препрег хранили в упаковке, т. е. свернутым в рулон, в условиях цеха ($20\pm 2^\circ\text{C}$) и холодильной камеры ($3\pm 2^\circ\text{C}$) с ежедневной фиксацией температуры и влажности воздуха в помещении в период хранения. В течение полугода каждый месяц отбирали пробы препрега и проводили исследования его технологических и физико-механических свойств на указанных ранее приборах и оборудовании по применяемым во ФГУП «ВИАМ» методикам [16].

Результаты и обсуждение

При помощи установки ИПФ-2003 определяли время гелеобразования связующего в препреге [17]. Для измерения времени гелеобразования связующего в препреге использовали анализ кривых изменения амплитуды колебания ультразвукового сигнала (АКУС) и ее первой производной, полученных при нагреве препрега до температуры $140\pm 5^\circ\text{C}$, с последующей выдержкой в течение 30 мин. Время на графике, равное 50 мин, считается временем начала гелеобразования связующего в препреге, так как увеличение АКУС косвенно подтверждает повышение вязкости связующего. Время гелеобразования в данном методе определяется по первой производной изменения АКУС и соответствует максимуму на кривой (между временем начала и временем завершения гелеобразования), после которого считается, что скорость реакции полимеризации снижается. Данная установка позволяет выводить информацию в графическом виде на экран монитора. На рис. 1 представлены графические зависимости амплитуды ультразвука и ее производной от температурного режима. Установлено, что время гелеобразования связующего в исходном препреге составило 57 мин.

По данной методике проведено исследование процесса гелеобразования связующего в препрегах после различных условий (цех, холодильная камера) и продолжительности хранения (рис. 2).

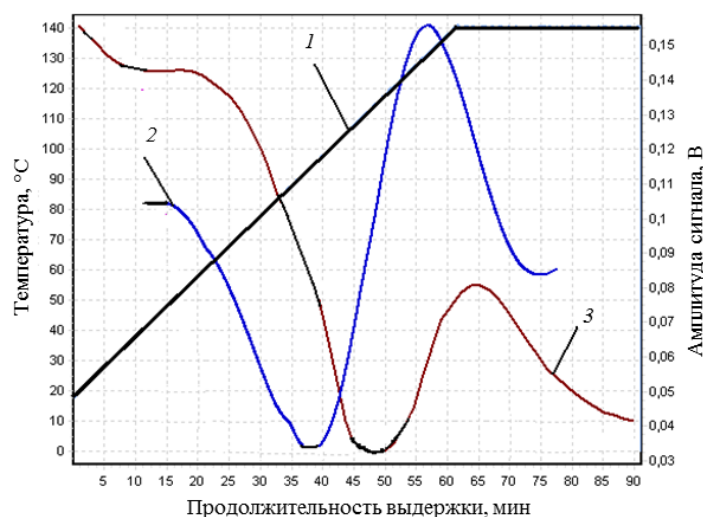


Рис. 1. Зависимость изменения амплитуды ультразвукового сигнала (УЗ) (3) и первой производной амплитуды сигнала УЗ (2) от температурного режима (1) при формировании углепластика



Рис. 2. Зависимости времени гелеобразования связующего в препреге от продолжительности хранения исследуемого препрега в условиях холодильной камеры (а) и цеха (б)

Установлено, что при увеличении срока хранения препрега время гелеобразования связующего снижается: при хранении в холодильной камере в течение 6 мес – незначительно (с 57 до 43 мин); при хранении в условиях цеха в течение 4 мес – с 57 до 17 мин.

Метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) широко используется для экспресс-оценки свойств связующего или препрега, так как очень чувствителен к изменению свойств связующего и позволяет проверить его качество в препреге при измерении тепловыделения. Данный метод используется как для препрегов, так и для «чистых» связующих. В связи с этим параллельно с исследованием препрега на установке ИПФ-2003 методом ДСК определены температура максимума реакции отверждения связующего в препреге и количество выделенного тепла, а также температура начала активной реакции отверждения связующего. Результаты исследований приведены на рис. 3 и 4.

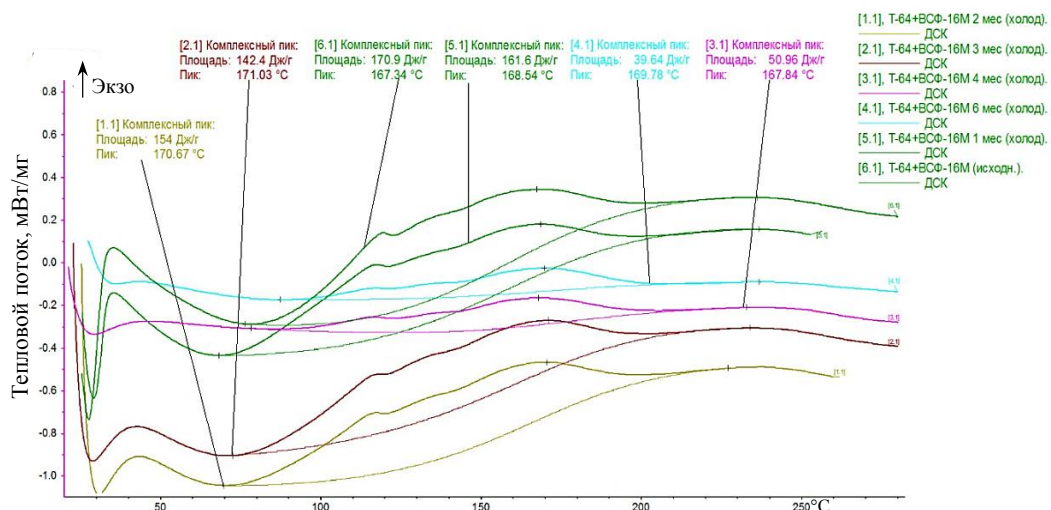


Рис. 3. Термоанализ препрега стеклопластика, хранившегося в условиях холодильной камеры

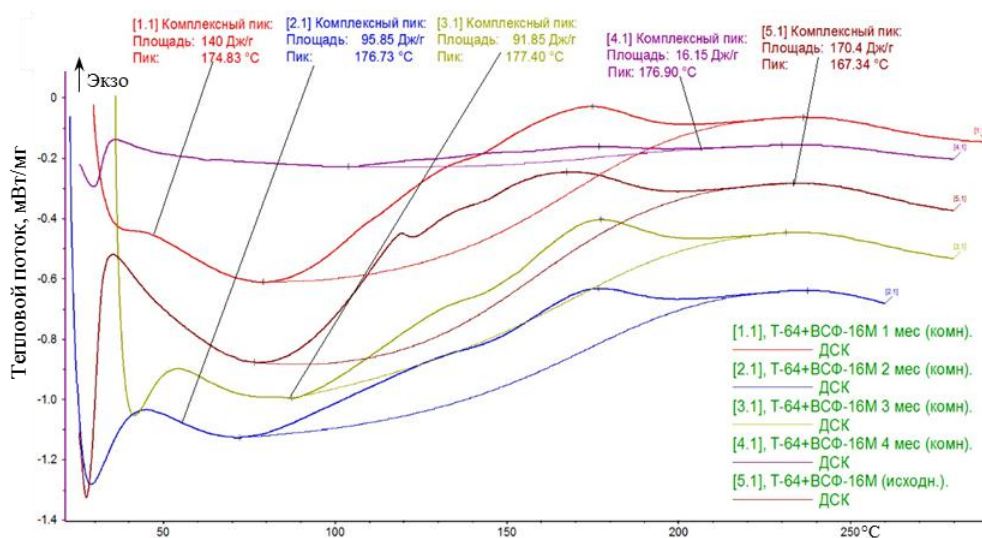


Рис. 4. Термоанализ препрега стеклопластика, хранившегося в условиях цеха

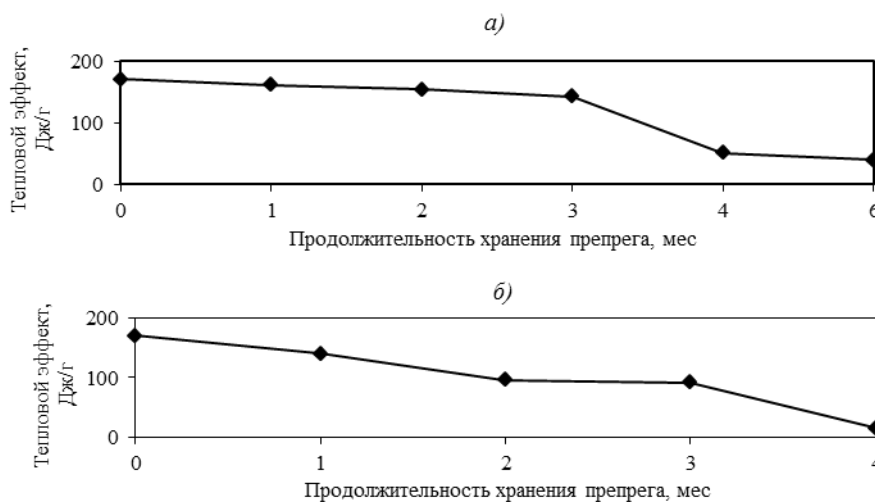


Рис. 5. Зависимость теплового эффекта от продолжительности хранения препрега в условиях холодильной камеры (а) и цеха (б)

Согласно полученным данным, установлено, что тепловой эффект при отверждении в зависимости от продолжительности хранения снижается. Зависимость теплового эффекта от продолжительности хранения представлена на рис. 5.

По представленной зависимости установлено, что при увеличении срока хранения препрега в холодильной камере количество тепла, выделенного при отверждении, снижается со 170,4 до 39,6 Дж/г, в условиях цеха – со 170,4 до 16,1 Дж/г. Следует также отметить, что резкое изменение теплового эффекта для препрега, хранившегося в условиях холодильной камеры, начинается после 4 мес хранения, а для препрега, хранившегося в условиях цеха, – уже после 2 мес хранения.

Перед работой с препрегом необходимо провести исследование его технологических свойств (массовые доли летучих веществ и растворимой смолы), что является неотъемлемой частью для определения пригодности препрега. В связи с этим для оценки влияния продолжительности и условий хранения на технологические свойства препрега каждый раз проводили контроль основных параметров препрега. Полученные результаты представлены на рис. 6.

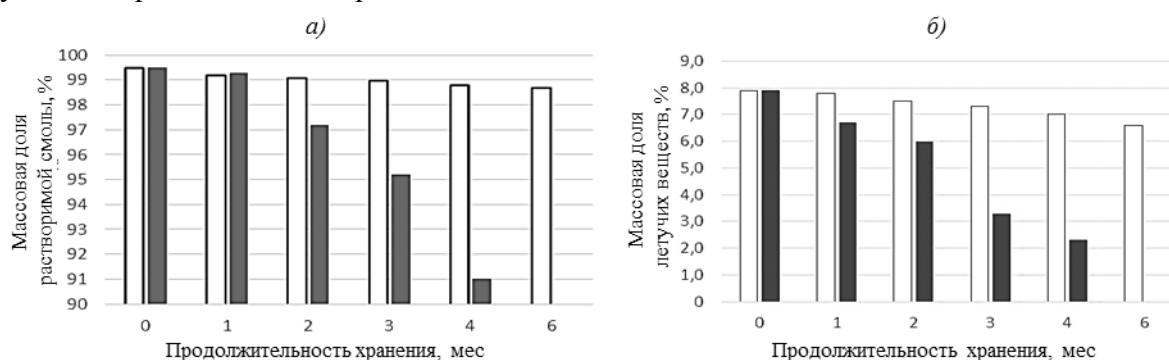


Рис. 6. Зависимости содержания растворимой смолы (а) и летучих веществ (б) от продолжительности и условий хранения в холодильной камере (□) и цехе (■)

Установлено, что в образцах препрега после от 1 до 4 мес хранения в условиях цеха массовая доля растворимой смолы изменилась с 99,5 до 91%; массовая доля летучих веществ уменьшилась с 7,9 до 2,3%, что подтверждает снижение его технологических свойств. Установлено, что технологические свойства образцов препрега после хранения в условиях холодильной камеры от 1 до 6 мес практически не изменились и остались на уровне исходных значений.

Используемые методики и проведенные исследования позволили установить изменения технологических свойств препрега в процессе его хранения и заключить, что технологичность препрега снижается. Данный факт свидетельствует о снижении химической активности полимера, что после определенного срока хранения может привести к снижению прочностных свойств стеклопластика. Поэтому параллельно с исследованиями технических свойств препрега проведена оценка влияния времени и условий его хранения на механические свойства стеклопластика на его основе. Для этого изготовили плиты стеклопластика по одному технологическому режиму. Формование плит стеклопластика осуществляли между плитами пресса (цулагами), обработанными антиадгезионным составом [18].

Из отформованных плит стеклопластика с помощью механической обработки вырезали стандартные образцы для проведения испытаний в соответствии с ГОСТ 11262–80 – предел прочности при растяжении, ГОСТ Р 56812–2015 – предел прочности при сжатии; ГОСТ 4648–2014 – предел прочности при статическом изгибе, ГОСТ 32659–2014 – предел прочности при межслойном сдвиге. Испытания проводили на испытательной машине Zwick/Roell Z050. Результаты испытаний представлены на рис. 7.

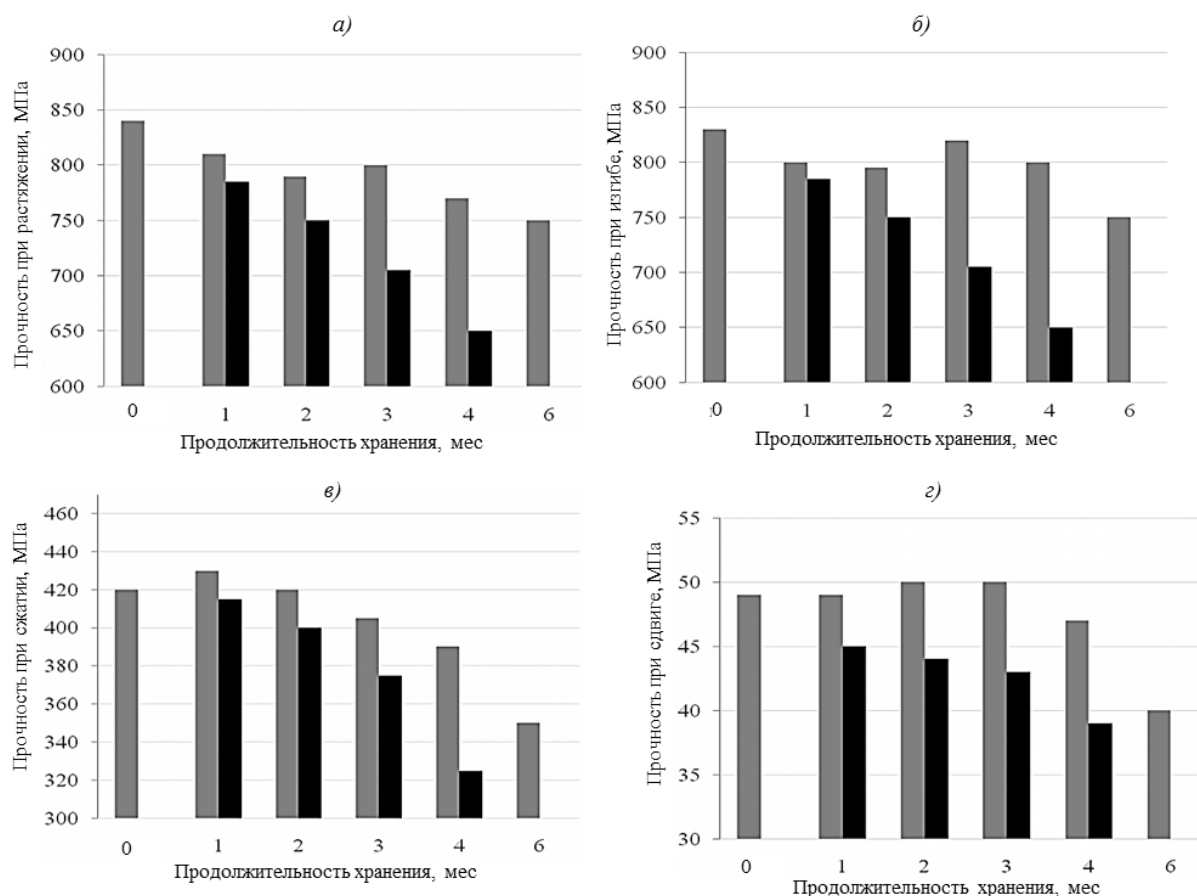


Рис. 7. Пределы прочности при растяжении (а), изгибе (б), сжатии (в) и сдвиге (з) для стеклопластика от продолжительности хранения препрега в условиях холодильной камеры (■) и цеха (■)

Анализ полученных результатов показал, что с увеличением срока хранения препрега в условиях цеха прочностные показатели сильно снижаются после 2 мес хранения, а в условиях холодильной камеры – после 4 мес. Это связано также с тем, что при увеличении срока хранения наблюдалась тенденция увеличения толщины монослоя в стеклопластике. Если у исходного стеклопластика толщина монослоя составляла 0,085 мм, то после 4 мес хранения в условия цеха толщина составила 0,1 мм, а после 6 мес хранения в холодильной камере толщина составляла 0,95 мм. Это можно объяснить снижением текучести и увеличением вязкости связующего в исследуемом препреге.

Из представленных диаграмм (рис. 7) можно сделать вывод, что у образцов, отформованных из препрега, хранившегося в условиях цеха в течение 4 мес, снизилась прочность при растяжении, статическом изгибе, сжатии и межслойном сдвиге – на 20–25%. У образцов, отформованных из препрега, хранившегося в условиях холодильной камеры в течение 6 мес, снизилась прочность при растяжении, статическом изгибе, сжатии и межслойном сдвиге – на 10–20%.

Заключения

По совокупности всех рассмотренных факторов получены данные по продолжительности хранения для исследуемого препрега в условиях промышленного холодильника сроком до 4 мес, в условиях цеха – сроком до 2 мес. Данный промежуток времени выбран в связи с тем, что после хранения в течение этого времени идет большой спад

как технологических свойств препрега, так и упруго-прочностных свойств стеклопластика на его основе.

При использовании нового материала в изделиях любого назначения необходимо знать о нем как можно больше и уметь предвидеть его поведение в разных условиях, что позволяют сделать все использованные в данной работе методики контроля. Каждая из них может быть использована по отдельности, однако применение этих методов в совокупности позволяет получать наиболее полную информацию о составе, структуре, кинетических особенностях процесса отверждения ПКМ, а также дает возможность оценить изменения прочностных свойств готового ПКМ при длительном хранении препрега. Использование данных методов позволит установить допустимые отклонения технологических свойств препрегов при хранении и тем самым снизить риск получения деталей с заниженными прочностными свойствами.

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. Авиационное материаловедение: итоги и перспективы // *Вестник Российской академии наук*. 2002. Т. 72. №1. С. 3–12.
3. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // *Вестник Российской академии наук*. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
4. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. №1. С. 36–39.
5. Постнова М.В., Постнов В.И. Опыт развития безавтоклавных методов формования ПКМ // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №4. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.04.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-4-6-6.
6. Вешкин Е.А. Особенности безавтоклавного формования низкопористых ПКМ // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №2 (38). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.04.17). DOI: 10.1857/2307-6046-2016-0-2-7-7.
7. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Застрогина О.Б., Сатдинов Р.А. Технология ускоренного формования трехслойных панелей интерьера самолета // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2013. Т. 15. №4 (4). С. 799–805.
8. Минаков В.Т., Постнов В.И., Швец Н.И., Застрогина О.Б., Петухов В.И., Макрушин К.В. Особенности изготовления трехслойных сотовых панелей с полимерным наполнителем горячего отверждения // *Авиационные материалы и технологии*. 2009. №3. С. 6–19.
9. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Стрельников С.В., Абрамов П.А., Сатдинов Р.А. Опыт применения технологического контроля полуфабрикатов ПКМ // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2014. Т. 16. №6 (2). С. 393–398.
10. Застрогина О.Б., Швец Н.И., Постнов В.И., Серкова Е.А. Фенолформальдегидные связующие нового поколения для материалов интерьера // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 265–272.
11. Сатдинов Р.А., Истягин С.Е., Вешкин Е.А. Анализ температурно-временных параметров режимов отверждения ПКМ с заданными характеристиками // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. №3. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.04.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-3-9-9.
12. Бобович Б.Б. Полимерные конструкционные материалы (структура, свойства, применение). М.: ФОРУМ ИНФРА-М, 2014. 400 с.
13. Давыдова И.Ф., Кавун Н.С. Стеклопластики – многофункциональные композиционные материалы // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 253–260.
14. Сатдинов Р.А., Вешкин Е.А., Постнов В.И., Стрельников С.В. Воздуховоды низкого давления из ПКМ в летательных аппаратах // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №8. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.04.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-8-8.

15. Никитин К.Е., Бурхан О.Л., Постнов В.И., Петухов В.И. Лабораторная установка для исследования и отработки процессов формования ИПФ-2003 полимерных композиционных материалов ультразвуковым методом // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. №4. С. 38–41.
16. Постнов В.И., Бурхан О.Л., Рахматуллин А.Э., Качура С.М. Неразрушающие методы контроля содержания связующих в препрегах и ПКМ (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №12. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.04.2017).
17. Вешкин Е.А., Абрамов П.А., Постнов В.И., Стрельников С.В. Влияние технологии подготовки препрега на свойства ПКМ // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2013. №9. С. 8–14.
18. Сатдинов Р.А., Вешкин Е.А., Постнов В.И., Абрамов П.А. Роль антиадгезионных покрытий в технологическом процессе формования ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №4 (40). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.03.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-10-10.