

УДК 678.7:667.621

*Р.Р. Мухаметов¹, А.П. Петрова¹, С.А. Пономаренко¹,
К.Р. Ахмадиева¹, Б.Ф. Павлюк¹*

ВЛИЯНИЕ ТКАНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ НА СВОЙСТВА ОТВЕРЖДЕННОГО СВЯЗУЮЩЕГО ВС-2526К

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-28-36

Приведены свойства эпоксидного связующего ВС-2526К как в состоянии поставки, так и после отверждения, и влияние наполнителей, используемых в составе полимерных композиционных материалов (ПКМ), на свойства отвержденного связующего в составе ПКМ.

Приведены и обсуждены результаты исследований методами ДТА, ТГА, ИК спектроскопии как связующего, так и некоторых материалов, полученных с его использованием.

Показано, что структура и водостойкость отвержденного связующего зависят от природы наполнителя. Матрица между стеклянными волокнами находится в более напряженном состоянии, чем между углеродными волокнами.

Ключевые слова: *связующее, наполнитель, ПКМ, углепластики, стеклопластики, органопластики, механические, диэлектрические, теплофизические свойства, адгезионные характеристики.*

*R.R. Mukhametov¹, A.P. Petrova¹, S.A. Ponomarenko¹,
K.R. Akhmadieva¹, B.Ph. Pavlyuk¹*

INFLUENCE OF WOVEN FIBROUS FILLERS OF VARIOUS TYPES ON PROPERTIES OF CURED BINDER VS-2526K

The article describes properties of epoxy binder VS-2526K in an initial condition and after curing, and influence of fillers of various types on properties polymer composites on their basis. The results of research of binder and some materials on its basis by methods of differential thermal analysis, thermogravimetric analysis and IR-spectroscopy are given and discussed.

It is shown the influence of filler nature on structure and water resistance of polymer composites. The polymer matrix between glass fibers is characterized be more tension, than for carbon fibers.

Keywords: *binder, filler, polymer composite, carbon plastics, fibreglasses, organoplasty, the mechanical, dielectric, heatphysical properties, adhesion parameters.*

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

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) состоят из связующего и волокнистого наполнителя. Принято считать, что основным несущим элементом ПКМ, определяющим уровень механических характеристик, является волокнистый наполнитель в виде различных текстильных структур, а тип связующего определяет температурно-временные условия эксплуатации материала.

Важными показателями ПКМ являются прочность при сдвиге и удельная ударная вязкость. Для повышения ударной вязкости углепластиков в их состав можно вводить, наряду с углеродными волокнами, непрерывное стеклянное волокно.

Слоистые пластики на основе стеклянных волокон (стеклотекстолиты, стеклопластики) отличает низкая плотность и теплопроводность, высокая прочность и демпфирующая способность, радиопрозрачность и высокие электроизоляционные свойства. Эти характеристики будут изменяться в зависимости от используемого в его составе стеклянного волокнистого наполнителя.

Слоистые пластики на основе органических (арамидных) волокон (органопластики) – самые легкие авиационные конструкционные материалы. Основными преимуществами этих материалов являются высокая вязкость, стойкость к динамическим нагрузкам, устойчивость к повреждениям, высокие демпфирующие характеристики. Конструкции из органопластиков способны сохранять высокий уровень прочности и ресурса после удара, после значительных эрозионных и механических повреждений.

Недостатком органопластиков по сравнению с углепластиками и стеклопластиками является способность более активно поглощать влагу.

По аналогии с углепластиками и стеклопластиками, эти свойства в значительной степени зависят от использованного в их составе наполнителя.

Одним из связующих, которое широко применяется при изготовлении слоистых пластиков с различными наполнителями, является эпоксидное связующее ВС-2526К. С его применением разработаны углепластики марок КМУ-7, КМУ-7л, КМУ-7э, КМУ-7т, КМУ-7тр, КМУ-7-200 и КМУ-7-3606, стеклотекстолиты – ВПС-30 и ВПС-30к, органопластики – Органит 16Т и Органит 16Т-Рус, при этом один из органопластиков разработан на основе волокна Русар, другой – на основе волокна СВМ. Материалы эксплуатируются в составе изделий авиационной техники в течение длительного времени, благодаря чему удается провести анализ по влиянию типа наполнителя на эксплуатационные характеристики ПКМ, полученных с применением одного связующего.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13.1. «Связующие для полимерных и композиционных материалов конструкционного и специального назначения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1–3].

Материалы и методы

Материалы

Эпоксидное связующее ВС-2526К	ТУ1-595-12-578–2000
Углеродные ткани:	ЛУ-24П
	ЭЛУР-П
Стеклоткань	Т-10-80

Методы испытания

Для испытаний связующего использованы ИК Фурье-спектроскопия, дифференциальный термический анализ и термогравиметрический анализ.

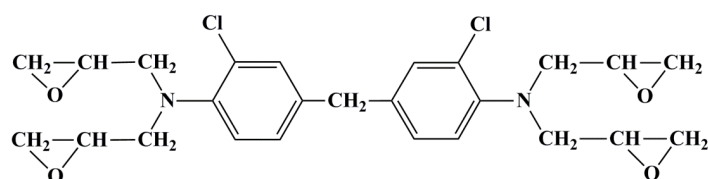
Время гелеобразования связующего определяли методом ТМА на образцах предварительно отожженной стеклоткани, пропитанной связующим. Испытания проводили при воздействии постоянной сжимающей нагрузки 20 г (0,2 Н) и периодически прикладываемой равной по величине дополнительной нагрузки.

Результаты и обсуждение

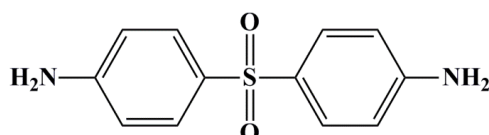
Связующее ВС-2526К представляет собой спирто-ацетоновый раствор эпоксидной композиции на основе эпоксидного олигомера ЭХД, в качестве отвердителя в

которой используется 4,4'-диаминодифенилсульфон (ДАДФС). В составе связующего используется также катализатор отверждения.

Далее представлены структурные формулы компонентов, входящих в состав связующего:



эпоксидный олигомер ЭХД;



отвердитель 4,4'-диаминодифенилсульфон.

Показатели свойств связующего ВС-2526К представлены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства связующего ВС-2526К

Свойства	Значения свойств связующего	
	марки А	марки В
Внешний вид	Прозрачный раствор от светло-коричневого до красно-коричневого цвета, не содержащий осадка и взвешенных частиц	
Плотность при температуре 20,0±0,1°С, г/см ³	1,024–1,038	1,092–1,114
Массовая доля нелетучих веществ, %	55±2	68±2
Массовая доля эпоксидных групп, %	10,00–12,15	12,55–14,90
Время желатинизации при температуре 130±2°С, мин	12–25	

Зависимость плотности связующего от концентрации его раствора приведена на рис. 1. Срок хранения связующего при комнатной температуре составляет 3 мес, при температуре 5°С: 6 мес.

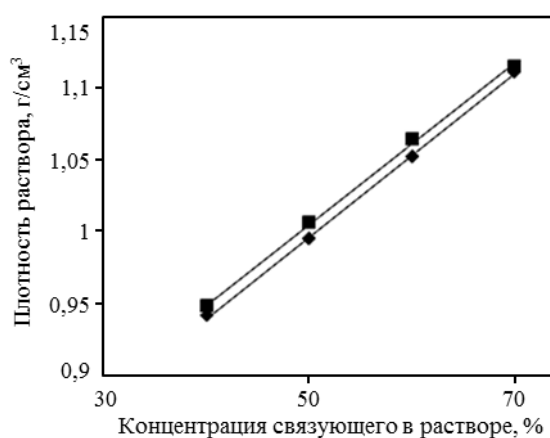


Рис. 1. Зависимость плотности связующего ВС-2526К от концентрации его раствора при температуре 20 (■) и 25°С (◆)

С использованием связующего ВС-2526К изготавливают стекло-, углеродные, органо- и гибридные ПКМ. В зависимости от типа наполнителя и метода переработки используют связующее марки А или В. Температура стеклования отвержденного связующего составляет 210°C, прочность при растяжении 50–70 МПа.

Исследование кинетики отверждения связующего по убыванию эпоксидных групп в процессе нагревания (по изменению ИК спектров) показало, что после 2 ч нагревания при температуре 150°C на ИК спектре исчезают полосы в области 990 и 870 см⁻¹, соответствующие эпоксидному кольцу, а также полосы в области 3390; 3490 и 1695 см⁻¹, соответствующие аминогруппам во вторичных аминах, что свидетельствует о том, что реакция эпоксидных групп с аминогруппами прошла. Появляется также новая полоса в области 3420 см⁻¹, соответствующая полосе поглощения ассоциированных гидроксильных групп, которые, как известно, упрочняют материалы за счет водородных связей. Структурирование проходит при температуре 160°C, при этом часть эпоксидных групп остаются непрореагировавшими до окончания процесса отверждения, однако механические характеристики получаются оптимальными. При увеличении температуры до 180°C в ИК спектре появляется новая полоса при 1720 см⁻¹, что может свидетельствовать о протекании окислительного процесса. Результаты исследования методом ИК спектроскопии подтверждены результатами, полученными с применением метода ДТА (рис. 2, а), а также ТГА отвержденных образцов (рис. 2, б).

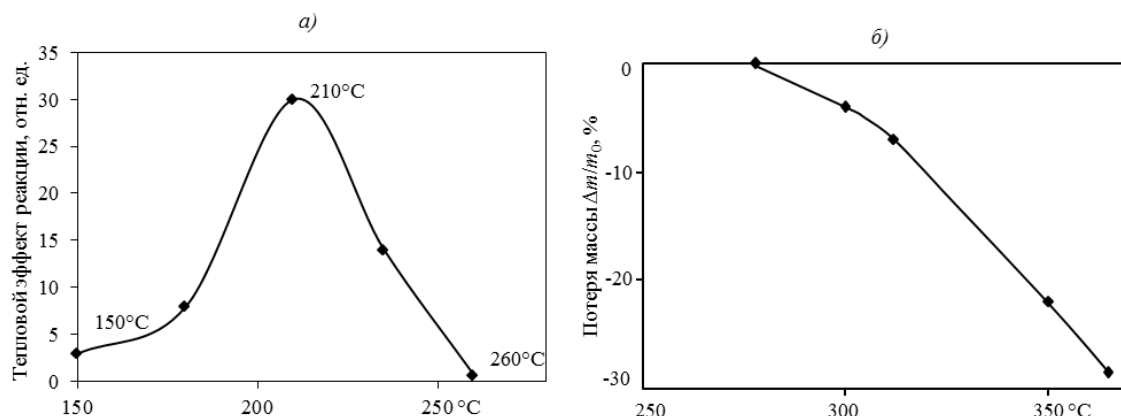


Рис. 2. Анализ с помощью методов ДТА (а) и ТГА (б) композиции, состоящей из смолы ЭХД и отвердителя ДАДФС, полученной из расплава

В табл. 2 представлены прочностные характеристики связующего ВС-2526К, отвержденного по различным режимам, которые подтверждают, что после отверждения при температуре 160°C удастся получить достаточно высокие свойства и степень отверждения связующего.

Приведенные в табл. 2 результаты исследований показывают, что связующее ВС-2526К в отвержденном виде имеет температуру стеклования 180°C, прочность при растяжении при 20°C: 50–56 МПа, относительное удлинение 1,5–2%.

Таблица 2

Свойства отвержденного связующего ВС-2526К

Режим отверждения	σ_B	E	ϵ , %	Содержание нерастворимых продуктов, % (по массе)
	МПа			
160°C, 4 ч	62	3450	2,2	97,0
175°C, 3 ч	50	3000	1,7	97,8
160°C, 4 ч+200°C, 4 ч	47	3180	1,2	98,3

Наличие атомов хлора в структуре эпоксидного олигомера ЭХД обеспечивает пониженную горючесть отвержденного связующего и его хорошую жизнеспособность (срок хранения 3 мес при комнатной температуре или 6 мес при температуре 5°C).

Связующее ВС-2526К используется для получения ПКМ с применением препреговой технологии [4–6]. Содержание связующего в препрегах для получения ПКМ с оптимальными свойствами должно составлять 40–44% (по массе). Плотность раствора связующего, используемого для пропитки волокнистого наполнителя, должна составлять при 20°C: 1,032–1,040 г/см³, что соответствует концентрации 56–57,5% (по массе). Для определения интервала температур, используемых при сушке препрегов в процессе их получения, исследовано время гелеобразования при различных температурах – данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Время гелеобразования связующего ВС-2526К при различных температурах	
Температура, °С	Время гелеобразования, мин
80	160
100	140
110	80
120	25
130	15
140	7'15"
150	2'35"

Данные, приведенные в табл. 3, показывают, что при воздействии температуры >100°C время гелеобразования связующего резко снижается – со 140 до 80 мин, и препрег получается пересушенным. Таким образом, температура 100°C является предельно допустимой для сушки препрегов, получаемых с применением связующего ВС-2526К.

Препреги, полученные с применением связующего ВС-2526К, должны отвечать следующим требованиям:

Содержание связующего, % (по массе)	40–44
Содержание летучих, % (по массе)	Не более 2,5
Содержание растворимой смолы, % (по массе)	Не менее 95

Срок хранения препрегов с углеродными наполнителями составляет 2 мес в условиях производственных помещений и 3 мес в холодильнике при температуре 5–7°C. При увеличении продолжительности хранения препрегов происходит снижение прочности ПКМ, изготовленных с их применением. Например, при хранении препрегов, изготовленных с применением связующего ВС-2526К и углеродной ленты УОЛ-300-1, в холодильнике в течение 3,5 мес происходит снижение прочности при сжатии ПКМ, полученных на их основе, на 20% при температуре испытания 20°C и на 25% при температуре испытания 150°C.

Использованный в составе ПКМ наполнитель в сочетании со связующим влияет на термическую и термоокислительную устойчивость композиционных материалов [7–10]. Исследование термоокислительной устойчивости ПКМ на основе связующего ВС-2526К проводилось с применением метода дифференциального термического анализа (ДТА). Образцы ПКМ готовили способом вакуумного формования по режиму: подъем температуры до 160°C, выдержка при этой температуре 0,5 ч, после чего выключали вакуум и создавали давление 0,5 МПа, повышали температуру до 175°C и выдерживали при этой температуре 6 ч.

На рис. 3 и 4 представлены кривые уменьшения массы и кривые скорости уменьшения массы некоторых пластиков на основе связующего ВС-2526К, из которых следует, что углеродное волокно оказывает заметное влияние на термоокислительную устойчивость и термостабильность ПКМ. Лучшую термостабильность имеет ПКМ на основе связующего ВС-2526К и углеродного волокна ЛУП.

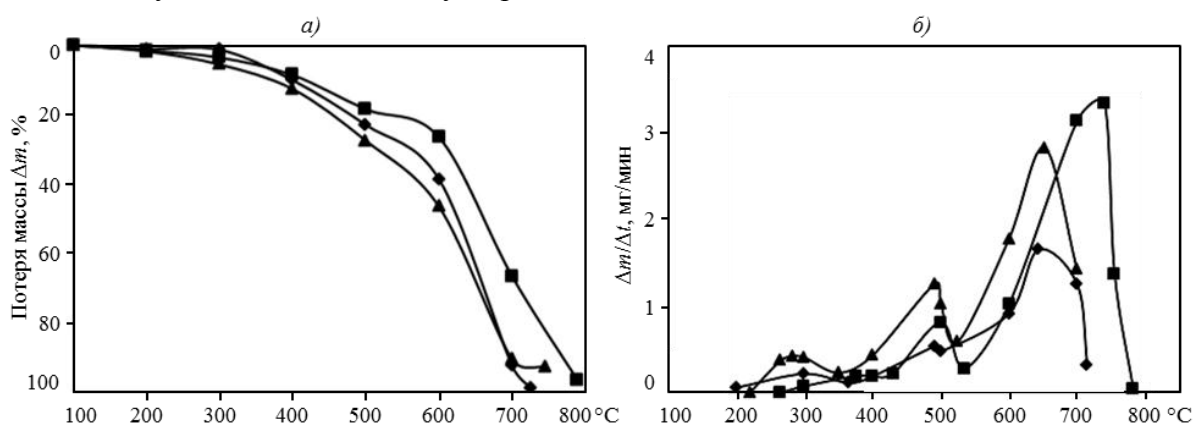


Рис. 3. Термогравиметрические кривые (а) и кривые скорости распада углепластиков (б) на основе связующего ВС-2526К и наполнителей ЭЛУР (◆), ЛУП (■), ЛУ-2П (▲)

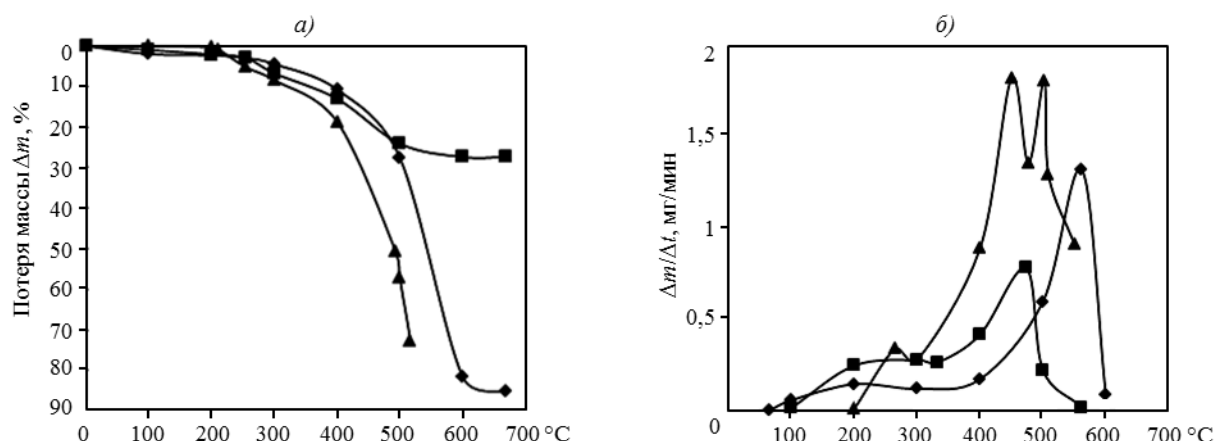


Рис. 4. Термогравиметрические кривые (а) и кривые скорости распада пластиков (б) на основе связующего ВС-2526К и наполнителей СВМ марки А (◆), Т-10-80 (■), СВМ марки В (▲)

В табл. 4 приведены константы термоокислительной устойчивости ПКМ на основе связующего ВС-2526К и различных наполнителей.

Таблица 4

Эмпирические константы* термоокислительной устойчивости ПКМ на основе связующего ВС-2526К и различных наполнителей

Наполнитель	ТГИ, $^{\circ}\text{C}$	$T_{10}, ^{\circ}\text{C}$	$\Delta m/\Delta t_{\text{max}}, \text{мг/мин}$	$\Delta m_{\text{к}}, \%$
Т-10-80	130,6	300	0,78	27
ЭЛУР-0,08П	173,5	450	2,85	92,5
СВМ	169,4	450	1,32	83

* ТГИ – термогравиметрический индекс, расчетная величина, указывающая на способность ПКМ эксплуатироваться в течение 1000 ч при данной температуре; T_{10} – температура 10%-ной потери массы; $\Delta m/\Delta t_{\text{max}}$ – максимальная скорость распада ПКМ; $\Delta m_{\text{к}}$ – количество разложившегося пластика в процентах по отношению к исходной навеске.

Прочностные характеристики ПКМ зависят как от свойств использованного в их составе связующего, так и от свойств наполнителя. В табл. 5 приведены данные по некоторым прочностным показателям ПКМ, содержащим в своем составе различные наполнители, при температуре испытания 20°C [11].

Таблица 5

Свойства* ПКМ на основе связующего ВС-2526К и различных наполнителей

Наименование ПКМ	Наполнитель	Содержание наполнителя, % (по массе)	$\sigma_{в[0]}$	$\sigma_{в,сж[0]}$	$\tau_{в[0]}$
			МПа		
Углепластик КМУ-7тр	Углеродная ткань УТ-900-2,5А	57±2	640	640	52
Стеклотекстолит ВПС-30	Стеклоткань Т-10-80	70–75	610	540	68
Органопластик					
Органит 16Т	Ткань СВМ (арт. 56313Н)	50–55	720	260	40
Органит 16Т-Русар	Ткань Русар (арт. 86-153-04Н)	49–55	855	200	35,5

* $\sigma_{в[0]}$ – предел прочности при растяжении; $\tau_{в[0]}$ – предел прочности при сдвиге; $\sigma_{в,сж[0]}$ – предел прочности при сжатии.

Тип наполнителя, использованного в составе ПКМ, влияет на водостойкость материала. Проведены исследования по сорбции паров влаги при выдержке отвержденных образцов ПКМ с двумя типами наполнителей – углеродной лентой ЭЛУР-0,08 и тканью СВМ в условиях влажности 98% в течение 30 сут. Сорбция паров влаги образцами углепластика составила 2,2%, в то время как для органопластика: 7,4%. Повышенная сорбция влаги органопластиком объясняется способностью волокна СВМ поглощать воду наряду со связующим [12–15].

С целью изучения структуры связующего ВС-2526К, отвержденного в контакте с различными наполнителями ПКМ (ткань СВМ, лента ЭЛУР-0,1П, стеклоткань Т-10-80), проведены исследования методом электронной микроскопии. Анализ полученных снимков позволил установить следующее.

В структуре органопластиков обнаружены крупные и мелкие поры размерами до 1000 мкм и от 1 до 3 мкм соответственно. Крупные поры расположены между слоями ткани, а мелкие – по всему объему матрицы.

Смачивание волокон связующим хорошее, что приводит к плотной границе раздела «волокно–матрица», однако адгезия матрицы к волокну невысокая. Характер отрыва волокна от матрицы преимущественно адгезионный.

Для углепластиков на основе ленты ЭЛУР-0,1П характерно отсутствие крупных и мелких пор, хорошее смачивание углеродных волокон связующим, характер разрушения по границе «матрица–волокно» преимущественно адгезионный. Матрица рыхлая, граничные слои у матрицы ориентированные. Ширина граничного слоя 1 мкм.

Необходимо отметить существенную разницу в структуре матрицы для двух данных материалов. В углепластике отмечаются большие размеры частиц микродисперсной фазы и увеличение доли микроматрицы. Для органопластика также характерно наличие крупной пористости на границе связующего с тканью СВМ и наличие мелкой пористости по всему объему материала.

Смачивание волокон (СВМ, ЭЛУР-0,1П) связующим хорошее, адгезия матрицы к волокну невысокая для обоих типов волокон. Характер отрыва матрицы от волокна адгезионный, независимо от типа волокна. Необходимо отметить повышенную хрупкость матрицы. Следует отметить, что матрица между углеродными волокнами находится в более напряженном состоянии, чем между органическими волокнами. Структура матрицы вблизи углеродных волокон более рыхлая, чем вблизи органических волокон, но ориентированных слоев в пограничной зоне с углеродными волокнами не обнаружено [11, 16].

Для гибридных материалов угле-органопластиков, изготовленных по оптимальному режиму формования, также характерно наличие крупных пор размером до 1000 мкм, но в данном случае отсутствует мелкая пористость. Для стекло-углепластиков, изготовленных в лабораторных условиях, характерно наличие крупных пор размером до 1000 мкм. Отмечается хрупкий скол при разрушении отвержденного связующего. Смачивание связующим волокон СВМ и стеклянных волокон хорошее, что ведет к плотной границе раздела. Характер отрыва матрицы от волокон адгезионный, адгезия матрицы к волокнам низкая. Матрица между стеклянными волокнами находится в более напряженном состоянии, чем между углеродными волокнами, что свидетельствует о влиянии поверхности стеклянных волокон на процессы отверждения.

Заключения

На примере эпоксидного связующего ВС-2526К и ПКМ, полученных на его основе с использованием различных волокнистых наполнителей (углеродных, стеклянных и арамидных), показано, что структура и водостойкость отвержденного связующего зависят от природы наполнителя. Матрица между стеклянными волокнами находится в более напряженном состоянии, чем между углеродными волокнами. Структура граничного слоя отвержденного связующего у поверхности углеродного волокна (~1 мкм) отличается от структуры связующего в массе – граничный слой ориентирован. Матрица между стеклянными волокнами находится в более напряженном состоянии, чем между углеродными, что свидетельствует о влиянии стеклянных волокон на процессы отверждения.

В структуре органопластика обнаружено наличие мелких пор по объему связующего и более крупных – у поверхности волокна.

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. *Материалы нового поколения* // *Защита и безопасность*. 2014. №4. С. 28–29.
3. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? *Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций* // *Крылья Родины*. 2016. №5. С. 8–18.
4. 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: 25.01.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-4-6-6.
5. Панина Н.Н., Ким М.А., Гуревич Я.М., Григорьев М.М., Чурсова Л.В., Бабин А.Н. *Связующие для безавтоклавного формования изделий из полимерных композиционных материалов* // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2013. №10. С. 18–27.
6. 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.
7. Донецкий К.И., Хрульков А.В. Принципы «зеленой химии» в перспективных технологиях изготовления изделий из ПКМ // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S2. С. 24–28. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s2-24-28.
8. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е., Рубцова Е.В., Петрова А.П. Исследование эпоксидно-полисульфоновых полимерных систем на основе высокопрочных клеев авиационного назначения // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2017. №3. С. 7–12.
9. Воробьев А. *Полиэфирные смолы* // *Компоненты и технологии*. 2003. №32. С. 182–185.
10. Dholakiya V. *Unsaturated Polyester Resin for Specialty Applications* // *Polyester in Technology*. 2012. P. 400.

11. Авиационные материалы: справочник в 13 т. / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2010. Т. 7: Полимерные композиционные материалы. С. 22–35.
12. Gooch J.W. Vinyl Ester Resin // *Encyclopedic Dictionary of Polymers*. Springer, Science+Business Media, LLC, 2011. P. 794.
13. Чурсова Л.В., Гребенева Т.А., Панина Н.Н., Цыбин А.И. Связующие для полимерных композиционных материалов строительного назначения // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2015. №8. С. 13–17.
14. Куцевич К.Е., Алексахин В.М., Петрова А.П., Антюфеева Н.В. Исследование кинетики реакций отверждения клеевых связующих // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2014. №11. С. 27–31.
15. Мишкин С.И., Раскутин А.Е., Евдокимов А.А., Гуляев И.Н. Технологии и основные этапы строительства первого в России арочного моста из композиционных материалов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2017. №6 (54). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.01.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-6-5-5.
16. Донецкий К.И., Караваев Р.Ю., Раскутин А.Е., Панина Н.Н. Свойства угле- и стеклопластиков на основе плетеных преформ // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №4 (45). С. 54–59. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-54-59.