

УДК 678.8

*А.В. Коваленко¹, Н.К. Сидельников¹, И.И. Соколов¹, К.О. Тундайкин¹***СФЕРОПЛАСТИК С РЕГУЛИРУЕМОЙ ВЯЗКОСТЬЮ
ДЛЯ ЗАПОЛНЕНИЯ УЧАСТКОВ СОТОВЫХ КОНСТРУКЦИЙ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-37-43

Проведены исследования, направленные на получение заполнителя-сферопластика с регулируемой вязкостью для заполнения участков многослойных сотовых конструкций на основе эпоксидного олигомера, совместимого по химической природе и режимам переработки с материалами обшивки из полимерных композиционных материалов. Исследованы реологические характеристики полимерной основы сферопластика в зависимости от содержания модифицирующей добавки – толулендиизоцианата. Установлено влияние содержания и характеристик дисперсных наполнителей на реологические и физико-механические свойства сферопластика. Показано, что разработанные материалы соответствуют по уровню свойств зарубежным материалам-аналогам.

Ключевые слова: сферопластик, полимерный наполнитель, полимерный композиционный материал, сотовый наполнитель, регулируемая вязкость, сотовые конструкции.

*A. V. Kovalenko¹, N. K. Sidelnikov¹, I. I. Sokolov¹, K. O. Tundaykin¹***SPHEROPLASTIC WITH ADJUSTABLE VISCOSITY
FOR FILLING SECTIONS OF HONEYCOMB STRUCTURES**

Studies have been conducted to obtain a filler-spheroplastic with adjustable viscosity for filling areas of multilayer honeycomb structures based on an epoxy oligomer, compatible with the chemical nature and processing modes of cladding materials made of polymer composite materials. The rheological characteristics of polymer bases spheroplastic depending on the content of the modifying additives – toluylendiisocyanate. The influence of the content and characteristics of dispersed fillers on the rheological and physico-mechanical properties of spheroplastic was established. It is shown that the developed materials correspond.

Keywords: spheroplastic, polymer fill, PCM, honeycomb fill, adjustable viscosity, honeycomb structures.

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

Применение полимерных материалов в авиастроении обусловлено их низкой плотностью, сохранением высоких механических и специальных характеристик в различных условиях эксплуатации, вариабельностью состава и строения, что позволило расширить диапазон технических свойств. Существенный вклад в области полимерных материалов внесли работы ФГУП «ВИАМ» [1–4].

Перед современной авиационной промышленностью стоят важные задачи по повышению качества изготовления конструкций изделий авиационной техники, улучшению их эксплуатационных характеристик, а также повышению их весовой эффективности [5].

В настоящее время эффективным методом снижения массы авиационных изделий является замена традиционных конструкций сотовыми. При этом возникает необходимость упрочнения сотовых конструкций, установки в них различного крепежа и т. п. Широкое распространение получило заполнение полостей и торцов сотовых конструкций, крепления закладных элементов (втулок, фитингов и др.) полимерными сферопластиками [6]. Сферопластики – легкие полимерные композиции на основе, как правило, эпоксидных или фенольных связующих, где в роли основного наполнителя используются полые микросферы (в основном стеклянные). В составе сферопластиков используют также целевые добавки – высокодисперсные порошкообразные наполнители, пигменты, антипирены и т. п. [7].

Разработкой и производством полимерных сферопластиков для авиастроения занимаются как в России, так и за рубежом. Композиции сферопластиков отверждаются либо при комнатной, либо при повышенных температурах и отличаются по ряду физико-механических и специальных свойств.

Сферопластик, помимо обеспечения процесса соединения элементов сотовых конструкций, участвует в восприятии и передаче действующих нагрузок, сохраняя заданный уровень прочности и долговечности соединения [8, 9].

Широкие перспективы открывает использование полимерных сферопластиков на основе новых высокопрочных связующих в составе многослойных конструкций с обшивками из угле- или стеклопластика, обладающих высоким уровнем физико-механических, диэлектрических и теплофизических характеристик в различных условиях эксплуатации, в том числе при воздействии высоких температур и в условиях повышенной влажности [10–12].

Все большее распространение приобретает технология совмещенного формирования обшивок из полимерных композиционных материалов (ПКМ) с сотовым наполнителем со сферопластиком за один технологический цикл, что позволяет существенно повысить энергоэффективность и снизить трудоемкость процесса изготовления конструкций [12].

В зависимости от конкретных особенностей конструкций требуется применение сферопластика с регулируемыми характеристиками. В связи с этим возникает необходимость разработки новых сферопластиков с повышенным комплексом технологических и физико-механических характеристик, регулируемых с учетом конкретных особенностей применения.

Анализ отечественных сферопластиков показал, что существует необходимость создания материала, который будет обладать комплексом заданных технологических и физико-механических свойств, обеспечивать высокую энергоэффективность и низкую трудоемкость процесса изготовления, возможность регулирования реологических свойств материала, совместимость по режимам переработки с препрегами ПКМ [13, 14] и не уступать по своим характеристикам применяемым зарубежным аналогам.

Во ФГУП «ВИАМ» разработан полимерный сферопластик марки ВПЗ-21 с регулируемой вязкостью, совместимый по химической природе и режимам переработки с материалами обшивки из ПКМ [15] для заполнения участков многослойных сотовых конструкций – например, конструкций механизации крыла самолета.

Материалы и методы

Для изготовления сферопластика применяли следующие компоненты: эпоксидный олигомер – полимерная основа сферопластика; толуолдиизоцианат (ТДИ) и изофорондиамин – для придания полимерной основе требуемых реологических параметров; отвердитель – дициандиамида (ДЦДА); катализатор; дисперсные наполнители: полые стеклянные микросферы и аэросил для получения сферопластика с регулируемыми реологическими и физико-механическими характеристиками.

Результаты и обсуждение

Исследованы реологические свойства эпоксидного олигомера в зависимости от температуры синтеза, содержания ТДИ и температуры определения показателей вязкости (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость вязкости эпоксидного олигомера от содержания толуиленидиизоцианата (ТДИ)

Содержание ТДИ, %	Температура синтеза, °С	Вязкость, Па·с, при температуре, °С		
		60	70	100
6	120	7,2	2,8	0,8
6,5	120	29,5	8,9	0,8
7	120	36,1	11,3	0,9
7,5	120	41,9	11,9	1,1
8	120	48,7	12,3	1,2

Установлено, что при температуре проведения синтеза 120°С и увеличении содержания ТДИ с 6 до 8% (по массе) вязкость связующего при 60 и 70°С увеличивается, при повышении температуры определения вязкости до 100°С показатели вязкости становятся близкими по значению.

Поскольку одними из основных задач при изготовлении сферопластика являются повышение энергоэффективности и снижение трудоемкости процесса его производства, определены оптимальные параметры изготовления полимерной основы, установленные в ходе исследования, – температура синтеза связующего 120°С, содержание ТДИ в количестве 6% (по массе). Полученные результаты позволяют добиться необходимых реологических характеристик при динамическом нагревании полимерной основы (вязкость <5 Па·с), что обеспечивает возможность дальнейшего введения необходимого количества дисперсных наполнителей.

Сферопластик с регулируемой вязкостью можно получить путем варьирования в его составе содержания дисперсного наполнителя аэросила (неорганического модификатора реологических характеристик). Данный наполнитель позволяет получить композицию с требуемыми свойствами различной консистенции: заливочный и пастообразный (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость вязкости сферопластика от концентрации аэросила

Свойства	Значения свойств сферопластика с наполнителем	
	тип 1 (заливочный)	тип 2 (пастообразный)
Плотность, г/см ³	0,70	0,67
Вязкость при 25°С, Па·с	70 (содержание аэросила 1%)	1200 (содержание аэросила 5%)

В результате проведенных исследований установлено, что условным переходом от вязкотекучего в пастообразное состояние сферопластика является вязкость ~600 Па·с при 25°С.

В качестве дисперсного наполнителя использованы полые стеклянные микросферы. Применение полых стеклянных микросфер обусловлено их доступностью и комплексом высоких физико-механических свойств. С помощью данного наполнителя также возможно регулирование реологических параметров сферопластика (табл. 3) [16].

Таблица 3

Свойства сферопластика с различным содержанием полых стеклянных микросфер

Условный номер образца	Состав сферопластика, %		Вязкость при 80°C, Па·с	Плотность, г/см ³	Прочность при сжатии, МПа	Температура стеклования, °C
	связующее	сферы стеклянные				
1	90	10	183	0,86	63,7	138,5
2	80	20	385	0,63	54,0	139,3
3	75	25	1430	0,50	50,4	138,9

Исследование свойств образцов сферопластика показало, что вязкость сферопластика можно регулировать в зависимости от содержания в его составе микросфер – изменение вязкости в диапазоне от 183 до 1430 Па·с. Увеличение содержания микросфер с 10 до 25% (по массе) приводит к значительному уменьшению плотности материала – с 0,86 до 0,50 г/см³, при одновременном уменьшении значений прочностных характеристик при сжатии с 63,7 до 50,4 МПа.

Экспериментальным путем установлено, что использование системы содержащей 20–25% стеклянных микросфер и аэросила до 5% (по массе), позволяет получить сферопластик с регулируемой вязкостью, низкой плотностью и высокими прочностными характеристиками.

В данной работе проводили исследования реологических и термомеханических свойств сферопластика в зависимости от температуры и продолжительности синтеза (табл. 4).

Таблица 4

Реологические и термомеханические свойства сферопластика

Условный номер образца	Температура синтеза, °C	Продолжительность синтеза, мин	Вязкость сферопластика при 80°C, Па·с	Температура стеклования сферопластика, °C
1	70	30	390	139,2
2	80	30	382	137,8
4	90	30	385	139,3
6	100	30	890	137,6

Установлено, что, при температуре смешения компонентов сферопластика до 90°C, температура и продолжительность синтеза не оказывают существенного влияния на вязкость сферопластика и его температуру стеклования (137–139°C), так как происходит физико-химический процесс гомогенизации компонентов без протекания химической реакции в массе. Изготовление сферопластика при температуре 100°C приводит к значительному увеличению вязкости системы (890 Па·с), что значительно усложняет процесс его изготовления. При температуре 90°C смешение компонентов происходит при меньших нагрузках на оборудование вследствие более низкой вязкости композиции.

С целью оптимизации характеристик материала произведена замена толуолдиизоцианата на циклоалифатический амин (изофорондиамин), что позволило не только увеличить срок хранения готового сферопластика, но и существенно повысить прочность при сжатии отвержденного сферопластика (табл. 5).

В результате проведенной работы осуществлен выбор параметров и определены соотношения компонентов заполнителя-сферопластика марки ВПЗ-21. Разработанный сферопластик представляет собой двухкомпонентную систему: эпоксидная основа и отверждающая система; изготавливается двух типов: заливочный и пастообразный.

Таблица 5

**Сравнение свойств сферопластиков, изготовленных с применением
изофорондиамина и толуолдиизоцианата**

Свойства	Значения свойств для сферопластика с применением			
	изофорондиамина		толуолдиизоцианата	
	тип 1 (заливочный)	тип 2 (пастообразный)	тип 1 (заливочный)	тип 2 (пастообразный)
Плотность, г/см ³	0,65	0,62	0,70	0,67
Прочность при сжатии при температуре 20°C, МПа	82	71	65	54
Температура стеклования отвержденного сферопластика, °C	134	133	139	137

Физико-механические свойства сферопластика марки ВПЗ-21 представлены в табл. 6.

Таблица 6

**Физико-механические свойства сферопластика марки ВПЗ-21
в сравнении с зарубежными аналогами**

Свойства	Значения свойств сферопластика			
	марки ВПЗ-21		фирмы Huntsman марки	
	тип 1 (заливочный)	тип 2 (пастообразный)	Еросаст 1656-А/В	Еросаст 1661
Температура отверждения сферопластика, °C	130	130	120	180
Плотность, г/см ³	0,64–0,65	0,61–0,63	0,80	0,60
Прочность при сжатии при 20°C, МПа	74–84	67–76	55	60

Сферопластик марки ВПЗ-21 применен при изготовлении конструктивно-подобного образца многослойной (сотовой) конструкции (рис. 1) с наполнителем АМг2-Н-2.5-30, обшивками на основе препрега углепластика марки ВКУ-45/УМТ-3К.РТН и препрега стеклопластика марки ВПС-53/120. Совмещение обшивок из ПКМ и сотового наполнителя проводили с использованием клея на основе клеевого связующего ВСК-48 (рис. 2) [17, 18].

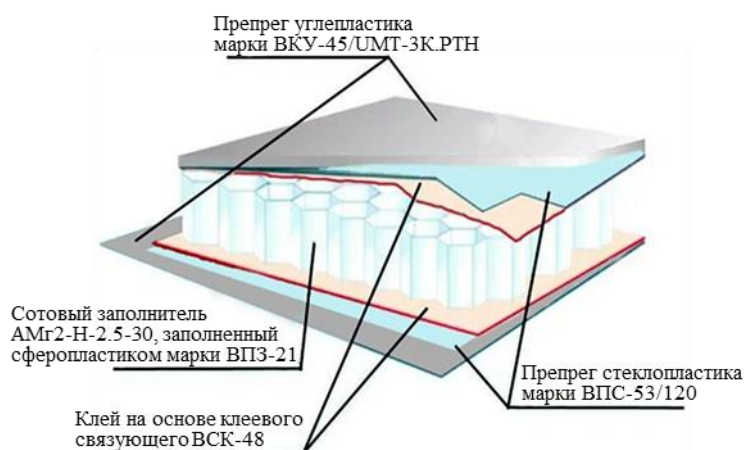


Рис. 1. Схема изготовления конструктивно-подобных образцов многослойных (сотовых) конструкций из ПКМ, заполненных сферопластиком марки ВПЗ-21

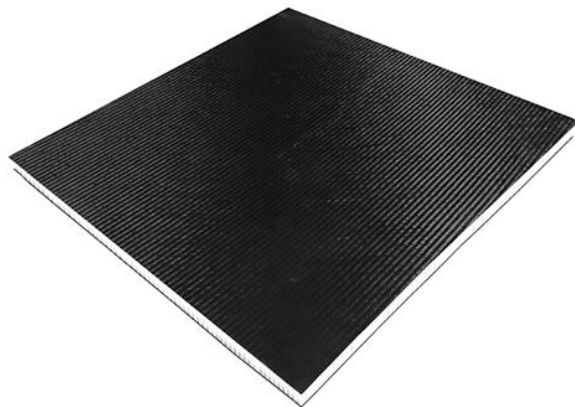


Рис. 2. Образец сотовой конструкции со сферопластиком

Установлено, что при изготовлении конструктивно-подобных образцов наблюдается однородность заполнения сот сферопластиком ВПЗ-21. Прочность при сжатии образцов, вырезанных из конструктивно-подобных образцов, составила:

- 24 МПа (среднее значение) – для незаполненных участков;
- 115 МПа (среднее значение) – для участков, заполненных сферопластиком.

Заключения

1. Установлено, что температура синтеза 120°C, содержание ТДИ в количестве 6% (по массе) и вязкость полимерной основы сферопластика до 5 Па·с в диапазоне температур 70–100°C позволяют получить требуемые реологические характеристики полимерной основы сферопластика для введения дисперсных наполнителей.

2. Установлена зависимость вязкости сферопластика от содержания высокодисперсного наполнителя – аэросила, которое варьируется от 1 (для заливочного сферопластика) до 5% (по массе) – для пастообразного сферопластика.

3. Установлено, что содержание полых стеклянных микросфер 10–25% (по массе) в системе позволяет получить сферопластик с регулируемой вязкостью – от 183 до 1430 Па·с, плотностью 0,86–0,50 г/см³ и прочностью при сжатии 63,7–50,4 МПа.

4. Разработан состав и технология изготовления сферопластика марки ВПЗ-21 с регулируемой вязкостью для совместного формования с препрегами ПКМ разработки ФГУП «ВИАМ», предназначенный для заполнения участков многослойных сотовых конструкций изделий авиационной техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36–39.
2. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
3. 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.
4. Каблов Е.Н. Материалы – основа любого дела // Деловая слава России. 2013. №2. С. 4–9.
5. Костюков В.И. Применение конструкционных пластмасс в производстве летательных аппаратов. М.: Машиностроение, 1971. С. 192–196.
6. Захаров А.Г., Аношкин А.Н., Копьев В.Ф. Исследование новых видов наполнителей из полимерных композиционных материалов для многослойных звукопоглощающих конструкций // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Сер.: Аэрокосмическая техника. 2017. №51. С. 95–103.

7. Костюков В.И. Стеклопластики на основе капиллярных стеклянных волокон и микросфер // *Авиационные материалы на рубеже XX–XXI веков*. М.: ВИАМ, 1994. С. 197–203.
8. Павлюк Б.Ф. Основные направления в области разработки полимерных функциональных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №5. С. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.
9. Петрова А.П., Мухаметов Р.Р., Шишимиров М.В., Павлюк Б.Ф., Старостина И.В. Методы испытаний и исследований термореактивных связующих для полимерных композиционных материалов (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2018. №12 (72). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-62-70.
10. Соколов И.И. Сферопластики на основе термореактивных связующих для изделий авиационной техники: дис. ...канд. техн. наук. М., 2013. 127 с.
11. Кириллов В.Н., Вапиров Ю.М., Дрозд Е.А. Исследование атмосферной стойкости полимерных композиционных материалов в условиях атмосферы теплого влажного и умеренно теплого климата // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №4. С. 31–38.
12. Соколов И.И., Минаков В.Т. Сферопластики авиационного назначения на основе эпоксидных клеев и дисперсных наполнителей // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2012. №5. С. 22–26.
13. Соколов И.И., Коган Д.И., Раскутин А.Е., Бабин А.Н., Филатов А.А., Морозов Б.Б. Многослойные конструкции со сферопластиком для изделий авиационной техники // *Конструкции из композиционных материалов*. 2014. №1 (133). С. 37–42.
14. Берлин А.А., Шутов Ф.А. Упрочненные газонаполненные пластмассы. Синтактные пенопласты. М.: Химия, 1980. С. 158–215.
15. Панин В.Ф., Гладких Ю.А. Конструкции с наполнителем: справочник. М.: Машиностроение, 1991. 272 с.
16. Куцевич К.Е., Тюменева Т.Ю., Петрова А.П. Влияние наполнителей на свойства клеевых препрегов и ПКМ на их основе // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №4 (49). С. 51–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-51-55.
17. Симонов-Емельянов И.Д., Трофимов А.Н., Соколов В.И., Зарубина А.Ю., Синегаяева С.И., Трофимов Д.А. Обобщенные параметры структуры и реологические свойства дисперсно-наполненных эпоксидных олигомеров с инактивным растворителем // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2018. №5. С. 11–17.
18. Петрова А.П., Малышева Г.В. Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги / под ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2017. 472 с.