

УДК 678.8

Е.Д. Колпачков¹, А.О. Курносов¹, П.С. Мараховский¹, А.П. Петрова¹

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЕЧНЫХ ТЕМПЕРАТУР ОТВЕРЖДЕНИЯ НА КОМПЛЕКС СВОЙСТВ СТЕКЛОУГЛЕПЛАСТИКА

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-6-66-73

Представлены результаты исследования влияния конечных температур отверждения на комплекс свойств разработанного эпоксидного связующего марки ВСЭ-65 и стеклоуглепластика на его основе. Установлено, что при снижении конечной температуры отверждения увеличивается остаточный тепловой эффект и, в свою очередь, происходит снижение степени конверсии реакции отверждения связующего. Представлены результаты сравнительного анализа образцов стеклоуглепластика марки ВКГ-6, изготовленных методами вакуумной инфузии и пропитки под давлением. По результатам проведенного анализа установлено, что обе технологии позволяют получать стеклоуглепластик марки ВКГ-6 с требуемым уровнем свойств.

Ключевые слова: термореактивное связующее, полимерные композиционные материалы, изделия авиационного назначения, стеклоуглепластик, гибридные полимерные материалы.

Е.Д. Kolpachkov¹, А.О. Kurnosov¹, P.S. Marakhovsky¹, А.Р. Petrova¹

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF THE FINAL CURING TEMPERATURES ON THE COMPLEX OF PROPERTIES OF CARBON-GLASS HYBRID MATERIALS

Presents the results of a study of the effect of the final curing temperatures on the complex of properties of the developed epoxy binder grade VSE-65 and glass-fiber-reinforced plastic based on it. It was found that with a decrease in the final curing temperature, the residual heat effect increases and, in turn, a decrease in the conversion of epoxy groups occurs. Presents the results of a comparative analysis of VKG-6 glass-carbon plastic samples prepared by vacuum infusion and pressure impregnation. Based on the results of the analysis, it has been established that the technologies make it possible to realize the required level of physical and mechanical properties.

Keyword: thermosetting binder, polymer composite materials, product aviation purpose, glass-carbon composite material, hybrid 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

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) за последние 70 лет прошли длинный путь – от своего появления до внедрения в конструкции аэрокосмической техники. С каждым годом развитие научно-технического потенциала открывало возможности для развития компонентной базы, что, в свою очередь, обеспечивало получение композиционных материалов с новым уровнем свойств [1–3].

Однако по прошествии времени, более чем полувека, в авиационной и космической отраслях возникла проблема, связанная с изменением применяемой сырьевой базы. Это изменение было вызвано сокращением производства по различным причинам: экономическим, экологическим и др. В настоящее время в связи с этим в ряде органи-

заций, изготавливающих элементы конструкций, активно применяющихся в аэрокосмической технике, возникает необходимость подбора нового сырья, обеспечивающего необходимый уровень свойств. Помимо вопросов, связанных с применяемой сырьевой базой, не менее важны вопросы технологичности ПКМ, которые неразрывно связаны с температурными режимами методов формования, – особенно при формовании изделий при повышенных температурах, которые содержат компоненты, склонные к термической деструкции [4–13].

Описанная проблематика напрямую связана с гибридным полимерным композиционным материалом марки ГКМ-3 [14]. Данный материал, разработанный во ФГУП «ВИАМ» более 20 лет назад, в настоящее время применяется в конструкциях авиационной техники. По своему составу он представляет собой ПКМ на основе стеклянной ткани Т-25(ВМП), углеродной ленты УОЛ-300-1А и эпоксидного инъекционного связующего ВС-2561с. Так, для данного материала возникла необходимость замены углеродной ленты на наполнитель, представленный на отечественном рынке, который способен удовлетворить требования, предъявляемые к ранее разработанному материалу. С целью повышения энергоэффективности существующего производства также появилась задача по разработке нового эпоксидного связующего с пониженной температурой отверждения.

В работе [15] представлены результаты по разработке термореактивного связующего с пониженной температурой отверждения. В рамках проведенной работы получены и исследованы свойства композиций эпоксидных связующих. По результатам исследований выбран оптимальный состав и разработано связующее марки ВСЭ-65. Свойства связующего представлены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства разработанного связующего марки ВСЭ-65

Свойства	Значения свойств для связующего	
	ВСЭ-65	ВС-2561с
Вязкость при температуре пропитки, Па·с	0,35 (при 30 °С)	0,25 (при 50 °С)
Жизнеспособность при температуре пропитки (характеризуется двукратным увеличением начальной вязкости), ч	>4 (при 30 °С)	>4 (при 50 °С)
Время гелеобразования при температуре 90 °С, мин	28	90
Температура отверждения, °С	150	180
Температура стеклования, °С	173	185

В процессе выполнения работы [15] также получены и исследованы образцы стеклоуглепластика на основе разработанного связующего марки ВСЭ-65 и наполнителей – стеклянной ткани Т-25(ВМП) и углеродной ткани ВТкУ-3.290. Результаты исследований образцов стеклоуглепластика представлены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства образцов стеклоуглепластика на основе связующего марки ВСЭ-65

Свойства	Значения свойств для стеклоуглепластика	
	на основе связующего ВСЭ-65	ГКМ-3
Плотность, г/см ³	1,75	1,70–1,72
Предел прочности при растяжении, МПа	1096	804
Модуль упругости при растяжении, ГПа	75	76
Предел прочности при сжатии, МПа	762	774

По результатам проведенной работы [15] установлено, что разработанное связующее марки ВСЭ-65 может перерабатываться методами пропитки под давлением (Resin Transfer Molding – RTM) и вакуумной инфузии (Vacuum Assisted Resin Transfer Molding – VaRTM) благодаря своим реологическим характеристикам. Установлено также, что разработанное связующее способно обеспечивать пониженную температуру отверждения и требуемый уровень свойств в составе экспериментальных образцов стеклоуглепластика. В данной работе представлены результаты подбора и отработки технологических режимов изготовления стеклоуглепластика.

Материалы и методы

В качестве полимерного связующего для изготовления образцов стеклоуглепластика использовали разработанное двухкомпонентное эпоксидное связующее марки ВСЭ-65.

Для подбора и отработки технологических режимов изготовления образцов гибридного материала применяли наполнители на основе стеклянной ткани Т-25(ВМП) и углеродной ткани ВТкУ-3.290. Использованный углеродный армирующий наполнитель выбран в качестве замены материалу, применяемому в аналоге, – углеродной ленте УОЛ-300-1А в составе стеклоуглепластика марки ГКМ-3. Замена углеродной ленты УОЛ-300-1А проводили после анализа нормативно-технической документации на углеродные армирующие наполнители и выбора наиболее близкого по свойствам наполнителя. Свойства анализируемых углеродных армирующих наполнителей представлены в табл. 3.

Таблица 3

Свойства углеродных армирующих наполнителей

Свойства		Значения свойств для наполнителей марок		
		УОЛ-300-1А *	ВТкУ-3 **	ВТкУ-3.290 ***
Ширина ленты, мм		300±7	1000±10	1000±10
Поверхностная плотность наполнителя, г/м ²		260±10	200±10	290±10
Характеристика нитей основы	линейная плотность, текс	105±10	800±20	
	плотность нити, г/см ³	1,75±0,04	1,80±0,02	
	модуль упругости нити, ГПа	225±20	230–275	
Характеристика нитей утка	линейная плотность, текс	56±3,0	55±5,5	
Количество нитей основы на 10 см, шт.		66±2	24±1	36±1
Количество нитей утка на 10 см, шт.		10±1	10±1	5±1
* По ТУ 1916-167-05763346–2015.				
** По ТУ 1-595-11-1615–2016.				
*** По ТУ 1-595-11-1713–2018.				

По значениям характеристик углеродная ткань ВТкУ-3.290 является наиболее близкой углеродной ленте УОЛ-300-1А, в связи с чем она была выбрана в качестве ее замены.

Основными технологиями, использованными при отработке технологических режимов изготовления стеклоуглепластика, были пропитка под давлением и вакуумная инфузия. При изготовлении образцов стеклоуглепластика с применением способа пропитки под давлением в полость нижней полуформы оснастки поочередно выкладывали армирующие наполнители – стеклянный и углеродный. После выкладки необходимого

количества слоев нижняя и верхняя полуформы оснастки смыкались. Затем оснастку, оборудованную портами входа и выхода связующего, присоединяли при помощи шлангов к бачку-ловушке и вакуумному насосу соответственно. Перед началом процесса пропитки оснастку и бачок-ловушку нагревали до температуры 25–30 °С. В нагретый бачок-ловушку помещали емкость со связующим. Затем начиналась пропитка армирующего наполнителя связующим, поступающим из бачка-ловушки через шланг и порт входа в оснастку за счет разрежения, созданного вакуумным насосом. Пропитка под действием отрицательного давления продолжалась 20–30 мин, после чего вакуумный насос отключался. По истечении времени пропитки под вакуумом при помощи компрессора, соединенного с бачком-ловушкой, создавалось избыточное давление, за счет которого связующее поступало в оснастку из бачка-ловушки и пропитывало наполнитель. Пропитку под действием избыточного давления производили в несколько этапов. На каждом этапе варьировали значение избыточного давления и продолжительность выдержки при каждом давлении. После окончания пропитки под давлением проводили отверждение связующего по ступенчатому режиму.

При изготовлении образцов стеклоуглепластика по технологии вакуумной инфузии поверхность оснастки (металлической цулаги) покрывали антиадгезионным составом, на которую затем выкладывали слой дренажа, жертвенной ткани и армирующих наполнителей – стеклянной и углеродной тканей в порядке, обеспечивающем отсутствие локальных непропиток и наименьшую пористость. С двух противоположных сторон относительно выложенной заготовки при помощи алюминиевых трубок подготавливали порты входа и выхода связующего. Затем по периметру цулаги проклеивали герметик, поверх которого приклеивали пленку, тем самым образуя вакуумный пакет. Полученный пакет вакуумировали и помещали в тепловой шкаф для сушки армирующего наполнителя. Затем к порту входа связующего предварительно просушенного при температуре 110 °С и отвакуумированного пакета подводили связующее и проводили пропитку в течение 10–15 мин при температуре 25–30 °С. После окончания пропитки проводили отверждение связующего по ступенчатому режиму. Затем полученную плиту стеклоуглепластика извлекали и путем механической обработки изготавливали образцы для проведения испытаний.

Определение остаточных тепловых эффектов для образцов связующего ВСЭ-65 и стеклоуглепластика проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC-1 фирмы Mettler Toledo.

Определение температуры стеклования отвержденных образцов связующего ВСЭ-65 проводили методом термомеханического анализа (ТМА).

Определение температуры стеклования образцов стеклоуглепластика проводили методом динамического механического анализа (ДМА).

Результаты и обсуждение

Для расчета конверсии реакции отверждения связующего в отливках и в составе стеклоуглепластика определен общий тепловой эффект реакции отверждения связующего методом ДСК, который составил 321,5 Дж/г.

Для определения минимально необходимой температуры отверждения связующего ВСЭ-65 изготовили образцы отливок, отвержденных при различных температурах: 130, 140 и 150 °С. Полученные образцы полимерной матрицы исследовали с целью определения температуры стеклования и остаточного теплового эффекта (табл. 4).

**Свойства образцов связующего марки ВСЭ-65,
отвержденных при различных температурах**

Температура отверждения, °С	Температура стеклования, °С	Остаточный тепловой эффект, кДж/г	Степень конверсии реакции отверждения, %
130	158	21,7	93,2
140	164	17	94,7
150	173	3,9	98,8

По результатам исследований установлено, что при снижении конечной температуры отверждения увеличивается остаточный тепловой эффект и, в свою очередь, происходит снижение степени конверсии эпоксидных групп. При снижении конечной температуры отверждения наблюдается понижение температуры стеклования. Принимая во внимание снижение значений степени конверсии реакции отверждения связующего в диапазоне температур 150–140–130 °С, по результатам определения температуры стеклования можно сделать предположение о возможности использования данных температурных режимов для получения образцов стеклоуглепластика, работоспособных при температурах до 100 °С.

Для отработки технологических режимов изготовления стеклоуглепластика методом вакуумной инфузии изготовили три плиты гибридного композиционного материала на основе связующего ВСЭ-65 и наполнителей – стеклянной ткани Т-25(ВМП) и углеродной ткани ВТкУ-3.290, с тремя конечными температурами отверждения: 130, 140 и 150 °С. Из полученных плит стеклоуглепластика изготовили образцы и исследовали комплекс физико-механических и физико-химических свойств. Свойства образцов стеклоуглепластика представлены в табл. 5.

Свойства образцов стеклоуглепластика, отвержденных при различных температурах

Свойства	Значения свойств для образцов из стеклоуглепластика			
	ГКМ-3	разрабатываемого и отвержденного при различных температурах		
Конечная температура отверждения, °С	180	150	140	130
Содержание связующего, %	–	32,0	33,0	33,0
Плотность, г/см ³	1,70–1,72	1,66	1,67	1,66
Предел прочности при растяжении, МПа, при температуре 23±2 °С (среднее значение)	804	1360	1182	1272
Модуль упругости при растяжении, ГПа, при температуре 23±2 °С (среднее значение)	76	71,0	71,6	70,4
Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре 23±2 °С (среднее значение)	774	727	641	643
Температура стеклования, °С	–	173	170	168
Тепловой эффект доотверждения, Дж	–	6,075	7,085	13,05
Степень конверсии реакции отверждения, %	–	94	93	87

По результатам, представленным в табл. 5, установлено, что при снижении конечной температуры отверждения в диапазоне 150–140–130 °С снижается степень конверсии и уровень физико-механических свойств – пределов прочности при растяжении и сжатии (рис. 1 и 2). Значения температур стеклования и модулей упругости при растяжении для указанного ряда конечных температур отверждения остаются на одном уровне.

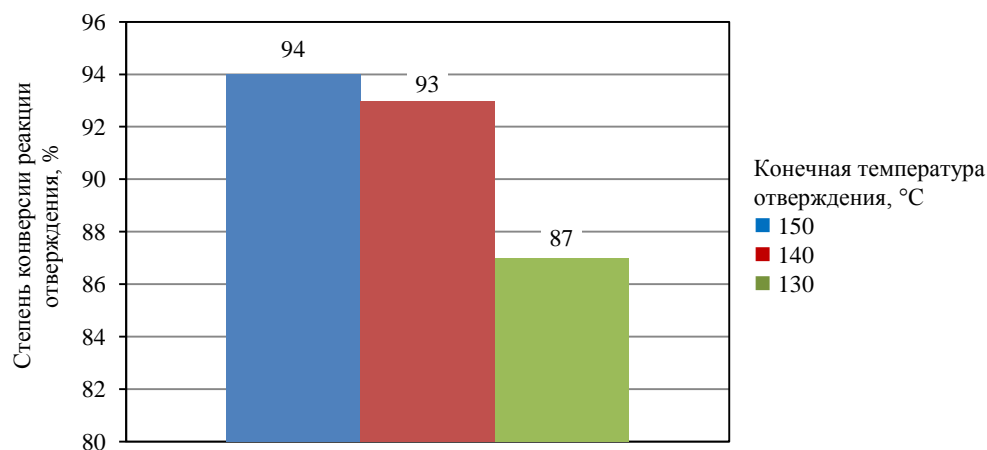


Рис. 1. Зависимость степени конверсии реакции отверждения от конечной температуры отверждения

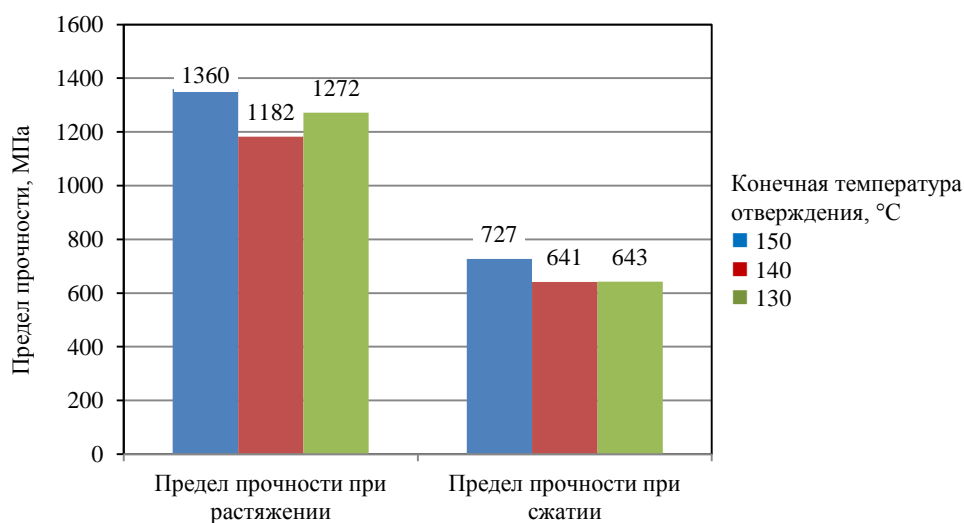


Рис. 2. Зависимость пределов прочности при различных видах нагружения от конечной температуры отверждения

В результате отработки технологических режимов изготовления стеклоуглепластика установлено, что конечная температура отверждения 150 °С является минимально необходимой для получения стеклоуглепластика на основе связующего марки ВСЭ-65 с комплексом свойств, соответствующим уровню свойств стеклоуглепластика ГКМ-3.

Как отмечено ранее, основной технологией для изготовления лопастей турбовинтовых двигателей является пропитка под давлением. Для отработки технологических режимов изготовления гибридного композиционного материала изготовлены образцы стеклоуглепластика на основе связующего ВСЭ-65, стеклянной ткани

Т-25(ВМП) и углеродной ткани ВТкУ-3.290 методом пропитки под давлением и исследованы их свойства. Результаты исследований образцов стеклоуглепластика, изготовленных методом RTM, представлены в табл. 6.

Таблица 6

Свойства образцов стеклоуглепластика, изготовленных по технологиям RTM и VaRTM

Свойства	Значения свойств гибридного полимерного композиционного материала		
	марки ГKM-3	изготовленного методом	
		RTM	VaRTM
Температура отверждения, °C	180	150	150
Содержание связующего, %	–	33,5	32,0
Плотность, г/см ³	1,70–1,72	1,69	1,66
Предел прочности при растяжении, МПа, при температуре 23±2 °C (среднее значение)	804	1106	1360
Модуль упругости при растяжении, ГПа, при температуре 23±2 °C (среднее значение)	76	70,2	71,0
Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре 23±2 °C (среднее значение)	774	726	727

По результатам исследования образцов из стеклоуглепластика, изготовленных методом пропитки под давлением, установлено, что данная технология позволяет реализовать комплекс физико-механических свойств на уровне материала-аналога – стеклоуглепластика марки ГKM-3. Установлено также, что значения физико-механических свойств гибридных полимерных композиционных материалов на основе связующего ВСЭ-65 и наполнителей – стеклянной ткани Т-25(ВМП) и углеродной ткани ВТкУ-3.290, изготовленных по технологиям пропитки под давлением (RTM) и вакуумной инфузии (VaRTM), находятся на близком уровне, что позволяет изготавливать широкий спектр изделий, выбирая при этом наиболее подходящую технологию переработки.

С учетом результатов данной работы разработана технология изготовления стеклоуглепластика марки ВКГ-6.

Заключения

В результате проведенной работы исследовано влияние конечных температур отверждения на физико-химические свойства связующего ВСЭ-65. Установлено, что при снижении конечных температур отверждения в диапазоне 150–140–130 °C происходит снижение значений температур стеклования полимерной матрицы и степени конверсии реакции отверждения.

Проведена отработка технологических режимов изготовления стеклоуглепластика, в рамках которой исследовано влияние конечных температур отверждения на комплекс физико-механических и физико-химических свойств образцов стеклоуглепластика. Установлено, что при снижении конечных температур отверждения в диапазоне 150–140–130 °C происходит снижение значений пределов прочности при растяжении и сжатии, а также степени конверсии реакции отверждения полимерной матрицы в составе стеклоуглепластика. В результате сделан вывод о том, что минимально необходимой температурой отверждения связующего в составе стеклоуглепластика является температура 150 °C.

В рамках отработки технологических режимов изготовления гибридного полимерного композиционного материала проведено сравнение уровня физико-механических характеристик стеклоуглепластика, изготовленного методами пропитки под давлением (RTM) и вакуумной инфузии (VaRTM). Установлено, что обе технологии позволяют реализовать комплекс прочностных свойств, не уступающий материалу-аналогу – стеклоуглепластику марки ГКМ-3. По результатам проведенного исследования разработана технология изготовления стеклоуглепластика марки ВКГ-6.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Становление отечественного космического материаловедения // Вестник РФФИ. 2017. № 3. С. 97–105.
2. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // Металлы Евразии. 2012. № 3. С. 10–15.
3. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. информ. материалов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
4. Сатдинов Р.А., Истягин С.Е., Вешкин Е.А. Анализ температурно-временных параметров режимов отверждения ПКМ с заданными характеристиками // Труды ВИАМ. 2017. № 3 (51). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.04.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-3-9-9.
5. 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.
6. Загора А.Г., Кондрашов С.В., Антифеева Н.В., Пыхтин А.А. Исследование влияния технологических режимов изготовления эпоксинанокомполитов с углеродными нанотрубками на их теплостойкость // Труды ВИАМ. 2019. № 1 (73). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.04.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-64-73.
7. Мельников Д.А., Хасков М.А., Гусева М.А., Антифеева Н.В. К вопросу о разработке режимов прессования слоистых ПКМ на основе препрегов // Труды ВИАМ. 2018. № 2 (62). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.04.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-9-9.
8. Коган Д.И., Душин М.И., Борщев А.Н., Вешкин Е.А., Абрамов П.А., Макрушин К.В. Свойства конструкционных углепластиков, изготовленных пропиткой под вакуумом // Известия Самарского научного центра РАН. 2012. Т. 14. № 4 (2). С. 762–766.
9. Антифеева Н.В., Комарова О.А., Павловский К.А., Алексакин В.М. Опыт применения калориметрического контроля реакционной способности препрега КМУ-11тр // Труды ВИАМ. 2014. № 2. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.04.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-2-6-6.
10. Устинова А.М., Олейникова Е.В., Липская В.А. и др. Быстроотверждающееся эпоксидное связующее // Пластические массы. 1983. № 3. С. 34–42.
11. Хасков М.А., Мельников Д.А., Котова Е.В. Подбор температурно-временных режимов отверждения эпоксидных связующих с учетом масштабного фактора // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. № 10. С. 24.
12. Дмитриев О.С., Кириллов В.Н., Зуев А.В., Черепихина А.А. Влияние типа наполнителя на оптимальные режимы отверждения толстостенных ПКМ // Клеи. Герметики. Технологии. 2011. № 11. С. 27.
13. Вешкин Е.А. Особенности безавтоклавного формования низкопористых ПКМ // Труды ВИАМ. 2016. № 2 (38). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.04.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-2-7-7.
14. Колпачков Е.Д., Курносоев А.О., Петрова А.П., Раскутин А.Е. Гибридные композиционные материалы для авиации на основе волокнистых наполнителей (обзор) // Вопросы материаловедения. 2020. № 1 (101). С. 126–138.
15. Колпачков Е.Д., Гуревич Я.М., Курносоев А.О., Мараховский П.С., Петрова А.П. Исследование характеристик стеклоуглепластиков на основе связующих с пониженной температурой отверждения // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2021. № 6. С. 41–45.