

## **НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МЕТОДОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ ВОЛОКНИСТЫХ ПКМ**

*Описаны перспективные безавтоклавные технологии изготовления волокнистых полимерных конструкционных материалов (ПКМ). Приведены характеристики новых связующих различных классов (эпоксидные, полициануратные, бис-малеинимидные), перерабатываемых методом RTM, VARTM и RFI.*

**Ключевые слова:** безавтоклавные технологии, терморезактивные связующие, волокнистые ПКМ, реология связующих, взаимопроницающие полимерные сетки (ВПС), RTM, VARTM, RFI.

В настоящее время одним из основных индикаторов промышленного прогресса и научно-технического потенциала государства является происходящая во всем мире замена традиционных изделий из металла на изделия из полимерных и композиционных материалов (КМ). Развитие высоких технологий требует создания принципиально новых изделий из полимерных и конструкционных материалов, обладающих кроме высоких эксплуатационных и технологических характеристик, способностью сохранять свои свойства при воздействии различных деструктивных факторов. С расширением области применения полимерных материалов увеличивается не только спрос на них и ассортимент, но и возрастают качественные требования, предъявляемые к механическим и прочностным показателям, а также к возможностям переработки материалов с помощью современных энергосберегающих и экологически безопасных методов.

По сложившейся традиции производство высококачественных деталей из композитов конструкционного назначения включает в себя автоклавное формование – трудоемкий и дорогостоящий технологический процесс. Для снижения затрат проводится поиск альтернативных технологий, обеспечивающих получение композитов с высокими удельными характеристиками. Использование безавтоклавных технологий позволяет повысить технологичность и исключить большинство вспомогательных операций. Во ФГУП «ВИАМ» научно-исследовательские работы сосредоточены на поиске различных технологий отверждения при формовании композитов с использованием низкого давления. К числу приоритетных альтернативных технологий, с помощью которых можно получить композиты с высоким уровнем упруго-прочностных свойств, относятся трансферное формование пластиков (RTM-технология) и трансферное формование пластиков с помощью вакуума (VARTM). К числу таких технологий изготовления можно отнести также технологию получения композиционных материалов с использованием пленочных связующих (RFI-технология).

### **Изготовление конструкционных теплонагруженных композитов методом RTM**

При использовании RTM-технологии жидкая смола (связующее) помещается в закрытую оснастку (пресс-форму), в которой находится сухой пакет армирующего волокнистого наполнителя. Отверждение связующего происходит в форме при повышенной температуре, после чего готовая деталь извлекается. Оборудование для этой технологии относительно недорого, поскольку не требуется дорогостоящего автоклава. К преимуществам такого метода можно отнести отсутствие необходимости дополнительной механической обработки детали по наружному контуру, хорошие условия труда, а

также возможность использования толстых трехосноармированных наполнителей, что исключается при традиционной препреговой технологии. Еще одним плюсом RTM-технологии является возможность получения крупногабаритных деталей сложной формы.

Сегодня RTM-технология используется для изготовления манипуляторов дверных петель авиалайнера Airbus A380. Разновидностью RTM-технологии является технология формования композитов с помощью вакуума в открытой оснастке (VARTM) [1]. При использовании данной технологии предварительно отформованную заготовку помещают в одну половину пресс-формы, затем поверх надевают мешок для обеспечения герметичности. Когда в покрытой форме создается вакуум, смола инжектируется в пресс-форму с армирующим наполнителем, а затем окончательно отверждается. Технология VARTM позволяет изготавливать крупногабаритные детали, в которых практически нет дефектов. Эта технология также дешевле, чем RTM, поскольку используется только одна из половин формы. К связующим, перерабатываемым RTM- и VARTM-технологиями, предъявляется ряд технологических и эксплуатационных требований. Для инъекции связующего в форму оно должно обладать требуемыми реологическими характеристиками, а именно: вязкость связующего не должна превышать 500 мПа·с при температуре переработки – с гарантированным сохранением этого значения в течение заданного времени. Полимерная матрица на основе такого рода низковязкого связующего должна обеспечивать также приемлемый уровень прочностных и деформационных свойств, достаточных для реализации свойств волокнистого наполнителя.

Разработан состав, способ получения и режим отверждения эпоксидного связующего, перерабатываемого по RTM-технологии. Для получения низковязкой композиции в составе связующего были использованы полифункциональные эпоксиолигомеры и жидкие эвтектические смеси ароматических отвердителей. Полученное связующее обладает динамической вязкостью не более 500 мПа·с (рис. 1) и сохраняет свою жизнеспособность (текучесть, способность к инъекции и смачиваемости) не менее 1 ч при температуре переработки 80°C (рис. 2). Связующее может перерабатываться также и при температурах ниже 80°C.

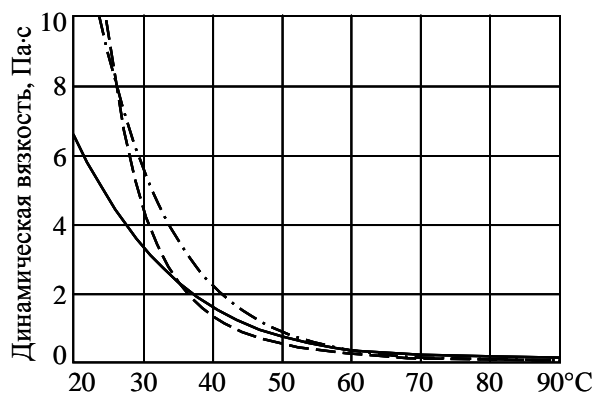


Рис. 1. Температурная зависимость вязкости эпоксидных VARTM- (---) и RTM-связующих (-.-) и полициануратного RTM-связующего (—)



Рис. 2. Зависимость изменения вязкости эпоксидных VARTM- (---) и RTM-связующих (-.-) и полициануратного RTM-связующего (—) от продолжительности выдержки при 80°C

Благодаря наличию большого числа ароматических циклов и высокой функциональности эпоксидной смолы, после отверждения в интервале температур 100–150°C формируется теплостойкая (температура стеклования  $T_c \geq 190^\circ\text{C}$ ) и высокопрочная полимерная матрица с пределом прочности при растяжении – до 90 МПа, относительным

удлинением – до 3,2% и модулем упругости: 3,3 ГПа (см. таблицу), что соответствует уровню свойств зарубежных связующих Cycom 977-20 (фирма «Cytec»), RTM-6 и RTM-651 (фирма «Hexcel»). Углепластики, полученные на установке Нураject RTM System, обладают высоким уровнем удельных характеристик и могут эксплуатироваться при температурах до 120°C с сохранением свойств на уровне 70–80% (в сравнении с исходными значениями).

**Упруго-прочностные свойства полимерных матриц**

Показатель	Значения показателей связующего				
	эпоксидного для технологии		полициануратного для технологии		эпокси-бис-малеинимидного для технологии RFI
	RTM	VARTM	RTM	RFI	
Температура стеклования, °C	180	160	250	240	240
Температура стеклования после кипячения образца в воде в течение 7 ч, °C	160	155	245	238	220
Предел прочности при растяжении, МПа	90	80	80–90		55–65
Модуль упругости при растяжении, ГПа	3,3	3,4	3,1–3,2		3,2–3,3
Относительное удлинение при растяжении, %	3,2	3,0	3,0–3,2		2,0–2,5
Плотность отвержденного связующего, г/см <sup>3</sup>	1,25		1,23	1,22	1,24

Из большого ассортимента известных термореактивных полимеров в качестве связующих для высокопрочных композитов на рабочие температуры до 170°C чаще всего используются эпоксидные олигомеры. Однако в последние годы химическая структура сетчатых полимеров на основе эпоксиолигомеров не позволяет значительно поднять уровень температур эксплуатации КМ с сохранением высоких механических показателей. Для повышения тепло- и термостойкости сетчатых полимеров необходимо создание таких систем, в структуре которых межузловыми фрагментами являются жесткие ароматические, гетероциклические или элементоорганические радикалы и полностью отсутствуют (либо сведены к минимуму) термически неустойчивые группы. Одним из наиболее перспективных путей создания нового поколения теплостойких полимерных матриц для ПКМ с рабочей температурой >170°C является реакция полициклотримеризации мономеров, содержащих две и более функциональные группы с кратными связями между гомо- и гетероатомами, которая приводит в конечном итоге к образованию поли-1,3,5-триазиновых структур, содержащих в качестве узлов полимерной сетки термостойкие ароматические S-триазиновые гетероциклы. На основе бис-циановых эфиров осуществлена разработка метода синтеза поли-1,3,5-триазиносодержащего связующего с целью получения олигоцианурата, удовлетворяющего технологическим требованиям к связующим, перерабатываемым методом RTM (см. рис. 1). Осуществлена структурная модификация олигоцианурата с целью получения более технологичного связующего, а также снижения продолжительности и температуры формования композитов. Отверждение связующего в интервале температур 150–200°C приводит к образованию высокопрочной полимерной матрицы с теплостойкостью до 250°C и значением ударной вязкости до 22 кДж/м<sup>2</sup> (см. таблицу) [2].

Для получения VARTM связующего, вязкость которого при температуре переработки не должна превышать 200 мПа·с, в базовый состав эпоксидного связующего для RTM-технологии был введен эластифицирующий агент – система на основе низковязкой ненасыщенной полиэфирной смолы и пероксида. Введение небольшого количества эластификатора позволило не только снизить вязкость связующего до требуемого значения (см. рис. 1), но и повысить эксплуатационные характеристики полимерной матрицы (теплостойкость после полного влагонасыщения, относительное удлинение и

др. – см. таблицу). Установлено, что повышение физико-механических свойств связующего достигается путем модификации химической структуры полимера по типу взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС). Причина повышения деформационно-прочностных свойств ВПС заключается в более тонкой надмолекулярной организации полимеров, полученных методом одновременного отверждения. При этом наиболее совершенные фрагменты одной сетки локализуются в дефектных областях другой сетки и наоборот, что приводит к их взаимному упрочнению, поскольку разрушение полимеров происходит по дефектным межглобулярным зонам [3]. Таким образом, ВПС образуют более однородную фазовую систему, в которой происходит «вынужденное» совмещение разнородных макромолекул и которая обладает широкой температурной областью демпфирования, охватывающей интервал между двумя переходами, соответствующими температуре стеклования отдельных компонентов.

### Изготовление конструкционных теплонагруженных композитов методом RFI

Другой технологией для авиационно-космических композитов, основанной на использовании вакуума, является метод с использованием пленочного связующего (RFI-технология). При использовании этой технологии полутвердые пленки на основе смолы переплетаются с сухими тканевыми материалами в оснастке. Затем на установку надевают эластичный мешок для вакуумного формования и откачивают воздух, оказывая давление на многослойную структуру и вытесняя любой вовлеченный воздух. При повышении температуры пленка связующего расплавляется и пропитывает тканевый материал жидкой смолой, которая затем отверждается. Подобно ряду других усовершенствованных технологий, RFI-технология не требует наличия автоклава. Произведенные на основе данной технологии детали, как правило, не имеют пустот. Компания «GKN Aerospace» использует RFI-технология для создания различных конструктивных узлов для крыльев Airbus A380 и будет поставлять произведенные с использованием RFI лонжероны крыла для нового военного транспортного самолета Airbus A400M. Пленочные связующие для RFI-технологии должны удовлетворять многим требованиям, предъявляемым к расплавленным связующим: жизнеспособность в период хранения, пропитываемость и смачиваемость волокнистого наполнителя, скорость и температура отверждения. Связующее должно позволять получать пленки наливом или экструдированием расплава связующего на подложку, обеспечивать процесс выкладки пленки связующего на пресс-форме, значительно снижать свою вязкость при повышении температуры для проведения процесса пропитки. Разработана серия пленочных связующих для RFI-технологии на рабочую температуру 120–170°C. Для создания КМ на рабочую температуру >170°C были использованы триазинсодержащие и бис-малеинимидные олигомеры. Разработан состав и способ получения бис-малеинимидного пленочного связующего на основе 4,4'-бис-малеинимидодифенилметана с термореактивным эпоксиолигомером (рис. 3).

Пленка связующего укладывается в форму вместе с наполнителем, после чего форма герметизируется и из нее откачивается воздух. Отверждение

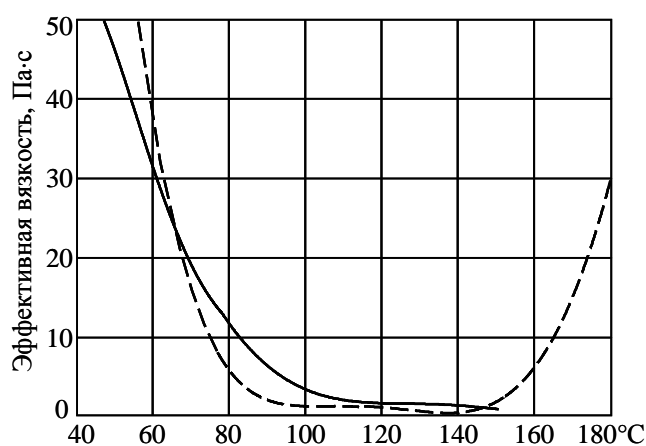


Рис. 3. Температурная зависимость вязкости эпокси-бис-малеинимидного (—) и полициануратного RFI-связующих (- - -)

связующего в интервале температур 150–200°C приводит к образованию теплостойкой полимерной матрицы ( $T_c \geq 220^\circ\text{C}$ ), являющейся аналогом пленочных связующих R 6452, RX 93-53-1,2, RX-130-9, 116-67 [4]. Для улучшения физико-механических свойств в эпокси-*бис*-малеинимидное связующее вводят жесткоцепные термопласты: полисульфоны, полиэфиримиды, полиариленэфиркетоны, которые в готовой композиции образуют отдельную фазу [5]. Эффективность модификатора зависит от его химической структуры, молекулярной массы и состава композиции. Введение реакционных групп в макромолекулу полимера-модификатора обеспечивает химическое связывание фаз и активно влияет на морфологию КМ.

Во ФГУП «ВИАМ» разработана серия расплавных связующих, перерабатываемых в конструкционные ПКМ по перспективным безавтоклавным технологиям. Благодаря использованию эпоксидных, *бис*-малеинимидных и полициануратных олигомеров удалось получить полимерные матрицы с высоким уровнем прочностных и деформационных характеристик. Введение в связующие-расплавы модификаторов (жесткоцепные термопласты, каучуки, ненасыщенные полиэфирные смолы) позволило повысить технологичность композиций и в ряде случаев – деформационные свойства.

Сочетание высоких топливных затрат и конкурентная борьба между авиакомпаниями стимулируют тенденцию сокращения затрат в авиационно-космической промышленности. Базовые конструкции из ПКМ с их небольшой массой, высокой прочностью и устойчивостью к усталостным нагрузкам и коррозии позволяют авиакомпаниям экономить. Сложной задачей, стоящей перед производителями композитных материалов, является разработка технологий производства с более низкими затратами, которые сделали бы полимерные композиты конкурентоспособными по отношению к легким сплавам и металлокомпозитам при производстве будущих самолетов. Новые технологии изготовления КМ, которые исключают дорогостоящее автоклавное оборудование, представляют собой один из способов решения этой задачи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Грэфф Г. Пластмассовые композиты для космоса и авиации. URL: <http://www.newchemistry.ru>.
2. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В. //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 57–62.
3. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы /Пер. с англ. М.: Мир. 1984. 328 с.
4. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии. 2008. 822 с.
5. Кузнецов А.А., Семенова Г.К. //Российский химический журнал. 2009. Т. LIII. №4, С. 86–96.