

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-39-41

Ю.И. Меркулова, Р.Р. Мухаметов

НИЗКОВЯЗКОЕ ЭПОКСИДНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТОДОМ ВАКУУМНОЙ ИНФУЗИИ

Описывается получение низковязкого эпоксидного связующего, перерабатываемого методом VaRTM. Проведена модификация эпоксидного связующего с целью уменьшения вязкости системы с одновременным сохранением упруго-прочностных свойств отвержденной матрицы. Представлены реологические и физико-химические свойства эпоксидного связующего.

Ключевые слова: эпоксидное связующее, VaRTM-технология, RTM-технология, реология, взаимопроникающие полимерные сетки.

Preparation of low-viscosity epoxy binder processed by VaRTM is described. Modification of epoxy binder was made to reduce viscosity of the system while maintaining elastic and strength properties of the cured binder matrix. Rheological and chemical properties of the epoxy binder are given.

Key words: epoxy binder, VaRTM, RTM, rheology, interpenetrating polymer networks.

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) благодаря своим уникальным свойствам нашли применение в силовых конструкциях авиакосмической и других видах техники. Объем их применения достиг 50% от массы планера, обеспечивая ее снижение на 20–25% [1–3]. В производстве конструктивных ПКМ широкое распространение получили эпоксидные связующие.

Эпоксидные связующие и материалы на их основе благодаря ценному комплексу технологических и эксплуатационных свойств широко используются в современной технике в производстве стекло-, угле-, органопластиков и, прежде всего, в авиаракетостроении [4].

К любому связующему, используемому в производстве ПКМ, предъявляется ряд требований, выполнение которых позволяет получать композиционные материалы с заданными эксплуатационными свойствами. На стадии изготовления связующего желательны, чтобы все модификаторы растворялись в связующем, и жизнеспособность, вязкость, растворимость, химическая активность этого состава сохранялись неизменными в течение нескольких месяцев хранения при нормальных условиях [4]. Состав связующего должен подбираться таким образом, чтобы отверждение прошло в минимальные сроки, без неблагоприятного саморазогрева, вызывающего дефекты и деформацию изделия [5, 6].

В настоящее время большое распространение получили новые безавтоклавные методы формования ПКМ, такие как RTM (Resin Transfer Molding) и VaRTM (Vacuum Assisted Resin Transfer Molding) технологии. Метод инфузии (VaRTM) – это модификация метода пропитки под давлением (RTM) с той лишь разницей, что для подачи связующего в форму используется не избыточное, а атмосферное давление [7]. Данные методы являются альтернативой автоклавным методам изго-

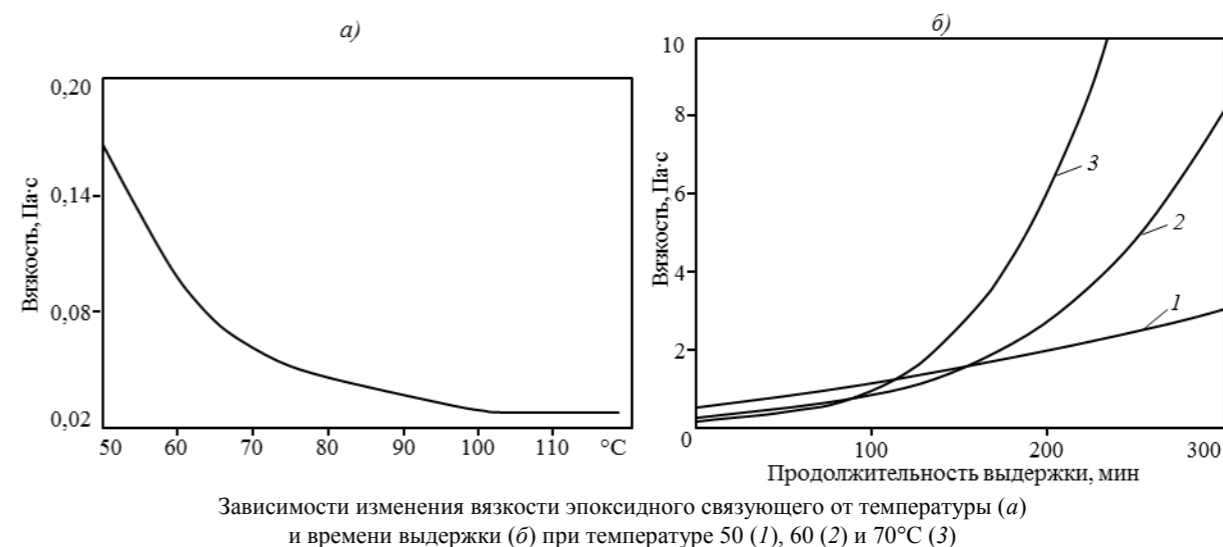
товления ПКМ и характеризуются экологической безопасностью, простотой применения и исключением использования ручного труда при формовании ПКМ [8]. Также при использовании данных технологий появляется возможность получения крупногабаритных деталей сложной формы и геометрии.

Связующее, перерабатываемое по VaRTM-технологии, должно обладать требуемыми реологическими характеристиками, а именно: вязкость связующего не должна превышать 0,5 Па·с при температуре переработки и гарантировать сохранение этого значения в течение заданного времени. Полимерная матрица на основе такого рода низковязкого связующего должна обеспечивать приемлемый уровень прочностных и деформационных свойств [9].

Для регулирования реологических свойств связующего применяются различные разбавители, которые снижают вязкость композиции. Определенные типы разбавителей могут избирательно изменять как физико-химические свойства (огнестойкость, химическая стойкость и термическая стабильность), так и физико-механические свойства отвержденной матрицы связующего (прочность при растяжении, сжатии, изгибе, ударная вязкость).

Наиболее важной задачей при разработке связующего для VaRTM-технологии является использование таких разбавителей, которые будут не только уменьшать вязкость композиции, но и сохранять или повышать физико-механические свойства отвержденной матрицы связующего. Для этих целей широко используются так называемые системы взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) [10].

В ВИАМ разработано связующее на основе эпоксиаминной смолы и аминного отвердителя, перерабатываемое методом VaRTM. Для регулирования реологических свойств связующего ис-



Физико-химические и упруго-прочностные свойства эпоксидного связующего

Показатели	Значения показателей
Внешний вид	Низковязкая смола коричневого цвета
Время гелеобразования при температуре 120°С, мин	23
Вязкость при температуре 60°С, Па·с	0,17
Температура стеклования T_g , °С	154
Жизнеспособность, сут	2
Предел прочности при растяжении, МПа	70
Модуль упругости при растяжении, ГПа	3,4
Относительное удлинение при растяжении, %	3,0
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	130
Модуль упругости при статическом изгибе, ГПа	3,5

пользован модификатор на основе ненасыщенной полиэфирной смолы и инициатора радикальной полимеризации. Модификация химической структуры происходит по типу взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС), подобно исследованиям, проводимым в работах [11–14]. Первая сетка образуется по реакции радикальной полимеризации полиэфирной смолы с перекисью бензоила, вторая сетка – по реакции полиприсоединения эпоксидной смолы с аминным отвердителем.

На рисунке представлены вязкостные характеристики разработанного связующего: зависимости изменения вязкости от температуры и от продолжительности выдержки при различных температурах. Данные исследования проводились на вискозиметре марки Brookfield (шпиндель №1, 20 об/мин).

Вязкость эпоксидного связующего составляет 0,17 Па·с при температуре 60°С и сохраняется в течение 4 ч при температуре переработки, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к связующим, перерабатываемым по VaRTM-технологии.

В таблице представлены физико-химические и упруго-прочностные свойства разработанного эпоксидного связующего. С помощью термического анализа установлен оптимальный режим отверждения полимерной матрицы для достижения максимальных эксплуатационных свойств ПКМ на ее основе.

Как видно из данных таблицы, упруго-прочностные свойства полученного эпоксидного связующего соответствуют диапазону механических характеристик, присущих классу эпоксидных олигомеров [15]. Недостатком связующего является его малая жизнеспособность при комнатной температуре (двое суток), что объясняется высокой реакционной способностью исходных олигомеров. Поэтому полученное связующее изготавливается в виде двухупаковочной системы. Перед формованием ПКМ методом вакуумной инфузии компоненты связующего легко совмещаются друг с другом при комнатной температуре.

Разработка связующего требует нетрадиционного подхода, заключающегося в необходимости сочетания взаимно противоречивых характеристик полимерной матрицы: прочности, жесткости, теплостойкости, пластичности и высокой ударной вязкости разрушения [16]. Применение систем ВПС открывает широкие возможности для получения высокопрочных ПКМ, перерабатываемых методом вакуумной инфузии. Использование для получения систем ВПС новых классов терморезистивных олигомеров интересно с той точки зрения, что с помощью сочетания различных полимерных сеток удастся получать не только новые материалы, но и решать многие принципиально новые технические задачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. 7–17.
2. Гращенко Д.В., Щетанов Б.В., Тинякова Е.В., Щеглова Т.М. О возможности использования кварцевого волокна в качестве связующего при получении легковесного теплозащитного материала на основе волокон Al_2O_3 //Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 8–14.
3. Гуляев И.Н., Гуняев Г.М., Раскутин А.Е. Полимерные композиционные материалы с функциями адаптации и диагностики состояния //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 242–253.
4. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии. 2010. 822 с.
5. Мухаметов Р.Р., Меркулова Ю.И., Чурсова Л.В. Термореактивные полимерные связующие с прогнозируемым уровнем реологических и деформативных свойств //Клеи. Герметики. Технологии. 2012. №5. С. 19–21.
6. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Ким М.А., Бабин А.Н. Расплавные связующие для перспективных методов изготовления ПКМ нового поколения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 260–265.
7. Хрульков А.В., Душин М.И., Попов Ю.О., Коган Д.И. Исследования и разработка автоклавных и безавтоклавных технологий формования ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 292–301.
8. Daofang Shi. Study On Bismaleimide Modified TDE – 86 Epoxy Resin //Modern Applied Science. 2010. V. 4. №4. P. 132–135.
9. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 38–42.
10. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наукова думка. 1979. 160 с.
11. Bhoothalingam Pillai V., Joseph Francis D. Interpenetrating Polymer Network Based on Liquid Natural Rubber //Iranian Journal Of Polymer Science and Technology. 1995. V. 4. №1. P. 72–76.
12. Рябов С.А., Захарычев Е.А., Белов М.С. Модификация эластичных пенополиуретанов виниловыми (co) полимерами //Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2012. №1. С. 83–85.
13. Raj L.M., Raj M.M., Pave P.N., Shah T.B. Interpenetrating Polymer Network of Epoxy Resin Based Polyhydroxy Ester and Poly (Methylmethacrylate) //Journal of Applied Chemical Research. 2010. №15. P. 40–50.
14. Muruges Shivasankar, Badal Kumar Mandal. A Review on Interpenetrating Polymer Network //International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences. 2012. V. 4. №5. P. 1–7.
15. Крыжановский В.К., Кербер М.П., Бурлов В.В., Паняматченко А.Д. Производство изделий из полимерных материалов. СПб.: Профессия. 2008. 69 с.
16. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В. Новые термостойкие гетероциклические связующие, перерабатываемые в ПКМ по экологически безопасным технологиям //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 57–62.