

УДК 678.072, 678.078

*И.В. Терехов¹, А.И. Ткачук¹, К.И. Донецкий¹, Р.Ю. Караваяев¹***ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НИЗКОВЯЗКОГО ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ВСЭ-62 С ПОВЫШЕННОЙ ЖИЗНЕСПОСОБНОСТЬЮ**

DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-43-50

Рассмотрены основные физико-химические, термомеханические и прочностные характеристики связующего ВСЭ-62. Приведены результаты реологических испытаний разработанного связующего в динамическом и изотермическом режимах, а также кинетические параметры процесса отверждения для определения технологических диапазонов получения бездефектных отвержденных образцов. Результаты физико-механических испытаний показывают, что данное связующее характеризуется высокими значениями температуры стеклования и сохранением показателей прочности при температуре испытания 120 °С. Отсутствие растворителей в составе связующего ВСЭ-62 позволяет обеспечить получение высокопрочных материалов с пониженной пористостью.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, эпоксидные связующие, вакуумная инфузия, RTM, безавтоклавное формование, жизнеспособность.

*I.V. Terekhov¹, A.I. Tkachuk¹, K.I. Donetskyy¹, R.Yu. Karavaev¹***TECHNOLOGICAL AND OPERATIONAL CHARACTERISTICS OF THE VSE-62 LOW-VISCOSITY EPOXY RESIN WITH INCREASED POT LIFE AND ITS APPLICATION**

The paper considers the main physical and chemical and thermomechanical characteristics of the VSE-62 epoxy resin. The results of rheological tests of the developed resin in dynamic and isothermal modes, as well as the kinetic parameters of the curing process are presented. They help to determine the technological conditions for obtaining defect-free cured samples. The results of mechanical tests show that this resin's system is characterized by high values of the glass transition temperature and good mechanical properties at test temperature of 120 °C. The absence of solvents in the composition of the VSE-62 epoxy resin and its low viscosity makes it possible to obtain high-strength materials with reduced porosity.

Keywords: polymer composite materials, epoxy matrices, vacuum infusion, RTM, out-of-autoclave molding, pot life.

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

При проектировании современных изделий авиационной техники требуются материалы с высокой прочностью, низкой плотностью, устойчивостью к усталостным нагрузкам, а также тепло-, трещино- и коррозионностойкостью [1]. Этими свойствами обладают полимерные композиционные материалы (ПКМ), в том числе и на основе углеродных волокон и эпоксидных смол [2–4]. Такие материалы в первую очередь получают предварительной пропиткой наполнителя связующим с получением препрега, выложенным по форме изделия, и его последующим отверждением в

автоклаве при избыточном давлении [4–7]. Данные изделия обеспечивают значительное снижение массы конструкции, по сравнению с металлами, однако они обладают одним существенным недостатком – высокой стоимостью за счет многостадийности получения изделий, высокой доли ручного труда при выкладке препрега и высокой энергоемкости процесса автоклавного отверждения [4, 8, 9].

В связи с этими недостатками в конце XX века начали широко разрабатывать и применять альтернативные способы получения композиционных материалов – методы жидкостного формования композитов (liquid composite moulding – LCM) [11–13]. Данные методы позволяют получать изделия сложной формы (с двойной кривизной и острыми углами) с гладкой поверхностью, при этом также снижаются стоимость и отходы производства [11–14].

Самые широко распространенные методы LCM – это пропитка под давлением (resin transfer moulding – RTM) и вакуумная инфузия или пропитка под вакуумом (vacuum assisted resin transfer moulding – VaRTM) [11, 12, 15]. В первую очередь эти методы нашли широкое применение при изготовлении малонагруженных изделий – например, лодок, яхт и спортивного инвентаря, так как используемые эпоксидные композиции не обладали достаточной прочностью для получения ответственных изделий конструкционного назначения. Однако в настоящее время, в связи с развитием науки и техники, эпоксидные связующие для этих технологий находят все большее применение в авиационной технике.

Процесс RTM основан на нескольких последовательных этапах, состоящих из выкладки преформы волокнистого наполнителя в заданную геометрическую форму, пропитки преформы под давлением связующим с низкой вязкостью и отверждения изделия при повышенной температуре в закрытой форме под давлением. Процесс вакуумной инфузии схож с процессом пропитки под давлением, однако в этом случае применяется давление вакуума вместо положительного давления при пропитке и отверждении преформ [12, 16, 17]. Существенным преимуществом вакуумной инфузии является применение простых и доступных материалов при изготовлении оснастки и вакуумного пакета. С использованием процессов VaRTM возможно изготавливать крупногабаритные конструкции, такие как корпус яхты или крыло самолета.

Следует учитывать, что в процессе инфузии в смоле могут образовываться пустоты [16, 17] – как внутри толщи материала, так и на поверхности изделия. Такие пустоты образуются из-за различных проблем, возникающих в процессе производства, таких как утечка из вакуумного пакета, плохая проницаемость используемого связующего, низкое давление уплотнения между слоями и прочее. Такие дефекты могут значительно снижать прочность при растяжении в поперечном направлении, при этом механические свойства, определяемые матрицей, имеют большее влияние на поведение композиционного материала [18]. Поэтому важно при разработке связующих, применяемых для пропитки наполнителя методами RTM и VaRTM, уделять внимание их вязкости и жизнеспособности, так как повышенная жизнеспособность и низкая вязкость способствуют не только получению крупногабаритных изделий, но также заполнению образующихся пустот даже при низкой проницаемости преформы связующим.

Накопленный опыт в области разработки композиционных материалов позволил разработать во ФГУП «ВИАМ» обширную номенклатуру термореактивных связующих на основе эпоксидных, бисмалеимидных смол, винилэфирных и циановых эфиров, перерабатываемых по безавтоклавным технологиям. В данной работе приводятся технологические и эксплуатационные характеристики перспективного эпоксидного связующего ВСЭ-62 производства ФГУП «ВИАМ» с повышенной жизнеспособностью, а также свойства углепластиков на его основе.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 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») [19].

Материалы и методы

Исходные реагенты

В данной работе использовано эпоксидное связующее марки ВСЭ-62 производства ФГУП «ВИАМ» и углеродная объемно-армирующая преформа на основе углеродного волокна марки UMT49-12K-EP производства компании «Юматекс» номиналом 12 текс.

Методы исследования

Реологические испытания образцов проводили на ротационном вискозиметре Брукфильда марки DV2TLV. Время гелеобразования измеряли на гелтаймере Geltimer Gelnorm. Теплофизические испытания проводили на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы Netzsch (Германия) с интервалом рабочих температур от -100 до $+400$ °С и диапазоном скоростей нагрева от 1 до 20 °С/мин. Термомеханические испытания проводили на приборе DMA 242 C фирмы Netzsch (Германия) с диапазоном рабочих температур от -170 до $+600$ °С со скоростью нагрева 0,01–20 К/мин. Для проведения испытания готовили образцы размером 10×50 мм. Физико-механические испытания на растяжение (ГОСТ 11262–2017) и статический изгиб (ГОСТ 4648–2014) при температурах 20 и 120 °С проводили на разрывной машине Zwick/Roell KAPPA 50DS. Для каждой серии испытаний выбрано по 6 образцов отвержденного связующего ВСЭ-62. Исследования микроструктуры образцов проводили на металлографическом комплексе фирмы Leica при увеличении $\times 12,5$. Съемку изображений вели при помощи цифровой камеры VEC-335, подготовку изображений к количественному анализу и их математическую обработку выполняли при помощи компьютерной программы Image Expert Pro3x. Количественный анализ пористости на поверхности шлифов проводили согласно МИ 1.2.018–2010. При проведении ультразвуковых исследований использовали дефектоскоп ультразвуковой OmniScan MX (Olympus NDT) в комплекте с преобразователем на фазированной решетке Olympus NDT 5L64-NW1 с рабочей частотой 5 МГц, закрепленным на призме SNW1-0L-INC-C. Исследование проводили по ТР 1.2.2215–2011.

Результаты и обсуждение

Известно, что большинство связующих, пригодных для получения ПКМ методами пропитки под давлением или вакуумной инфузии, должны обладать низкой вязкостью расплава (предпочтительно $< 0,6$ Па·с – для вакуумной инфузии и < 1 Па·с – для пропитки под давлением при температурах пропитки) и сохранять данную вязкость во время всего процесса пропитки связующим наполнителя. В связи с этим необходимо знать зависимость вязкости связующего и жизнеспособности от температуры. Накопленная информация позволяет использовать дополнительные приемы, такие как повышение температуры при достижении определенных значений вязкости. В связи с этим реологическими методами проведены исследования зависимости вязкости связующего ВСЭ-62 от температуры. Для этого применен вискозиметр Брукфильда с использованием ротационного метода измерения вязкости в двух режимах – динамическом и изотермическом (рис. 1 и 2).

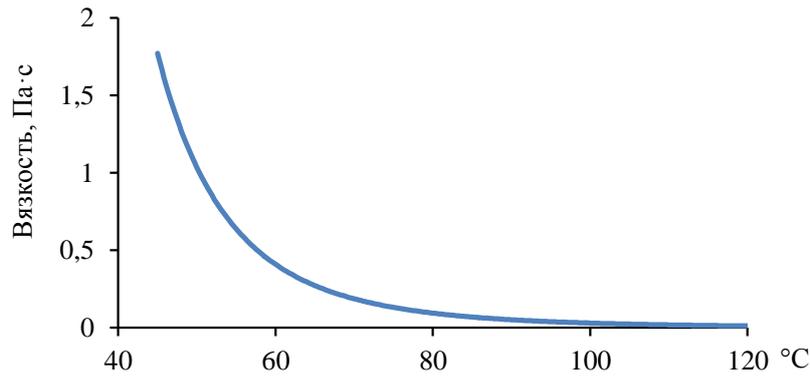


Рис. 1. Зависимость вязкости связующего ВСЭ-62 от температуры

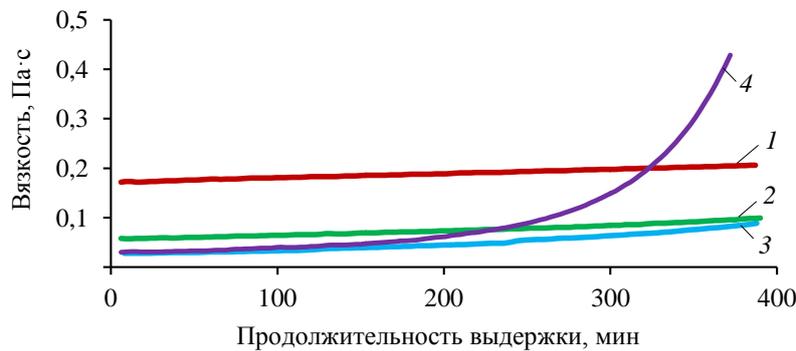


Рис. 2. Зависимость вязкости связующего ВСЭ-62 от времени изотермической выдержки при температуре 70 (1), 90 (2), 100 (3) и 110 °C (4)

Из представленных зависимостей видно, что эпоксидное связующее ВСЭ-62 достигает необходимых для пропитки значений вязкости $<0,6$ Па·с уже при температуре 60 °C (вязкость составляет $0,41$ Па·с), при этом оно сохраняет высокую жизнеспособность $>6,5$ ч вплоть до температуры 110 °C. Так, вязкость связующего ВСЭ-62 при выдержке при температуре 100 °C в течение $6,5$ ч увеличивается с $0,03$ Па·с всего до $0,1$ Па·с. Благодаря этому данным связующим можно пропитывать крупногабаритные изделия, при этом за счет своей очень низкой вязкости в течение почти всего процесса оно не должно образовывать пустоты в материале, приводящие к ухудшению физико-механических свойств. Можно также сделать вывод, что данное связующее технологически пригодно для широкой номенклатуры используемого оборудования, работающего в различных температурных пределах.

Кроме этого, связующее ВСЭ-62 хорошо сохраняет свои технологические характеристики при хранении при комнатной температуре. Так, вязкость композиции при 100 °C после 20 дней хранения при комнатной температуре увеличивается до $0,05$ Па·с, а при изотермической выдержке при 100 °C в течение $6,5$ ч – до $0,34$ Па·с (рис. 3).

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) также проводилось определение кинетических параметров процесса отверждения эпоксидного связующего ВСЭ-62 и степени его отверждения (рис. 4). Из типичных кривых ДСК связующего ВСЭ-62 можно выделить зону экзотермического процесса поликонденсации эпоксидного связующего, который протекает в температурном интервале 100 – 180 °C, а температуры основного пика при этом составляют 140 – 145 °C.



Рис. 3. Зависимость вязкости связующего ВСЭ-62 (20 дней хранения при температуре 25 °С) от времени изотермической выдержки при температуре 100 °С

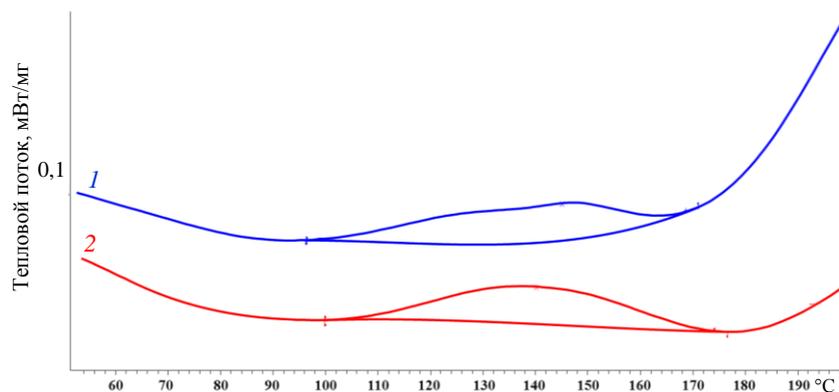


Рис. 4. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии двух образцов связующего ВСЭ-62 до отверждения и после отверждения (сканирующий режим в диапазоне температур 20–250 °С, скорость нагрева 10 °С/мин, атмосфера – воздух)

Таким образом, исследование реакционной активности связующего ВСЭ-62 реологическими и калориметрическими методами показало, что пропитку данным связующим можно осуществлять в широком диапазоне температур (70–100 °С) в зависимости от выбранного метода переработки (RTM или вакуумная инфузия); активная реакция отверждения при этом начинается при температурах >110 °С. Следует отметить, что точки гелеобразования желательнее достичь при температурах, при которых не происходит значительного выделения тепла. Для этого измерено время гелеобразования при температуре 140 °С, которое составило 157 мин. В связи с этим оптимальными режимами отверждения являются нагрев до температуры 130–145 °С со скоростью нагрева 1–2 °С/мин, выдержка при этой температуре до точки гелеобразования с последующим нагревом до температуры 180 °С со скоростью нагрева 1–2 °С/мин и выдержкой при этой температуре не менее 2 ч до достижения полного отверждения, которое подтверждалось методом ДСК (степень отверждения составила ~98,5%). Низкий тепловой эффект также является преимуществом данного связующего, так как его можно использовать при получении толстостенных изделий, не боясь локальных перегревов связующего при отверждении, которое может привести к дополнительным дефектам.

В соответствии с подобранным технологическим режимом изготовлены отвержденные отливки связующего ВСЭ-62 для исследования термомеханических и прочностных характеристик. Результаты исследований представлены в табл. 1. Образцы изготавливали в открытых формах и отверждали по указанному режиму в вакуумном шкафу.

Физико-механические свойства образца эпоксидного связующего марки ВСЭ-62 в сравнении с зарубежными аналогами

Свойства	Значения свойств для связующего марки		
	ВСЭ-62	HexFlow® RTM 6 (фирма Hexcel)	PRISM EP2400 (фирма Cytec)
Вязкость связующего при температуре 100 °С после изотермической выдержки при температуре 100 °С в течение не менее 6,5 ч, Па·с	0,09	–	0,2
Температура стеклования, °С	171	200	179
Прочность при растяжении при 20 °С, МПа	91	75	95
Модуль упругости при растяжении при температуре 20 °С, ГПа	2,9	2,9	3,4
Удлинение при растяжении при температуре 20 °С, %	2,4	3,4	7,2
Прочность при статическом изгибе отвержденных отливок связующего при температуре 20 °С, МПа	145	132	150
Модуль упругости при изгибе при температуре 20 °С, ГПа	3,4	3,3	3,6
Время гелеобразования при температуре 140 °С, мин	157	95	–

Исследование упруго-прочностных и термомеханических характеристик отвержденных образцов связующего ВСЭ-62 показало, что оно характеризуется высоким значением прочности при изгибе и растяжении, а также температурой стеклования >170 °С, что позволяет обеспечить работоспособность изделий из ПКМ на основе данного связующего при рабочих температурах до 120 °С.

Следует отметить, что данное связующее не содержит в своем составе высококипящих инертных пластификаторов, разбавителей или поверхностно-активных веществ, что также является существенным преимуществом перед многими существующими связующими, так как они могут снижать другие важные характеристики – например, теплостойкость, влагостойкость и стойкость к воздействию агрессивных факторов окружающей среды, а также могут со временем высаливаться и вымываться из материала изделия, ухудшая свойства последнего. Сочетания высокой прочности и низкой деформативности в связующем ВСЭ-62 удалось достичь путем тщательного подбора ряда модификаторов и компонентов, способных обеспечить образование требуемой плотности сшивки и упаковки отвержденной полимерной матрицы.

Для проверки свойств данного связующего в качестве матрицы для углепластика, методом инфузии получены образцы композиционного материала на основе объемно-армирующей плетеной преформы. Свойства полученных образцов углепластика представлены в табл. 2. Видно, что углепластик на основе эпоксидного связующего ВСЭ-62 и объемно-армирующей плетеной преформы обладает хорошими прочностными свойствами, при этом он сохраняет эти свойства при повышенных температурах (120 °С). Так, сохранение прочности при изгибе составляет ~85 %, а ударной прочности по Шарпи 86 %.

Проведено исследование микроструктуры образцов углепластика (рис. 5). Для оценки объемной доли пор суммарную площадь всех обнаруженных на шлифе пор относили к общей площади шлифа. Видно, что пор на образцах углепластика не обнаружено.

Таблица 2

Физико-механические свойства образцов углепластика на основе эпоксидного связующего марки ВСЭ-62 и объемно-армирующей плетеной преформы

Свойства	Значения свойств
Плотность образцов углепластика, г/см ³	1,5234
Ударная прочность по Шарпи, кДж/м ² , при температурах, °С: 20 120	159 138
Прочность при статическом изгибе, МПа, при температурах, °С: 20 120	580 490
Модуль упругости при изгибе, ГПа, при температурах, °С: 20 120	29 17

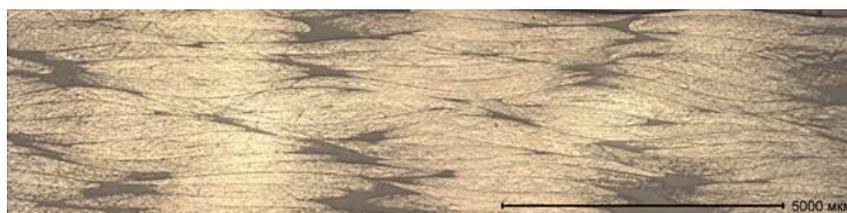


Рис. 5. Панорамный снимок микроструктуры образца углепластика

При сканировании преобразователем на фазированной решетке высокочастотным эхо-импульсным методом с чувствительностью контроля, эквивалентной выявлению плоскодонного отражателя диаметром 5 мм, по всей площади образца несплошностей (дефектов) не обнаружено. Подтверждено также, что в толще образца материала поры отсутствуют. Это является важным результатом при получении высоконаполненных материалов на основе объемно-армированных преформ.

Заключения

В результате проведенных исследований вязкости и реакционной активности связующего ВСЭ-62 установлено, что связующее обладает подходящими реологическими характеристиками для пропитки наполнителя методами RTM и VaRTM в широком интервале температур в течение длительного времени. Значительная экзотермическая реакция при этом наблюдается только при температурах >140 °С, исходя из чего можно подобрать удобный режим отверждения в две стадии. Связующее ВСЭ-62 обладает повышенными физико-механическими характеристиками (при температуре 20 °С прочность при изгибе 145 МПа, температура стеклования 171 °С), что позволяет использовать его в различных областях науки и техники при получении высокопрочных угле- и стеклопластиков с рабочей температурой до 120 °С. Свойства связующего ВСЭ-62 подтверждены также с помощью полученных и исследованных углепластиков на основе объемно-армированной плетеной преформы. Полученные углепластики показали хорошие физико-механические характеристики как при комнатной, так и при повышенной температуре. Показано также, что благодаря низкой вязкости связующего ВСЭ-62 возможно получать материалы без пор в толще и на поверхности изделия.

Библиографический список

1. Zakaria M.R., Md Akil H., Omar M.F. et al. Enhancement of mechanical and thermal properties of carbon fiber epoxy composite laminates reinforced with carbon nanotubes interlayer using electrospray deposition // Composites. Part C. 2020. Vol. 3. Art. 100075. DOI: 10.1016/j.jcomc.2020.100075.
2. Soutis C. Fibre reinforced composites in aircraft construction // Progress in Aerospace Sciences. 2005. Vol. 41. No. 2. P. 143–151.

3. 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.
4. Ткачук А.И., Загора А.Г., Донецкий К.И., Евдокимов А.А. Связующие для полимерных композиционных материалов, применяемых при строительстве быстровозводимых мостовых сооружений // Труды ВИАМ. 2020. № 12 (94). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.02.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-67-74.
5. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П., Пономаренко С.А., Долгова Е.В., Павлюк Б.Ф. Свойства связующего ЭДТ-69Н и ПКМ на его основе // Труды ВИАМ. 2018. № 4 (64). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.02.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-4-28-37.
6. Misumi J., Oyama T. Low viscosity and high toughness epoxy resin modified by in situ radical polymerization method for improving mechanical properties of carbon fiber reinforced plastics // Polymer. 2018. Vol. 156. P. 1–9.
7. 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.
8. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
9. Sprenger S., Kothmann M.H., Altstaedt V. Carbon fiber-reinforced composites using an epoxy resin matrix modified with reactive liquid rubber and silica nanoparticles // Composites Science and Technology. 2014. Vol. 105. P. 86–95.
10. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. № 2. С. 16–22.
11. Григорьев М.М., Хрульков А.В., Гуревич Я.М., Панина Н.Н. Изготовление стеклопластиковых обшивок методом вакуумной инфузии с использованием эпоксиангидридного связующего и полупроницаемой мембраны // Труды ВИАМ. 2014. № 2. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.11.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-2-4-4.
12. Постнова М.В., Постнов В.И. Опыт развития безавтоклавных методов формирования ПКМ // Труды ВИАМ. 2014. № 4. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.11.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-4-6-6.
13. Кудрявцева А.Н., Ткачук А.И., Григорьева К.Н., Гуревич Я.М. Использование связующего марки ВСЭ-30, перерабатываемого по инфузионной технологии, для изготовления низко- и средненагруженных деталей конструкционного назначения // Труды ВИАМ. 2019. № 1 (73). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-31-39.
14. Григорьев М.М., Коган Д.И., Твердая О.Н., Панина Н.Н. Особенности изготовления ПКМ методом RFI // Труды ВИАМ. 2013. № 4. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.11.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2013-0-4-3-3.
15. Sales R.C.M., Gusmao S.R., Gouvea R.F., Chu T., Marlet J.M.F., Candido G.M., Donadon M.V. The temperature effects on the fracture toughness of carbon fiber/RTM-6 laminates processed by VARTM // Journal of Composite Materials. 2017. Vol. 51. No. 12. P. 1729–1741.
16. Amirhosravi M., Pishvar M., Altan M.C. Void reduction in VARTM composites by compaction of dry fiber preforms with stationary and moving magnets // Journal of Composite Materials. 2019. Vol. 53. No. 6. P. 769–782.
17. Brouwer W.D., van Herpt E.C.F.C., Labordus M. Vacuum injection moulding for large structural applications // Composites. Part A. 2003. Vol. 34. P. 551–558.
18. Shiah Y.C., Chen Y.H., Kuo W.S. Analysis for the interlaminar stresses of thin layered composites subjected to thermal loads // Composites Science and Technology. 2007. Vol. 67. P. 2485–2492.
19. 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.