

АО «ОБНИНСКОЕ ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ТЕХНОЛОГИЯ» ИМ. А.Г.РОМАШИНА» ГНЦ РФ

На правах рукописи

МОСИЮК ВИКТОРИЯ НИКОЛАЕВНА

**ТЕПЛОСТОЙКОЕ ЭПОКСИБИСМАЛЕИМИДНОЕ
СВЯЗУЮЩЕЕ
С ПОВЫШЕННОЙ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬЮ
ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
ПО БЕЗАВТОКЛАВНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ ФОРМОВАНИЯ**

Специальность - 2.6.17 Материаловедение

диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук

Научный руководитель
д.т.н., профессор Бухаров С.В.

ОБНИНСК – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СЛОИСТЫЕ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	10
1.1 Полимерные связующие для высококачественных ПКМ.....	10
1.2 Модификация эпоксидных связующих для полимерных композитов..	16
1.3 Межслоевая трещиностойкость слоистых ПКМ.....	19
1.4 Безавтоклавные технологии формования ПКМ.....	22
1.5 Формообразующая оснастка из ПКМ.....	37
Выводы к главе 1.....	40
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	41
2.1 Исходные компоненты высокотемпературного расплавного связующего.....	41
2.2 Стеклотканый армирующий наполнитель для создания высокотемпературных стеклокомпозитов.....	43
2.3 Методы исследования.....	44
ГЛАВА 3. ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЭПОКСИБИСМАЛЕИМИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ	50
3.1 Исследования по разработке связующего.....	51
3.1.1 Оценка теплостойкости связующего.....	53
3.1.2 Исследование реологических свойств связующего.....	56
3.1.3 Исследование образованных взаимопроникающих полимерных сеток.....	61
3.1.4 Исследование механических свойств отвержденного связующего.....	71
Выводы к главе 3.....	74

ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПКМ.....	75
4.1 Оценка смачивающей способности эпоксибисмалеимидным связующим поверхности моноволокон стеклоткани Т-10-14.....	75
4.2 Изготовление препрега и исследование его свойств.....	77
4.3 Изготовление эпоксибисмалеимидных ПКМ безавтоклавными методами формования.....	82
4.3.1 Изготовление ПКМ на основе связующего ТЭИС-53 методом вакуумного формования	82
4.3.2 Изготовление ПКМ на основе связующего ТЭИС-53 методом дифференциального вакуумного формования.....	86
4.3.3 Изготовление ПКМ на основе связующего ТЭИС-53 пропиткой под давлением	90
4.4 Сравнение свойств полученных по различным технологиям формования ПКМ.....	97
Выводы к главе 4.....	102
ГЛАВА 5 ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ.....	103
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	109
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	111
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	112

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

В настоящее время одним из основных индикаторов промышленного прогресса является увеличение доли применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) в различных отраслях промышленности, но особенно следует отметить влияние на развитие направления ПКМ авиационно-космической отрасли, где доля их применения стремительно растёт. Это обусловлено такими свойствами ПКМ, как низкая плотность, высокая удельная прочность, жёсткость, коррозионная стойкость, длительным ресурсом работоспособности, технологичностью применения и др. В настоящее время в производстве высококачественных (с пористостью $\leq 1\%$) ПКМ наибольшее распространение получили эпоксидные связующие. Их отличает сравнительно низкая стоимость исходного сырья, такие технологические свойства, как низкая вязкость, невысокая температура отверждения, высокая адгезия к волокнистым наполнителям. ПКМ на основе эпоксидных связующих обладают достаточно высокими показателями механической прочности, но недостаточной теплостойкостью. Температура стеклования эпоксидных связующих, как правило, не превышает 180 °С.

Для бисмалеимидных (БМИ) смол свойственна более высокая теплостойкость. Температура эксплуатации материалов на основе бисмалеимидных связующих варьируется в диапазоне 200-250 °С. Создание связующих на основе комбинирования эпоксидных и бисмалеимидных смол видится перспективным за счет сочетания тепло- и термостойкости бисмалеимидных материалов с технологичностью эпоксидных. При этом выпускаемый ассортимент смол позволяет подобрать разработать состав связующего, обладающего требуемыми свойствами.

С расширением области применения ПКМ увеличиваются требования не только к их физико-механическим характеристикам, но и возможностям переработки материалов с помощью современных энергосберегающих и экологически безопасных методов.

С целью уменьшения трудоемкости процесса формования и снижения стоимости конечного изделия, производители ПКМ зачатую рассматривают возможность ухода от традиционного автоклавного формования в сторону альтернативных технологий. Использование безавтоклавных технологий формования позволяет не ограничивать габариты изготавливаемых изделий габариты размерами автоклава. На сегодняшний день выпускается линейка связующих, разработанных для конкретных безавтоклавных технологий формования. Создание связующего, позволяющего изготавливать высококачественные (низкопористые) ПКМ по различным безавтоклавным методам формования является актуальной и перспективной задачей.

Особую роль в производстве высококачественных конструкций из полимерных композитов играет формующая оснастка. К основным требованиям современной оснастки в технологиях переработки композитов является простота ее изготовления, низкая материалоемкость, обеспечение равномерного температурного поля между формообразующей поверхностью оснастки и пакетом-заготовкой детали, высокая точность размеров оснастки и формуемой детали, повышенная жесткость и прочность оснастки на всех этапах технологического цикла формования деталей, в процессе транспортировки и монтажа. Для изготовления монолитной оснастки используют металлические сплавы, а для каркасной - легкие металлические сплавы и полимерные композиты. Для металлической оснастки характерна длительная эксплуатационная надежность. Однако, ее существенным недостатком является большая разница в температурных коэффициентах линейного расширения материалов оснастки и формуемых композитных деталей, что приводит к появлению остаточных напряжений и деформаций, влияющих на размеро- и формостабильность получаемого изделия. Перспективным направлением в технологии переработки композитов является создание оснастки из волокнистых полимерных композитов, имеющих термомеханические характеристики одного порядка с материалами формуемых деталей, что позволит повысить их точность размеров и геометрических форм.

Целью настоящей работы является разработка теплостойкого эпоксибисмалеимидного связующего с повышенной трещиностойкостью для изготовления полимерных композиционных материалов по безавтоклавным технологиям формования.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

1. Разработать теплостойкое расплавное эпоксибисмалеимидное связующее с повышенной трещиностойкостью и требуемым сочетанием технологических свойств.

2. Комплексно исследовать физико-механические свойства разработанного связующего.

3. Исследовать деформационные и фильтрационные свойства стекловолокнутой структуры и препрега на основе ткани Т-10-14 и разработанного эпоксибисмалеимидного связующего для выбора технологических параметров пропитки и уплотнения в процессе безавтоклавного формования стеклокомпозитов.

4. Разработать режимы безавтоклавного формования ПКМ на основе разработанного связующего и стеклянной конструкционной ткани в качестве наполнителя.

5. Исследовать свойства стеклопластиков на основе разработанного эпоксибисмалеимидного связующего.

6. Экспериментально оценить применение разработанного материала в формующей оснастке.

Научная новизна работы:

1. Разработано термореактивное эпоксибисмалеимидное связующее марки ТЭИС-53 для высокотемпературных полимерных композитов и определен его рациональный состав, включающий в себя: эпоксидные смолы ЭХД (3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан) и ЭПАФ (N,N'-диглицидил-4-глицидилоксианилин, триглицидиловый эфир парааминофенола), диаминодифенилсульфон в качестве отвердителя и N,N'-гексаметиленбисмалеимид, позволяющий обеспечить

теплостойкость до 200 °С и трещиностойкость до 2,2 МПа·м^{1/2}. Состав связующего защищен патентом на изобретение № 2587169 «Состав эпоксибисмалеимидной смолы и способ ее получения». Проведены исследования технологических свойств разработанного связующего для отработки режимов изготовления на его основе ПКМ по трем безавтоклавным технологиям: вакуумного формования, дифференциального вакуумного формования и пропитки под давлением.

2. Показано, что в рассматриваемой системе не происходит химическое взаимодействие между эпоксидными и бисмалеимидным олигомерами как в исходном, так и в отвержденном состояниях. В структуре полимерной матрицы происходит образование системы взаимопроникающих сеток.

3. Изучены процессы смачивания поверхности стеклянных волокон разработанным связующим, уплотнения пакетов из стеклянной конструкционной ткани Т-10-14 сатинового плетения в режимах температурной пропитки эпоксибисмалеимидным связующим ТЭИС-53, позволившие установить показатели формования, обеспечивающие получение высококачественных ПКМ, а также температурно-временные режимы его отверждения.

Практическая значимость работы:

- разработано теплостойкое расплавленное эпоксибисмалеимидное связующее с рабочей температурой до 200 °С и требуемым сочетанием механических и диэлектрических свойств. Разработан комплект технологической документации на связующее;

- изготовлены ПКМ на основе разработанного связующего и стекловолоконного тканого наполнителя по безавтоклавным технологиям формования. На каждую технологию разработаны технологические инструкции;

- разработаны режимы безавтоклавного формования ПКМ на основе эпоксибисмалеимидного связующего: вакуумное формование, дифференциальное вакуумное формование, пропитка под давлением разработанным связующим сухого многослойного тканого пакета-заготовки, которые после отверждения матрицы обеспечивают получение материалов с пористостью не выше 0,5 % об;

- изучены структура и физико-механические свойства эпоксибисмалеимидных стеклокомпозитов, экспериментально апробировано их применение в качестве конструкционного материала оснастки при формовании изделия конструкции радиопрозрачного укрытия мобильной радиолокационной станции. На изготовленную оснастку получен патент № 2720312 «Способ изготовления композитной формообразующей оснастки для формования изделий из полимерных композиционных материалов».

Положения, выносимые на защиту:

1. Состав, технологические свойства эпоксибисмалеимидного расплавного связующего, экспериментальное подтверждение образования гомогенной структуры взаимопроникающих сеток после его отверждения.
2. Комплекс физико-механических свойств разработанного связующего.
3. Результаты экспериментальных исследований, устанавливающих зависимость теплостойкости связующего от его компонентного состава.
4. Методы безавтоклавного формования ПКМ на основе разработанного связующего и стеклянной конструкционной ткани в качестве наполнителя.
5. Результаты исследования физико-механических свойств изготовленных на основе разработанного связующего стеклопластиков.
6. Технология изготовления композитной формующей оснастки на основе разработанных композиционных материалов.

Апробация работы

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

- 21-ая Международной конференции «Авиация и космонавтика» (МАИ 21-25 ноября 2022 г.);
- Международная научно-техническая конференция «Современные направления и перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении 2021» (ICMTMTE) (Севастополь, 2021 г.);

- III Всероссийская научно-техническая конференция «Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения» (Москва, 2018 г);
- Второй междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы», (Сочи, 2016 г);
- XXI Международная научно-техническая конференция «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов», (Обнинск, 2016 г);
- Научно-техническая конференция «Полимерные конструкционные материалы и производственные технологии нового поколения» (Москва, 2016 г);
- 7-я Московская Международная конференция «Теория и практика технологии производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТПКММ)» (Москва, 2015 г);
- 13-я Международная конференция «Авиация и космонавтика» (Москва, 2104 г);
- 33-я Международная конференция «Композиционные материалы в промышленности» (Ялта, 2013 г).

Публикации: по теме диссертации опубликовано 7 работ, в том числе 4 статьи в отечественных изданиях, отвечающих требованиям ВАК и 2 патента РФ, отражающие основное содержание работы.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением аттестованного оборудования и современных стандартизованных методик испытаний физико-механических, электрических и технологических характеристик материалов и значительным объемом проведенных исследований.

Структура и объём работы

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, объектов и методов исследования, результатов экспериментов и их обсуждения, выводов по диссертации, списка использованной литературы из 64 наименований, содержит 61 рисунок и 26 таблиц. Работа изложена на 118 страницах машинописного текста.

ГЛАВА 1

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СЛОИСТЫЕ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1 Полимерные связующие для высококачественных ПКМ

Создание новых ПКМ и технологий их изготовления - важное и стремительно развивающееся направление материаловедения. Лидирующие позиции в настоящее время принадлежат США, Китаю и странам Евросоюза (всем вместе – 69 %). Доля нашей страны пока меньше одного процента, в связи с чем разрабатываются программы для роста отрасли. При этом доля авиастроения занимает далеко не последнее место. Если вначале ПКМ использовались лишь для ненагруженных конструкций, то к настоящему времени их успешно применяют и в деталях конструкционного назначения, а суммарный вес полимерных материалов в планере может достигать 50 %. Замена в пассажирском авиалайнере массой 160 тонн 20 % металлических деталей на полимерные в конструкции позволяет уменьшить его массу приблизительно на 17 %.

ПКМ - материалы, состоящие из двух или более компонентов, при этом количество компонентов сопоставимо, а сочетание дает синергический эффект. Один из компонентов в обычно представляет собой непрерывную фазу (матрицу), а второй - армирующий наполнитель.

В качестве армирующего элемента могут выступать стеклянные, углеродные, борные, базальтовые и др. волокна. При этом в качестве конструкционных ПКМ обычно используют материалы с непрерывными волокнами.

Лимитирующим звеном в создании тепло- и термостойких ПКМ является полимерная матрица. Матрица обеспечивает монолитность материала, обеспечивает равномерное распределение нагрузки на наполнитель, фиксирует форму изделия, определяет выбор технологии изготовления материала. Такие

свойства материала, как тепло- и термостойкость, трещиностойкость, также в большей степени зависят от свойств матрицы.

Традиционно связующие для ПКМ разделяют на два класса: термореактивные и термопластичные.

Сравнение свойств термореактивных и термопластичных смол приведено в таблице 1 [1]. Свойства различных типов термореактивных смол приведены в таблице 2 [1].

Таблица 1 – Сравнительные свойства термореактивных и термопластичных смол [1]

Наименование показателя	Тип смол	
	Термореактивные	Термопластичные
Модуль Юнга, ГПа	от 1,3 до 6,0	от 1,0 до 4,8
Прочность при растяжении, МПа	от 20 до 180	от 40 до 190
Вязкость разрушения, K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	0,5-1,0	1,5-6,0
G_{IC} , кДж/м ²	0,02-0,2	0,7-6,5
Максимальная температура эксплуатации, °С	50-450	25-230

Преимуществом термореактивных связующих является высокая прочность и теплостойкость. В свою очередь, термопласты отличаются высокими значениями ударной вязкости и трещиностойкости (таблица 1).

Около 90 % производимых ПКМ изготавливаются на основе относительно дешевых полиэфирных и эпоксидных связующих.

Полиэфиры - материалы, основным элементарным звеном которых являются кислородсодержащие простые или сложные эфирные группы [2]. Как правило, изготовленные на их основе материалы обладают хорошими электроизоляционными свойствами, высокими прочностными характеристиками, стойки к действию воды и агрессивных сред, однако, температура их эксплуатации ограничена приблизительно 100 °С.

Таблица 2 – Типичные свойства термореактивных смол

Наименование показателя	Значение показателя для различных типов смол			
	Эпоксидные смолы	Полиэфирные смолы	Фенольные смолы	Полиимидные смолы
Плотность, т/м ³	1,1-1,4	1,1-1,5	1,3	1,2-1,9
Модуль Юнга, ГПа	от 2,1 до 6,0	от 1,3 до 4,5	4,4	от 3,0 до 3,1
Прочность при растяжении, МПа	35-90	45-85	50-60	80-190
Вязкость разрушения, K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	0,6-1,0	0,5	-	-
G_{IC} , кДж/м ²	0,2	-	-	0,30-0,39
КТР, 10 ⁻⁶ К ⁻¹	55-110	100-200	45-110	14-90
Температура стеклования, °С	120-190	не более 150	не более 200	от 250 до 390

Полиэфирные связующие имеют низкую адгезию к армирующим наполнителям и невысокое (для некоторых смол менее 1 %) относительное удлинение. С целью устранения этих недостатков применяется модификация полиэфирных связующих, зачастую приводящая к снижению их теплостойкости.

В низкую ценовую категорию попадают также фенолоформальдегидные связующие (рисунок 1). При относительно невысокой рабочей температуры (160 °С) фенольные смолы имеют существенный коксовый остаток (50-60) %, что объясняет их использование в изделиях, для которых важна устойчивость к абляции. Основным недостатком фенольных смол, как и полиэфирных, является конденсационный механизм отверждения, приводящий к повышенной усадке и пористости композитов и ограничивающий их применение для высококачественных ПКМ.

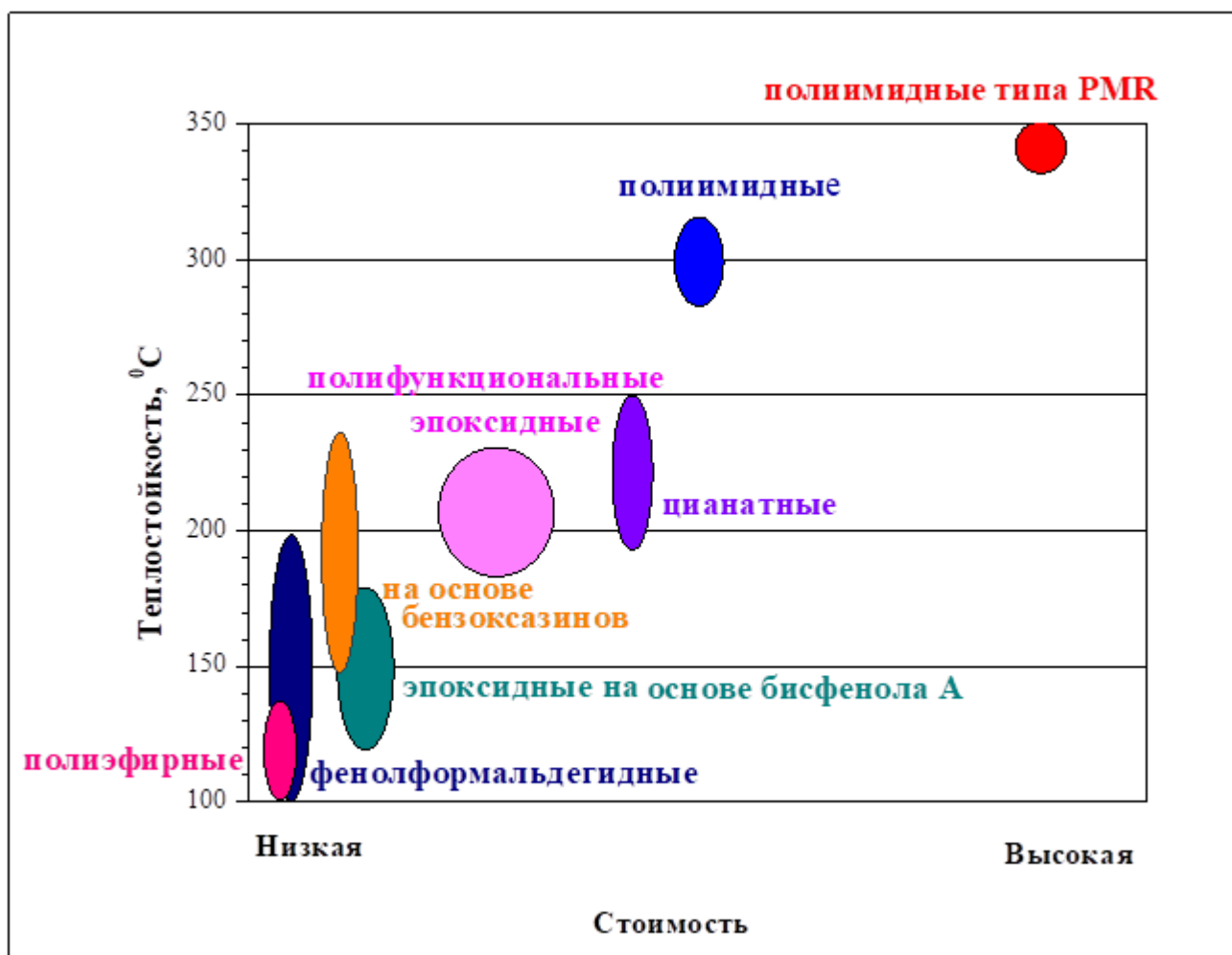


Рисунок 1 – Сравнение теплостойкости и стоимости типов термореактивных смол

С целью преодоления этих недостатков в последнее время начал развиваться новый класс фенольных смол – полибензоксазины. Эти полимеры сочетают высокую термо- и огнестойкость, присущие фенолформальдегидным смолам, с хорошими механическими показателями и широкими возможностями варьирования структуры, характерными для эпоксидных смол, имея при этом невысокую стоимость.

Бензоксазины – продукты взаимодействия фенола с альдегидами и ароматическими аминами. Хотя химия бензоксазинов известна еще с 1940-х годов, применение они получили относительно недавно.

Полибензоксазины отверждаются без выделения летучих и обладают отличной размеростабильностью, что не свойственно традиционным фенолформальдегидным смолам. Температура стеклования этих связующих в зависимости от строения смол составляет 140-260 °C. Однако наряду с

достоинствами им присущи и некоторые недостатки:

- при комнатной температуре – это твердые смолы, т.е. их необходимо наносить из раствора или расплава;
- катализаторов и отвердителей для отверждения при низких температурах на сегодняшний день нет, бензоксазины необходимо отверждать при температуре не ниже 180 °С;
- эти материалы обладают невысокой вязкостью разрушения.

Циановые эфиры образуются при конденсации бисфенолов с галогенопроизводными синильной кислоты и представляют собой вязкие жидкости или твердые вещества с температурой плавления более 100 °С. В отвержденном состоянии их отличает низкое влагопоглощение, устойчивость к растрескиванию и высокие диэлектрические свойства. Область применения циановых связующих также ограничена их высокой стоимостью.

Для создания связующих с термостойкостью выше 150 °С чаще используют полифункциональные эпоксидные смолы. Это могут быть смолы на основе новолаков, аминифенолов, диаминодифенилметана, трисфенола. Широкий ассортимент смол позволяет при разработке связующих варьировать технологические и эксплуатационные свойства в требуемом диапазоне.

На сегодняшний день объем выпуска эпоксидных смол в мире вплотную приблизился к 2 млн тонн в год. Вопреки мировой тенденции большинство крупных российских производителей прекратили производство этой продукции. Причем процесс снижения объемов выпуска эпоксидных смол в РФ происходит на фоне непрерывного роста спроса. В 2013 году в России было произведено 41,5 тыс. т. эпоксидных смол, а импорт эпоксидных смол составляет почти 90 %. Ассортимент эпоксидных смол, выпускаемых в разных странах, близок к 300 наименованиям, а отвердителей – к 600 соединениям различного строения [3].

Эпоксидные смолы имеют ряд преимуществ:

- высокую адгезию ко многим наполнителям;
- механизм отверждения без летучих веществ и воды выделения отсутствию выделения воды;

- низкую усадку;
- химической стойкостью;
- высокими электроизоляционными свойствами;
- разнообразию доступных эпоксидных смол и отвердителей, позволяющим варьировать свойства разрабатываемых материалов и получить материалы с требуемым сочетанием свойств.

Часто используемым отвердителем для высококачественных эпоксидных связующих является диаминодифенилсульфон (ДДС), позволяющий добиться высокой теплостойкости, обладающий, однако, большой абсорбцией.

Для изготовления ПКМ на рабочую температуру ≥ 200 °С используют полиимидные материалы [4], среди которых предпочтение отдается бисмалеимидам. Общая формула бисмалеимидных смол представлена на рисунке 2.

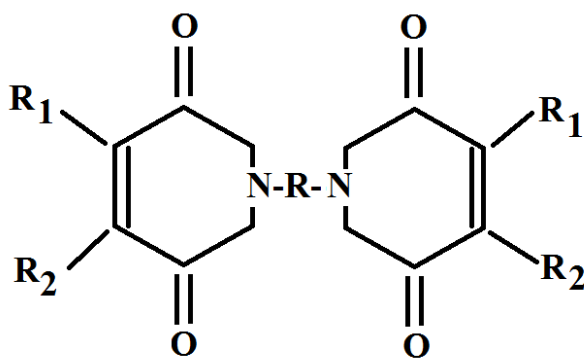


Рисунок 2 – Общий вид БМИ-смол

По технологичности они близки к эпоксидным связующим, хотя их переработка требует более высокой по сравнению с эпоксидными связующими температуры отверждения. Теплостойкость бисмалеимидных связующих составляет 250-300 °С, полиимидных (СП-97, АПИ-3, PMR15, LaRC160) достигает 350-390 °С. Плюсом бисмалеимидных связующих в отличие от полиимидов является отверждение без выделения летучих. При довольно высокой теплостойкости бисмалеимиды обладают и высокими прочностными характеристиками, в том числе и во влажных средах. Однако, при высоком модуле упругости БМИ-смолы имеют низкую прочность и деформируемость, их

основным недостатком является повышенная хрупкость.

Бисмалеимиды способны к гомополимеризации. Температура стеклования ароматических БМИ-смол как правило выше, чем у алифатических [5].

1.2 Модификация эпоксидных связующих для полимерных композитов

Для целенаправленного регулирования свойств эпоксидных связующих применяются различные способы их модификаций: введение эластификаторов, модификация другими типами смол и др.

При введении в эпоксидные связующие эластификаторов, предпочтения отдают гибкоцепным олигомерам и полимерам, способным при отверждении образовывать сетчатый блок-сополимер с эпоксидным олигомером. При этом в связующем образуется две фазы: стеклообразная фаза отвержденного эпоксидного полимера, эластичная или пластичная дисперсная фаза, образованная эластификатором. Именно благодаря второй фазе меняется характер разрушения материала, возрастает трещиностойкость и вязкость разрушения [1].

Такая двухфазная структура достигается лишь при определенной молекулярной массе эластификатора (3000-5000) и достижении разности параметров растворимости эпоксидного олигомера и эластификатора $(30-35 \text{ кДж/м}^3)^{1/2}$. При невыполнении этих условий в системе возможно проявление пластифицирующего эффекта: падение температуры стеклования и модуля упругости [1].

В качестве эластификаторов наибольшее применение находят термопластичные полимеры и каучуки [6, 7, 8, 9]. При этом стоит учитывать возможное влияние модификаторов на другие свойства композиций. Так, введение каучука может приводить к снижению теплостойкости.

Модификация эпоксидных связующих введением смол других типов – довольно часто применяемая технология для корректировки свойств конечного композита в требуемом направлении.

Так, модификация эпоксидного связующего циклоалифатическими эпоксиимидами используется для создания связующего с контролируемой вязкостью [10]. Стоит отметить, что, хотя приведенные в работе [10] составы и позволяют получить технологичные для препреговой и пленочной технологий изготовления ПКМ связующие, температура их стеклования не превышает 160 °С.

Сочетание в составе связующего эпоксидных и бисмалеимидных олигомеров позволяет за счет бисмалеимидной составляющей повысить теплостойкость композиции, а за счет эпоксидной – сохранить технологичность.

Для уменьшения хрупкости и увеличения трещиностойкости бисмалеимидных связующих их зачастую модифицируют термопластичными связующими (полиамиды, некоторые полиимиды, полифениленоксиды, полиолефины, полиалкилентерафталаты и др.). Однако, увеличивая трещиностойкость композиции с одной стороны, они в то же время существенно снижают теплостойкость материала. При разработке эпоксибисмалеимидного материала следует стремиться к балансу между прочностными свойствами и теплостойкостью [11].

Совмещение бисмалеимидных смол с эпоксидными позволяет увеличить трещиностойкость материала без применения термопластичных добавок за счет возникновения в системе так называемых взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС).

В литературе приводятся примеры эпоксибисмалеимидных систем: так, в работе [12] рассмотрен процесс образования взаимопроникающих сеток в эпоксибисмалеимидной композиции, в которой в качестве эпоксидной составляющей применялся диглицидиловый эфир бисфенола А. В работе [13] описываются свойства эпоксибисмалеимидного связующего, в котором в качестве эпоксидной основы используется тетраглицидилдиаминодифенилметан и диаминодифенилметаном в качестве отвердителя, а в качестве бисмалеимидной составляющей взят дифенилметанбисмалеимид (Compimide 796).

ВПС представляют собой систему, состоящую из двух или более трехмерных сетчатых полимеров, в которой отдельные сетки не связаны друг с другом

химически, но неразделимы из-за механического переплетения цепей, определяемого условиями их синтеза. Образование ВПС позволяет варьировать свойства сетчатых полимеров в нужном направлении [1].

Первые работы, посвященные синтезу ВПС в полимерах, появились за рубежом еще в 1960 г. В нашей стране в 1979 г. в работе [14] подробно описывали методы получения и свойства ВПС.

Существуют две классификации ВПС: по способу получения и по морфологии.

По морфологическим особенностям ВПС можно условно разделить на идеальные, частично взаимопроникающие и сетки с четким фазовым расслоением.

По способу получения ВПС делят на две основные группы: полученные последовательным или одновременным отверждением входящих компонентов [15-17]. При последовательном способе сначала формируется матрица из одного полимера, которая затем подвергается набуханию во втором полимере с образованием второй сетки другой химической природы. При этом между цепями двух полимеров существует только механическое взаимодействие и полностью отсутствует химическое.

В работах [18, 19] приведены исследования по формированию ВПС в эпоксибисмалеимидных композициях, где в эпоксидная составляющая представлена тетраглицидиловым эфиром диаминодифенилметана с диаминодифенилсульфоном в качестве отвердителя, а бисмалеимидная составляющая – дифенилметанбисмалеимидом.

При одновременном способе - две полимерные сетки формируются одновременно в ходе независимых химических реакций.

Учитывая огромное количество возможных исходных компонентов, а также возможность получения ВПС по различным способам и с различной степенью проникновения, существует возможность разрабатывать материалы с различными свойствами, варьируемыми в требуемых направлениях.

1.3 Межслоевая трещиностойкость слоистых ПКМ

Теплостойким связующим свойственна низкая трещиностойкость и повышенная хрупкость.

Трещиностойкость – способность материала оказывать сопротивление росту трещин, возникающих под действием внешних сил [20].

Традиционно выделяют следующие типы повреждений ПКМ: сквозные трещины и расслоения по границе раздела элементов конструкции; трансверсальные и продольные внутри- и межслоевые трещины и расслоения; разрывы, отрывы и извлечение из матрицы отдельных волокон. Наиболее частыми причинами возникновения трещины в ПКМ являются расслоения, не качественная пропитка, трещины, инородные включения, пористость, низкая степень отверждения связующего при формовании, нарушения ориентации волокон, складки, поверхностные складки армирующего слоя и царапины, в зоне которых отмечается пониженная прочность материала.

Дефекты в ПКМ могут быть образованы как во время изготовления материала, так и во время его эксплуатации. Усталостные разрушения приводят к потере таких свойств материала, как прочность при сжатии, сдвиге и изгибе при статической и динамической нагрузке.

В линейной упругой механике разрушения (ЛУМР) выделяют три типа нагружения, вызывающие ее инициирование и рост трещины (рисунок 3).

Вид (мода) нагружения I («растяжение») играет основную роль при межслоевом росте трещины в армированных слоистых ПКМ [1].

Вид (мода) нагружения II иллюстрирует трещиностойкость материала под воздействием сдвига в плоскости, а вид (мода) нагружения III – имитирует срезовую нагрузку [1].

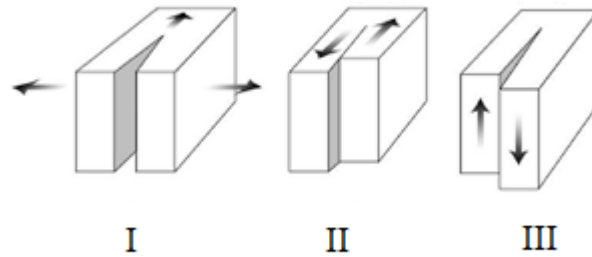


Рисунок 3 – Схемы нагружения: I – растяжение (раскрытие); II – сдвиг в плоскости; III – срез [1]

В механике разрушений основной характеристикой материала является энергия G_C , которую необходимо затратить на создание новой поверхности в процессе распространения трещины. Часто рассматривают не непосредственную энергию (вязкость) разрушения, а связанный с ней параметр K_C – критический коэффициент интенсивности напряжений [1] – тот коэффициент интенсивности напряжений, при достижении которого в материале начинается катастрофическое распространение трещины [21-22].

Величины G_C и K_C взаимно связаны. Для изотропного материала в условиях плоского напряжения выполняется соотношение

$$K_C^2 = EG_C, (1)$$

где E – модуль Юнга.

Для плоской деформации данное соотношение имеет вид:

$$K_C^2 = (EG_C)/(1-\mu^2), (2)$$

где μ – коэффициент Пуассона.

Разница между уравнениями 1 и 2 незначительна, т.к. значения μ обычно лежат в диапазоне 0,2-0,35, и, следовательно, величина μ^2 не превышает 0,1.

При описании трещиностойкости ПКМ наиболее часто приводят значения величин K_{IC} и G_{IC} . Значительно реже употребляются величины K_{IIIC} , K_{IIIC} , G_{IIIC} , G_{IIIC} . Нижний индекс характеризует тип нагружения трещины (рисунок 7 б). Геометрия конструкции и дефекта может затруднять оценку трещиностойкости и прогнозирование роста трещин.

Экспериментальные значения G_{IC} для различных типов материалов приведена на рисунке 4 [22].

Эпоксидные и полиимидные материалы не отличаются высокой трещиностойкостью. Вязкость разрушения для термореактивных полимеров составляет 200-600 Дж/м². Повышение трещиностойкости при необходимости можно добиться введением эластификаторов. Однако такого рода модификации зачастую приводят к снижению термостойкости связующих.



Рисунок 4 – Сравнение значений G_{IC} различных материалов [22]

Модификация эпоксидных смол термореактивными полиимидами в перспективе может не только повысить термостойкость эпоксидной композиции и улучшить технологичность полиимидной, но, посредством возникновения в системе взаимопроникающих сеток, повысить трещиностойкость материала.

1.4 Технологии безавтоклавного формования ПКМ

Традиционно для изготовления высококачественных композиционных материалов используют автоклавное формование. Стоимость автоклава зависит от его размеров и соизмерима со стоимостью его монтажа [23].

Расширение областей применения ПКМ требует совершенствования и удешевления технологий их изготовления и переработки. Стремление производителей к достижению этих целей смещает вектор интереса в сторону безавтоклавных технологий.

На сегодняшний день существует множество технологий неавтоклавного формования, которые зачастую отличаются лишь названиями (таблица 3).

Видится возможным выделить два условные класса технологий: требующие предварительного изготовления препрега и «прямые» методы, для которых изготовление препрега не требуется.

Первый шаг в развитии безавтоклавных технологий - это существенное снижение внешнего давления, позволяющее отказаться от массивного автоклава, главной функцией которого является создание избыточного давления прессования на слои препрега [24]. Поэтому простейший способ замены автоклавной технологии - вакуумное формование. В обоих случаях технологические операции изготовления ПКМ идентичны, вакуумное формование, как и автоклавное, предполагает предварительное изготовления препрега и его формование в вакуумном мешке.

Таблица 3 – Безавтоклавные виды формования [24]

Обозначение	Тип формования (англ.)	Сущность метода
CIM	Compression injection molding	Компрессионное формование с литьем под давлением
LTVB	Low temperature bag molding	Вакуумный мешок при комнатной температуре
RIM	Reaction injection molding	Литье реактопластов под давлением
SCRIM	Structural reaction injection molding	
RRIM	Reinforced reaction injection molding	Литье армированных реактопластов под давлением
RTM	Resin transfer molding	Пропитка под давлением
LRTM	Light-RTM	Инжекция под малым давлением и вакуумом
RIFT	Resin infusion under flexible tooling	
DRDF	Double RIFT diaphragm forming	RTM с диафрагменным формованием
SCRIMP	Seemann composite resin infusion molding process	RTM под вакуумом, метод Симанна
SMRIM	Sequential multi port resin injection injection system	RTM с последовательной подачей в литники
SPRINT	SP resins infusion technology	Вакуумная инфузия пленочным связующим
RFI	Resin film infusion	
TERTM	Thermal expansion resin transfer molding	RTM с термопрессованием
VARI	Vacuum assisted resin injection	Инжекция посредством вакуума
VARTM	Vacuum assisted resin transfer molding	RTM под вакуумом
VIMP	Vacuum infusion molding process	Вакуумная инфузия
VIP	Vacuum infusion processing	
DMC	Thermoset dough molding compound	Варианты горячего прессования
BMC	Thermoset bulk molding compound	
SMC	Thermoset sheet molding compound	

Схема пакета для автоклавного и вакуумного формования идентичны. Требуемое количество слоев препрега выкладываются на формообразующую оснастку. При необходимости применяются такие вспомогательные материалы, как жертвенная или фильтровальная ткань, перфорированная и пленка и др. На образец помещается цулага, сборка оборачивается дренажным материалом и помещается в вакуумный мешок. Отдельным подтипом вакуумного формования

является формование ПКМ методом намотки [25].

Отличие состоит в величине давления формования, которое при вакуумном формовании снижается до 1 атм, тем самым позволяя заменить дорогостоящее автоклавное оборудование обычными печами. Ряд компаний (таблица 4) производит препреги для безавтоклавного вакуумного формования.

Исследования возможности снижения пористости при изготовлении композитов по этому методу приведены в работах [26, 27]. В них отмечается, что ключевым моментом получения низкопористых ПКМ при вакуумном формовании является изготовление препрегов, которые являются не полностью, а частично пропитанными, в результате чего образуется пористая среда и, соответственно каналы для удаления воздуха, захватываемого при выкладке. В процессе формования материала на определенном этапе связующее приобретает низкую вязкость, которая обеспечивает его равномерное распределение по объему пакета и окончательную пропитку наполнителя [28]. Необходимо отметить, что этот подход предлагается специалистами компании Boeing для расплавных связующих даже автоклавного формования [4, рисунок 5]. Хорошим они также считают препрег с полностью пропитанным наполнителем, если его поверхность сохраняет текстуру волокон (иногда используют термин «структура вельвета»), тем самым обеспечивая пути удаления захваченного воздуха (рисунок 10, [29]).

Таблица 4 – Марки препрегов для безавтоклавного формования [23]

Производитель	Марка	Тип смолы	Особенности применения
Cytec	MTM44-1	Эпоксидная	Используется для изготовления ненагруженных деталей и конструкций
	MTM45-1	Эпоксидная	Обладает низкой температурой формования, высокой прочностью при сжатии
	MTM45-1FR	Эпоксидная	Оптимизированный вариант MTM-45-1, замедляет распространение пламени при горении
	MTM47-1	Эпоксидная	Оптимизированный вариант MTM-45-1 для влажных систем (до 130 °C)
	Cycom 5320	Эпоксидная	Предназначена для применения в нагруженных конструкциях
	Cycom 5320-1	Эпоксидная	Оптимизированный вариант Cycom 5320 с увеличенным сроком хранения
Gurit	Sprint ST94	Эпоксидная	Семипрег для деталей, требующих сопротивления удару и образованию микротрещин
Hexcel	Hexply M56	Эпоксидная	Эпоксидная, применяется в вертолетостроении
Toray	2510	Эпоксидная	Используется в нагруженных конструкциях гражданских самолетов
Tancate	BT250E	Эпоксидная	Используется в самолетах и беспилотных летательных аппаратах
	TC250	Эпоксидная	Второе поколение смол с увеличенной прочностью и температурой эксплуатации ≤ 120 °C
	TC275	Эпоксидная	Третье поколение смол с большой влагостойкостью и температурой эксплуатации ≤ 120 °C
	TC350-1	Эпоксидная	Третье поколение смол с увеличенным сроком хранения, повышенной прочностью и температурой эксплуатации ≤ 177 °C
	TC420	Цианатное	Рабочая температура – до 315 °C
	TC800BMI+	БМИ	Высокотемпературный препрег
Henkel		Бензоксазин	Препрег на основе эпоксидированной бензоксазиновой смолы

выдержку необходимо выбирать таким образом, чтобы избежать излишнего оттока связующего (что может привести в том числе и к увеличению пористости).

Вторая выдержка соответствует полимеризационной части режима отверждения и составляет 4-6 ч.

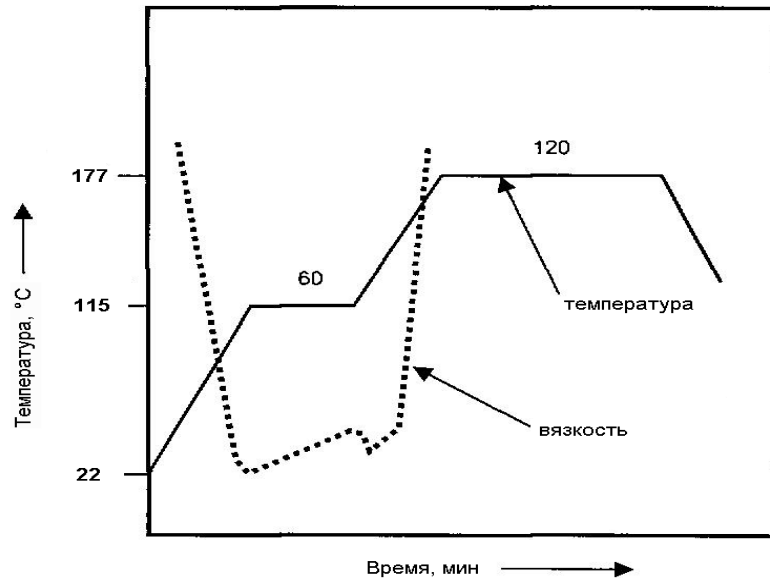


Рисунок 6 - Типичный температурный режим отверждения ПКМ на основе эпоксидных смол

Во время вакуумного формования под действием атмосферного давления вакуумный пакет плотно прилегает к образцу, обеспечивая его подпрессовку. В то же время плотное прилегание пакета препятствует выходу летучих, что может привести к росту пористости в изготавливаемом ПКМ.

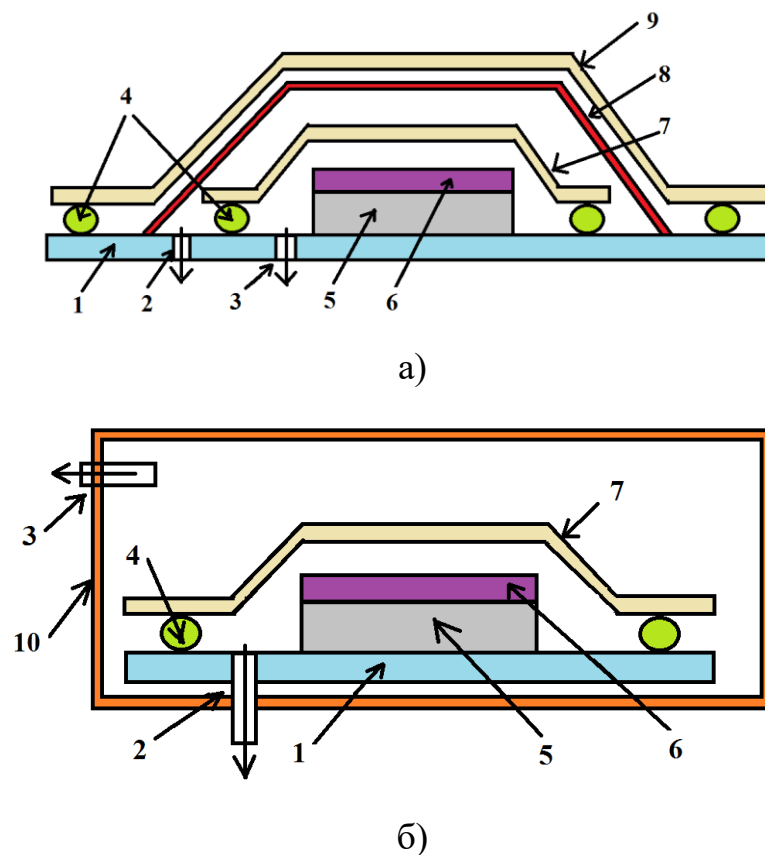
Усовершенствованной технологией вакуумного формования является формование в двойном вакуумном пакете (Double Vacuum Bag (DVB) / Double Vacuum Debulking (DVD)). Его можно назвать дифференциальным вакуумным формованием, так как он позволяет управлять давлением, подаваемым на заготовку на первом этапе формования. Метод разработан в 80-90-х гг. прошлого века для ремонта изделий из ПКМ на основе растворных связующих. На сегодняшний день метод получил применение в изготовлении низкопористых ПКМ [35-40].

Технологическая схема дифференциального вакуумного формования представлена на рисунке 7.

Собранный пакет из препрега для вакуумного формования (далее

внутренний) помещается во второй вакуумный пакет (далее внешний). В качестве второго вакуумного пакета может использоваться вакуумный шкаф. Помещенная между пакетами жесткая перфорированная мембрана опирается на оснастку и не касается образца. Благодаря ее установке на происходит прилегание одного вакуумного пакета к другому. Подключение вакуумных насосов проводят таким образом, чтобы создаваемые в обоих пакетах значения вакуума не зависели друг от друга.

Условия формования определяются установленными значениями вакуума во внешнем и внутреннем вакуумных пакетах.



- | | |
|-------------------------------|--------------------------------|
| 1 - оснастка | 6 - цулага |
| 2 - внутренний вакуумный порт | 7 - внутренний вакуумный пакет |
| 3 - внешний вакуумный порт | 8 - перфорированная мембрана |
| 4 - герметизирующий жгут | 9 - внешний вакуумный пакет |
| 5 - заготовка | 10 - вакуумный шкаф |

Рисунок 7– Схемы дифференциального вакуумного формования:

а – традиционная, б - с вакуумным шкафом в качестве внешнего пакета

При изготовлении ПКМ по технологии дифференциального вакуумного формования возможны следующие варианты приложения вакуума (рисунок 8):

- ($|P_{\text{внешн.}}| > |P_{\text{внутр.}}|$);
- ($|P_{\text{внешн.}}| = |P_{\text{внутр.}}|$);
- ($|P_{\text{внешн.}}| < |P_{\text{внутр.}}|$).

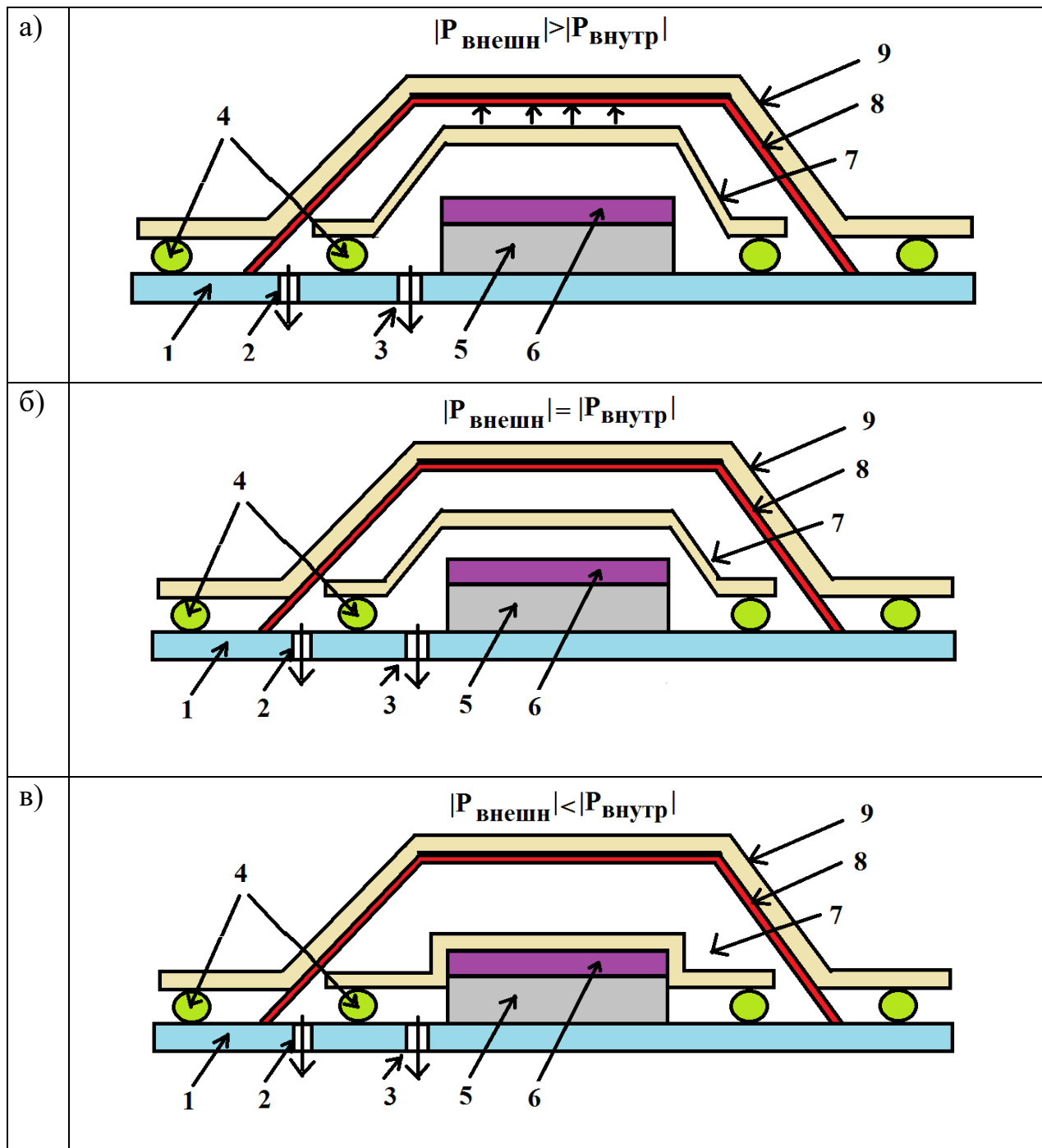
В первом случае внешний вакуумный пакет прилегает к разделяющей мембране. Внутренний пакет не прилегает к образцу. С одной стороны, это помогает выйти летучим [28], но с другой – отсутствует подпрессовка образца. Этот вариант приложения вакуума целесообразен на первом этапе формования ПКМ на основе расплавных связующих.

Второй случай можно считать предельным вариантом первого: значения создаваемого в обоих пакетах вакуума равны. Внешний вакуумный пакет благодаря атмосферному давлению прилегает к разделительной мембране. Внутренний пакет находится в свободном состоянии, не создает давления на образец.

В третьем рассматриваемом случае внешний вакуумный пакет также прилегает к разделительной мембране. Однако, внутренний пакет прилегает к образцу, обеспечивая его подпрессовку. Дифференциальное вакуумное формование позволяет:

- образовать высокое разряжение в пакете при небольшом давлении самого пакета на образец
- регулировать разрежение в пакете;
- контролировать давление вакуумного пакета на образец.

Дополнительным преимуществом технологии дифференциального вакуумного формования является тот факт, что она не требует больших капитальных затрат на оборудование. Она также может быть рекомендована для неавтоклавных методов изготовления композиционных материалов на основе связующих, обладающих низкой вязкостью, так как повышенная текучесть способствует образованию пор [41, 42].



- | | |
|-------------------------------|--------------------------------|
| 1 - оснастка | 6 - цулага |
| 2 - внутренний вакуумный порт | 7 - внутренний вакуумный пакет |
| 3 - внешний вакуумный порт | 8 - перфорированная мембрана |
| 4 - герметизирующий жгут | 9 - внешний вакуумный пакет |
| 5 - образец | |

Рисунок 8 – Различные схемы реализации дифференциального вакуумного формования [41]

При изготовлении ПКМ по технологиям вакуумного и дифференциального вакуумного формования требуется предварительное изготовление препрега.

При изготовлении ПКМ по так называемым «прямым» технологиям необходимость изготовления препрега отсутствует: пропитка наполнителя и формование изделия происходят в рамках одной технологической операции. Это позволяет сократить не только время изготовления, но и снизить энерго- и трудозатраты.

Наибольшее распространение среди «прямых» технологий формования ПКМ нашла пропитка под давлением и ее разновидности. За последние годы в нашей стране выпущено несколько публикаций [24, 43-45], в которых были сделаны попытки систематизировать и описать основные существующие технологии пропитки под давлением. Зачастую одни и те же технологии в разных источниках носят различные названия. Во избежание путаницы в настоящей работе за основу принята терминология, предлагаемая профессорами кафедры «Технология переработки неметаллических материалов» МАИ – Российского Государственного Технологического Университета имени К.Э.Циолковского в работе [45].

Наиболее часто в научной литературе для описания технологий пропитки под давлением используется английский термин RTM (Resin Transfer Molding). Его часто переводят как трансферное формование, хотя, по мнению авторов [45], наиболее приближенным к сущности метода вариантом перевода является термин «литьевое прессование». В строгом понимании RTM - это любой из методов изготовления композитных деталей, в процессе которого помещенная в форму заготовка из наполнителя пропитывается связующим, вводимым в форму под давлением.

Пропитка под давлением требует дорогого оборудования, в связи с чем изготовление ПКМ по технологии пропитки под давлением максимально оправдывает себя при серийном производстве (рисунок 9) [46]. Однако, стоимость этого оборудования все же существенно ниже автоклава. Сущность метода состоит в том, что требуемое количество слоев наполнителя укладывают в герметичную оснастку. Связующее помещают в резервуар, из которого оно под давлением поступает в оснастку и пропитывает наполнитель. После того, как процесс пропитки

завершен, подача связующего прекращается и начинается процесс отверждения.

Отдельными дополнительными плюсами технологии можно выделить:

- отсутствие вспомогательных материалов;
- высокое качество поверхности изготавливаемых изделий;
- отсутствие необходимости хранения полуфабрикатов или препрега [47].

При реализации классической технологии RTM используется высокое давление пропитки, значение которого может достигать 6-7 атм, что накладывает определенные требования к формующей оснастке.

Состав связующего для технологии RTM должен соответствовать основным требованиям:

- прогнозируемые реологические свойства связующего, позволяющие вводить его в форму, а также сохранение требуемого диапазона вязкости связующего в ходе пропитки [26, 27];
- отверждение проходит без саморазогрева в относительно короткий срок.

Уменьшение давления пропитки благодаря созданию вакуума на выходе из пресс-формы применяется в технологии («Vacuum Assisted Resin Transfer Molding» - VARTM) – пропитке под давлением при одновременном вакуумировании. Одной из разновидностей этой технологии является формование эластичной диафрагмой [48].

В обоих методах – RTM и VARTM в связи с использованием высокого давления применяется массивная металлическая оснастка.

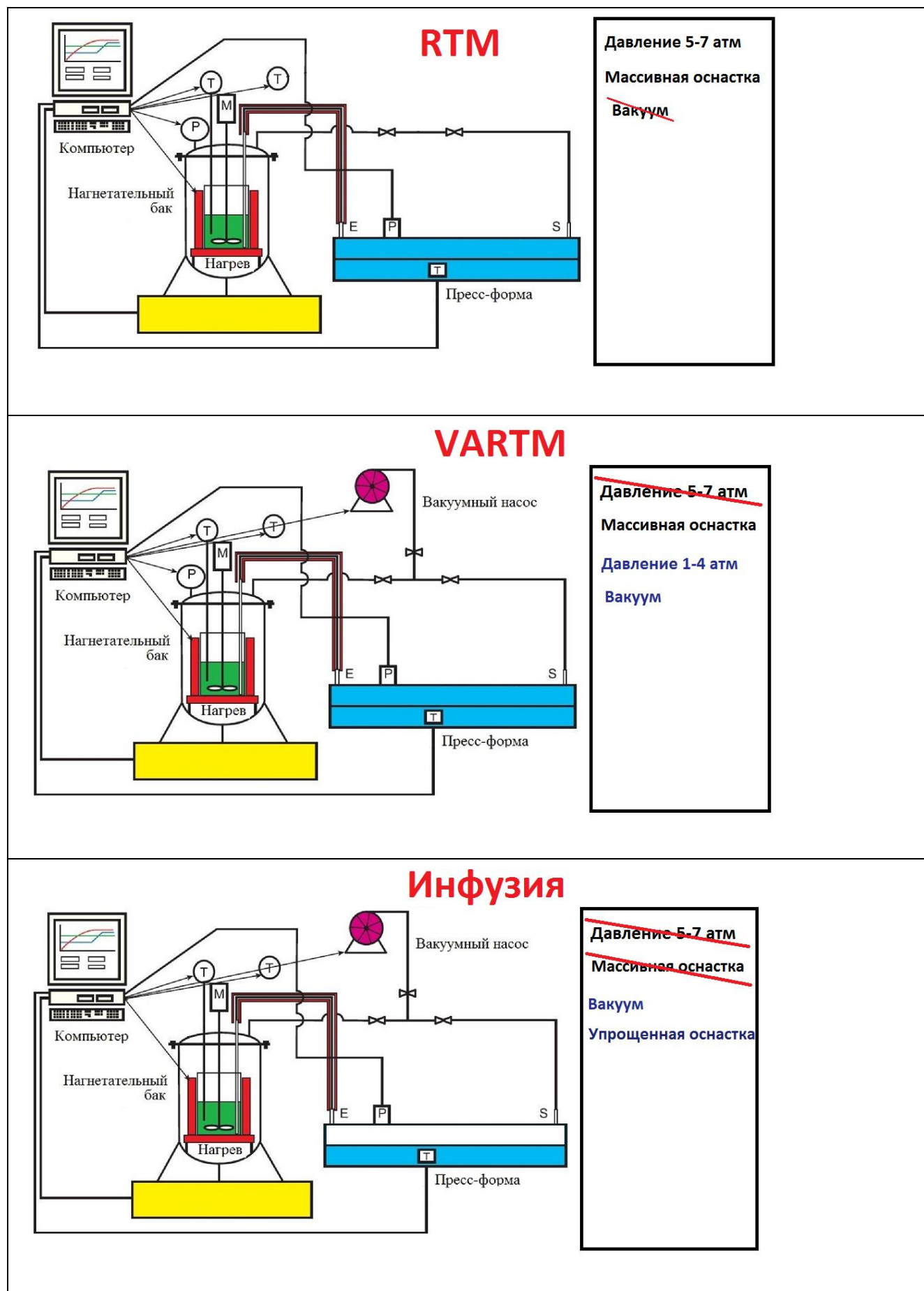


Рисунок 9 – Схематическое изображение технологий пропитки под давлением

Упростить требования к оснастке и одновременно сделать процесс пропитки наглядным позволяет технология вакуумной инфузии. Вакуумная инфузия – это пропитка заготовки из наполнителя связующим без применения избыточного давления, а лишь благодаря разнице между вакуумом, созданным внутри формы, и атмосферным давлением. Роль верхней половины оснастки выполняет вакуумный пакет. При этом благодаря простоте оснастки, можно применять различные типы подачи связующего – от одноканальных до вариантов с несколькими технологическими каналами ввода связующего [47].

Изготовление композитных материалов методом пропитки под давлением позволяет также упростить температурный режим формования по сравнению с автоклавным. Типичный режим формования образцов по технологии пропитки под давлением состоит из линейного нагрева с последующей изотермической выдержкой. Из-за герметичности оснастки излишний отток связующего невозможен. Все летучие компоненты при этом вытесняются связующим и удаляются в процессе пропитки. Остается лишь нагрев до температуры второй изотермической выдержки, сама выдержка и последующее инерционное охлаждение.

На сегодняшний день у многих крупных фирм-изготовителей связующих есть ассортимент материалов, разработанных специально для технологии пропитки под давлением. Так, у компании Hexcel (США) есть ряд связующих различной природы, рекомендуемых для RTM- и VARTM-технологий. У фирм Cytac (США) и Evonik Industries также существуют связующие для технологии пропитки под давлением. Имеются такие связующие и среди материалов, выпускаемых НИЦ «Курчатовский институт»-ВИАМ, г. Москва (далее по тексту – ВИАМ) (таблица 5).

Таблица 5

Фирма-изготовитель	Наименование связующего	Природа связующего	Температура стеклования, °C
Hexcel	HexFlow RTM6	Эпоксидное	200
	HexFlow RTM6-2	Эпоксидное	200
	HexFlow RTM651	Бисмалеимидное	232
	VRM 37	Эпоксидное	190
Cytec	Cycom 5250-4 RTM	Бисмалеимидное	207
Evonik Industries	Compimide® 353RTM-ST	Бисмалеимидное	> 220
	Compimide® 353RTM-HT	Бисмалеимидное	>250
ВИАМ	ВСЭ-21	Эпоксидное	170
	ВСЭ-17	Эпоксидное	205
	ВСТ-1208	Цианатное	>160
	ВСЦ-14	Цианатное	
	ВСТ-1210	Цианатное	
	ВСИ-23	Полиизо-циануратное	250

Еще одним «прямым» методом формования является пропитка пленочным связующим («Resin Film Infusion» - RFI). При этом связующее не вводится в форму извне под каким-либо давлением, а, как и наполнитель, является одной из составляющих пакета для формования.

Возможность изготавливать ПКМ по той или иной технологии формования зачастую определяется реологическими характеристиками связующего. Применение связующих в технологиях безавтоклавного формования накладывает определенные требования к ним, которые необходимо учитывать при разработке состава. Прежде всего, это, по возможности, отказ от применения растворителей в составе связующих и переход на расплавы олигомеров. Вязкость связующих для

прямых неавтоклавных методов должна быть ниже, чем для изготовления препрегов (рисунок 10).

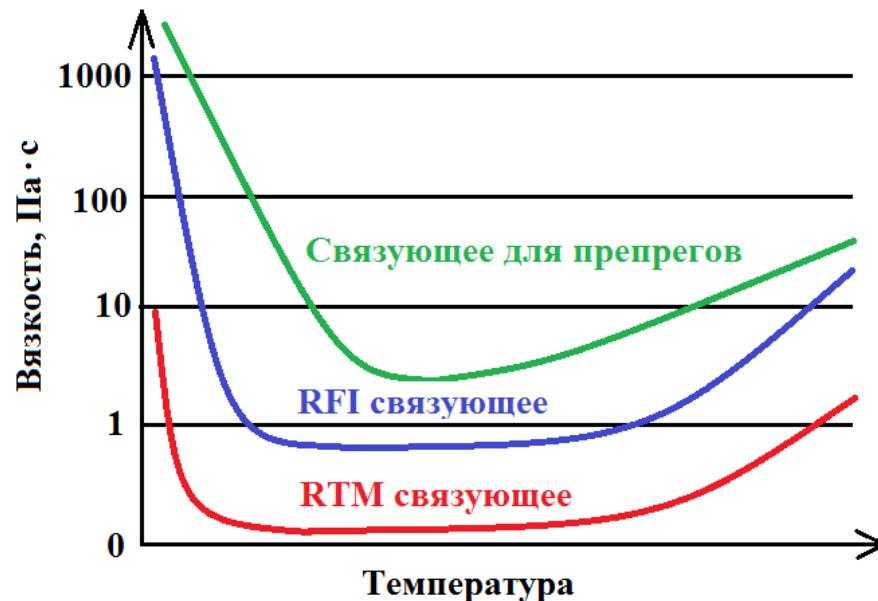


Рисунок 10 – Температурная зависимость вязкости связующих для различных технологий формования ПКМ [49]

Связующие для RFI-технологии должны удовлетворять комплексу требований, предъявляемых к расплавленным связующим, одной из основных особенностей которых является возможность получения связующего в виде пленки. К пленке связующего предъявляются строгие требования с точки зрения реологических и технологических характеристик. Вязкость связующего должна препятствовать его растеканию, при этом позволять хорошо пропитать наполнитель [50]. При температуре помещения пленка связующего должна обладать эластичностью и необходимой контактной липкостью. При этом липкость не должна снижать технологичность.

В методе RFI пропитка наполнителя связующим проводится в поперечном направлении, что значительно сокращает время пропитки по сравнению с методом RTM [51]. Однако проницаемость армирующего наполнителя в трансверсальном направлении меньше и связующее должно обладать достаточно низкой вязкостью в процессе пропитки. При этом при комнатной температуре

вязкость связующего должна быть достаточно высокой для возможности изготовления связующего в виде пленки [1].

Согласно работе [52], для инъекции связующего в форму для RTM- и VARTM-технологий вязкость композиций не должна превышать 500 мПа·с при температуре переработки с гарантированным сохранением этого значения в течение заданного времени.

Следует отметить, что существуют подходы, комбинирующие отдельные этапы различных технологий. Так, в работе [53] сухой наполнитель пропитывается в процессе инфузии связующим, при этом пропитка происходит в видоизмененном варианте двойного вакуумного пакета.

1.5 Формообразующая оснастка из ПКМ

Использование оснасток из композиционных материалов вместо традиционно используемых металлических при изготовлении ПКМ предоставляет комплекс эксплуатационных и технологических преимуществ. Использование оснасток, изготовленных из ПКМ, стимулируется:

- достижением требуемых механических, тепловых и теплофизических свойств;
- химической стойкостью;
- износостойкостью;
- термической размеростабильностью;
- герметичностью;
- ремонтпригодностью.

Термическая размеростабильность является одним из определяющих факторов возможности применения материала в качестве формообразующей оснастки. Большинство материалов изменяют свои размеры при изменении температуры. Для композитной оснастки важно, чтобы значения коэффициентов линейного термического расширения (КЛТР) оснастки и детали были близки, что снижает остаточные напряжения в материале [54-57]. Изотропные материалы одинаково расширяются во всех направлениях. Армирующие наполнители могут

быть как изотропными (преимущественно, дискретные неорганические волокна), так и анизотропными (углеродные, арамидные, полиэтиленовые волокна, ткани, нити, жгуты и др.).

Ориентированные волокна, как правило, придают композиту более высокую жесткость в направлении ориентации, чем в трансверсальном. В направлении ориентации волокно и матрица расширяются параллельно, в то время как в противоположном направлении - последовательно. В аксиальном направлении термическое расширение композита строго контролируется термической деформацией жесткого волокна, а в трансверсальном оно пропорционально содержанию волокна и матрицы в этом направлении и их термическому расширению. Таким образом, даже при использовании изотропного наполнителя и изотропной матрицы, термическое расширение композита будет анизотропным и определяется сложным образом механическими и термическими свойствами каждого компонента, ориентацией волокна, компонентным составом композита. Для анизотропных волокон термическая анизотропия композита на их основе еще более сложная, хотя не менее предсказуема и определяема. Термическая размеростабильность композита обычно определяется коэффициентом термического расширения α .

Проблема изменения геометрических размеров особенно актуальна при формировании крупногабаритных деталей.

Для изготовления оснасток из ПКМ используют различные типы связующих. Применение тех или иных связующих обуславливается требуемыми эксплуатационными и технологическими свойствами, стоимостью и т.д. Так, относительно дешевые и быстро отверждаемые полиэфирные смолы обладают значительной усадкой. Полиуретановые смолы имеют низкую усадку, высокую прочность, но при этом высокую стоимость. Недостатком прочных и размероустойчивых эпоксидных смол является их низкая теплостойкость. Бисмалеимидные материалы имеют повышенную хрупкость. Таким образом, перспективным видится создание оснастки на основе композиции из комбинации смол различной природы.

Зарубежные компании широко применяют ПКМ для изготовления оснасток. Компанией Advanced composite Group, Великобритания, для производства обтекателя самолета используется оснастка из углепластика. Фирма Messerschmitt-Bolkov-Blohm, Германия, применяет композитную оснастку для производства плоских панелей вертикального стабилизатора аэробуса А-300. Компания Boeing, США, использует углепластиковую оснастку изготовления крыла пассажирского авиалайнера. Компания Cessna Aircraft Company, США, для изготовления обтекателя самолета применяет углепластиковую оснастку.

ФГУП «ММПП «Салют» успешно применяет оснастки из композиционных материалов для изготовления крупногабаритных деталей [54].

ПАО «Воронежское акционерное самолетостроительное Общество» выпустило патент на оснастку для формования изделий из ПКМ [58]. Оснастка содержит опорную конструкцию и размещенную на ней форму с формообразующей поверхностью, выполненную из углепластика. Формообразующая поверхность покрыта по меньшей мере одним слоем стеклоткани, пропитанной силиконовым связующим, отверждаемом при комнатной температуре. Использование пропитанной силиконовым связующим стеклоткани с одной стороны позволяет обнаружить дефекты на формообразующей поверхности (в месте дефекта появляется помутнение). С другой стороны, использование силикона позволяет получать гладкую глянцевую герметичную поверхность. Поверхность характеризуется высокой износостойкостью, ударопрочностью и гидрофобностью.

НИЦ «Курчатовский институт»-ВИАМ, г. Москва выпустил патент [59], в котором описано изготовление оснастки из ПКМ, содержащей каркас и формообразующую оболочку из многослойного стеклопластика. Между слоями стеклопластика располагается электропроводящий слой из углеродного материала для нагрева формообразующей оснастки. Между каркасом и формообразующей оболочкой оснастка дополнительно содержит теплоизолирующий слой – трехслойную панель из стеклопластиковой обшивки, сотового заполнителя и слоя алюминиевой фольги.

Выводы к главе 1

1. Проведен обзор современного состояния выпускаемых связующих для изготовления ПКМ. Показано, что перспективным направлением является комбинирование смол различной химической природы для варьирования их характеристик в требуемом направлении. Так, для получения высокотемпературного технологичного связующего целесообразно использовать эпоксидные смолы в сочетании с бисмалеимидными.

2. Рассмотрены теоретические основы механики разрушений ПКМ. Приведены значения трещиностойкости различных типов материалов и показана возможность ее увеличения для эпоксидных материалов посредством модифицирования их состава.

3. Анализ современных методов переработки полимерных материалов показывает стремление к переходу производителей к энергосберегающим технологиям безавтоклавного формования. Приведена систематизация существующих технологий безавтоклавного формования. Наиболее подробно рассмотрены вакуумное, дифференциально вакуумное формование и пропитка под давлением.

4. Обосновано применение оснастки из ПКМ для формования деталей из композитных материалов.

ГЛАВА 2

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходные компоненты теплостойкого расплавного связующего

В качестве объектов исследований для связующего с температурой эксплуатации до 200 °С были выбраны композиции на основе двух эпоксидных смол, бисмалеимидной составляющей и аминного отвердителя.

Согласно работе [57] для получения высокопрочных и теплостойких полимерных матриц и композиционных материалов на их основе наиболее перспективными эпоксидными составляющими являются соединения с высоким содержанием эпоксидных групп – от 28 до 54 %.

В качестве эпоксидных составляющих разрабатываемого связующего были опробованы следующие смолы:

- азотсодержащая эпоксидная смола ЭПАФ (триглицидил-парааминофенол) (рисунок 11), с содержанием эпоксидных групп (35-38) %
- хлорсодержащая смола ЭХД (тетраглицидиловое производное 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана) (рисунок 12) с содержанием эпоксидных групп 26-29 %;
- эпоксисовлачная смола ЭН-6 (рисунок 13) с содержанием эпоксидных групп не менее 18 %;
- эпоксидиановая смола ЭД-22 (рисунок 14) с содержанием эпоксидных групп 22-24 %.

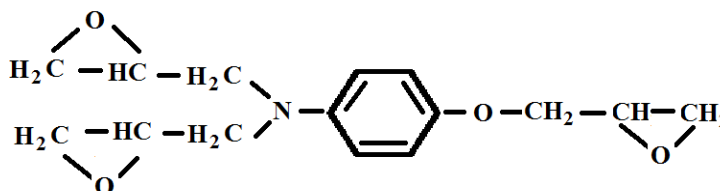


Рисунок 11 - Эпоксидная смола ЭПАФ

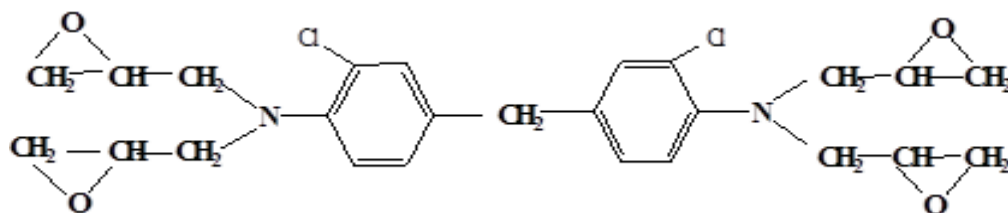


Рисунок 12 - Эпоксидная смола ЭХД

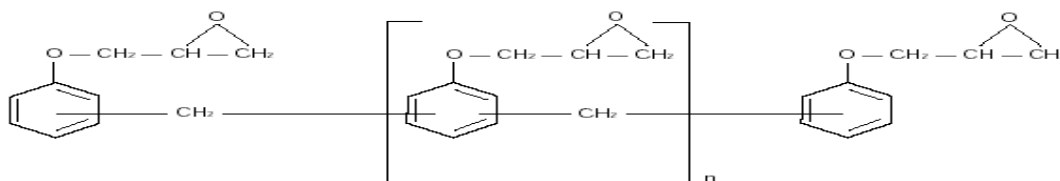


Рисунок 13 – Эпоксинавалочная смола ЭН-6

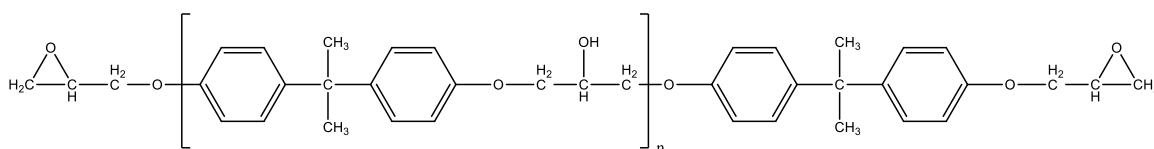


Рисунок 14 – Эпоксидиановая смола ЭД-22

В качестве отвердителя был выбран диаминодифенилсульфон (ДДС), традиционно используемый для получения связующих с максимальной температурой стеклования. Его строение представлено на рисунке 15, а свойства приведены в таблице 6.

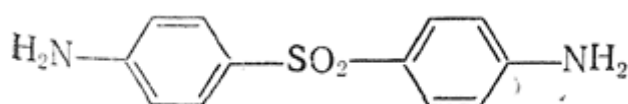


Рисунок 15 – Диаминодифенилсульфон

Таблица 6 - Основные характеристики отвердителя ДДС

Молекулярная масса	Температура плавления, °С	Содержание азота, %	Аминный эквивалент, г/экв
248,3	175	11,3	62,1

В ряде композиций использовался каталитический отвердитель УП 605/3 – комплекс трехфтористого бора с бензиламином, свойства которого

приведены в таблице 7.

Таблица 7 - Основные характеристики отвердителя УП 605/3

Наименование показателя	Значение в соответствии с ТУ 2494-664-11131395-2010
Массовая доля трёхфтористого бора, %	37-40
Массовая доля аминного азота, %	7,4-8,6
Интервал температур плавления, °С	110-139
Внешний вид и цвет	Кристаллический светлоокрашенный порошок

В качестве бисмалеимидной компоненты был выбран гексаметиленбисмалеимид (ГМБМИ), в то время как большинство зарубежных связующих содержит в своем составе ароматический дифенилметанбисмалеимид. Отличительной особенностью ГМБМИ является наличие в его структуре длинной алифатической цепочки (рисунок 16), что снижает теплостойкость и механические показатели композиций на его основе, но позволяет получить реологические характеристики, требуемые для связующих безавтоклавного формования.

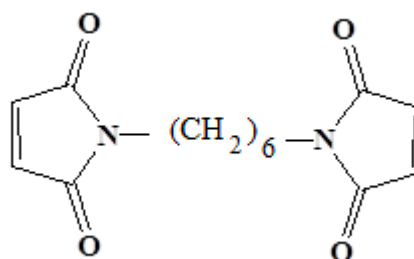


Таблица 8 – Свойства стеклянная конструкционная ткань Т-10-14

Наименование показателя	Значение
Тип волокна	стекло типа «Е»
Диаметр волокна, мкм	10-15
Переплетение	сатин 8/3
Толщина ткани, мм	0,24
Поверхностная плотность, г/м ²	290±15
Разрывная нагрузка по основе, Н	2940
Разрывная нагрузка по утку, Н	1568
Тип замасливателя	аминосилан
Количество нитей на 1 дм ² , основа/уток	360/100
Диапазон рабочих температур, °С	минус 200 – плюс 500

2.3 Методы исследования

При разработке состава связующего и исследовании технологических и эксплуатационных характеристик связующего и ПКМ на его основе были использованы следующие методы:

- оптическая микроскопия;
- электронная микроскопия;
- динамический механический анализ (ДМА);
- термомеханический анализ (ТМА);
- термогравиметрический анализ (ТГА);
- дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК);
- ИК-спектроскопия Фурье;
- вискозиметрия;
- определение времени гелеобразования;
- определение краевого угла смачивания;
- электрофизические методы испытаний;
- механические методы испытаний.

Структуру смесевых композиций на основе выбранных компонентов исследовали с помощью оптического микроскопа Axio Observer A1m, фирмы

«Carl Zeiss Industrielle Messtechnik GmbH», Германия и электронного микроскопа Jeol JSM 6060A, фирмы Japanese Electron Optics Laboratory, Япония.

Динамический механический анализ (ДМА) проводили на вискоанализаторе согласно методике ПМ 596.1800-2013 в режиме двуконсольного изгиба применяли для исследования реологических характеристик, определения времени гелеобразования и времени отверждения связующего. Частота приложения нагрузки составляла 1 Гц. Скорость подъема температуры составляла 1,5 °С/мин.

Реологические свойства армированной пленки связующего исследовали в режиме, имитирующему технологический процесс формования изделий.

Также с помощью ДМА согласно ПМ596.1686-2009, разработанной на основе ASTM E1640-04, проводили измерение теплостойкости отвержденных образцов связующего и изготовленных стеклопластиков. Связующее отверждали по режиму: 170 °С - 2 ч; 200 °С - 4 ч. Режим отверждения стеклопластиков подбирался индивидуально для каждой технологии формования.

Исследование теплостойкости связующего проводили методом термомеханического анализа (ТМА) с помощью термомеханического анализатора согласно методике ПМ 596.1596-2004. Диаметр рабочей части индентора - 1,0 мм, нагрузка на образец - 100 г, скорость подъема температуры - 5 °С/мин.

Термостойкость определяли методом термогравиметрического анализа по потере массы образца. Условия испытаний: тигель платиновый с крышкой, навеска образца – от 4 до 9 мг, скорость нагрева - от 5 до 20 °С/мин, атмосфера - воздух.

С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определяли характеристические температуры реакций отверждения и теплоты фазовых переходов. Испытания проводили на дифференциальном калориметре в атмосфере воздуха со скоростью нагрева - 5 °С/мин. Анализ неотвержденных композиций проводили в соответствии с ПМ596.1735-201, базирующейся на prEN 6041.

В соответствии с ПМ 596.1706-2010 методом ДСК исследовали свойства препрега, определяя степень отверждения связующего в препреге.

ИК-спектроскопия проводилась на ИК Фурье-спектрометре. Исследования смол ЭХД и ЭПАФ проводили на пластине KBr в режиме пропускания. Исследования ДДС, ГМБМИ, отвержденного связующего ТЭИС-53, отвержденной смеси ЭХД, ЭПАФ и ДДС - в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Динамическую вязкость определяли на ротационном вискозиметре по методике ПМ 596.1679-2009 в изотермических условиях при скорости вращения 150 об./мин с измерительным устройством конус-плита (конус №4,) при температурах 80 °С, 90 °С, 100 °С и 110 °С.

Определение времени гелеобразования (желатинизации) проводили на желатинизационной полимеризационной плитке при температурах 170 °С и 180 °С. Разогретую до требуемой температуры лунку полимеризационной плитки заполняли связующим. В момент заполнения лунки включали секундомер и, непрерывно перемешивая связующее стеклянной палочкой, отмечали время, когда связующее начинает густеть, и из него на высоту более 1 см станет возможно вытягивать тонкие нити. За время гелеобразования принимается среднее арифметическое значение не менее двух параллельных определений, округленное до минуты, при условии, что ни одно из отдельных значений не отличается от среднеарифметического более чем на 1 мин.

Определение плотности проводили методом гидростатическим взвешиванием по методике ПМ 596.1501-2014, базирующейся на ГОСТ 15139 и совпадающей с требованиями стандарта ASTM D 4892-14(2019). Результаты также подтверждали выжиганием.

Определение компонентного состава проводили по методике ПМ 596.1501-2014, в основе которого – расчет компонентного состава и пористости ПКМ, исходя из различия значений плотности, определенных методом гидростатического взвешивания и методом гелиевой пикнометрии.

Определение диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ проводили в соответствии с ГОСТ 22372-77. Для проведения испытаний использовали (рисунок 17) мост переменного тока Р 5083

(измерение в диапазоне частот 100 Гц-100 кГц) и измеритель L, C, R цифровой Е7-12 (измерение на частоте 1 МГц). Измерение удельного объемного электрического сопротивления ρ_v проводили по ГОСТ 6433.2-71 и ПМ 596.1774-2013 при постоянном напряжении 100 В с использованием вольтметра - электрометра универсального В7-30. Образцы для испытаний изготавливали в виде плоских дисков диаметром 50 мм и толщиной 1,5-2 мм.



Рисунок 17 - Мост переменного тока Р 5083 и измеритель L, C, R цифровой Е7-12

Краевой угол смачивания разработанным связующим поверхности определяли в НИИ ГРАФИТ методом сидячей капли с помощью прибора для измерения краевого угла смачивания ОСА 25 (рисунок 18). Сущность метода заключается в том, что на поверхность моноволокна специальным дозатором при

80° С наносят каплю связующего диаметром 10-15 мкм и делают фотографии интервале температур от 80 ° до 100 °С, с помощью которых по профилю левого и правого угла капли, в режиме реально времени рассчитывалось среднее значение краевого угла смачивания.

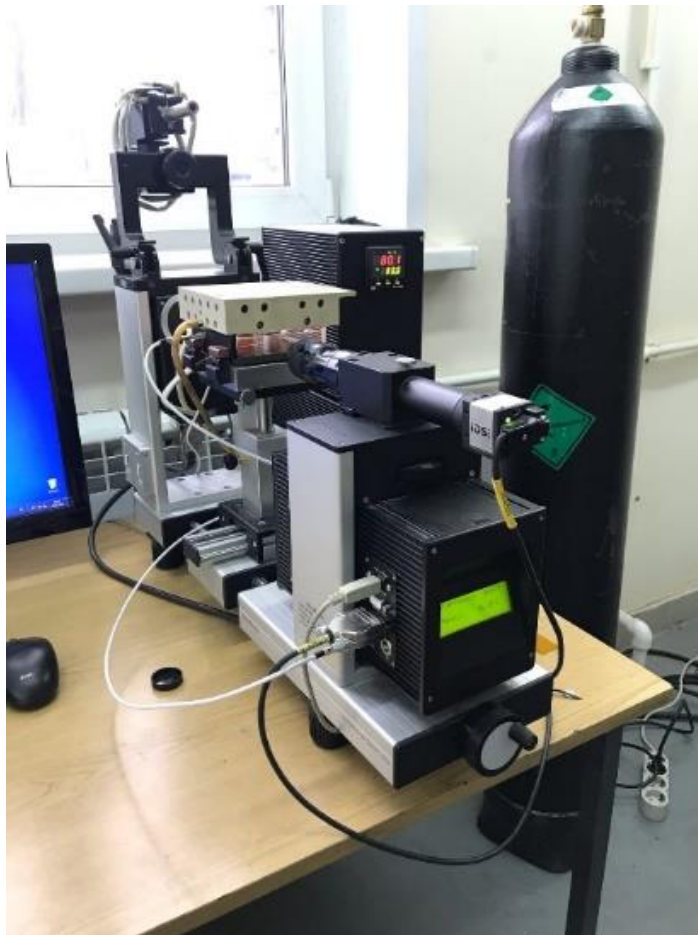


Рисунок 18 - Прибор для измерения краевого угла смачивания ОСА 25

Прочность при статическом изгибе определяли согласно ГОСТ 25.604-82, прочность при сжатии - согласно ГОСТ 4651-82.

Критический коэффициент интенсивности напряжений K_{IC} связующего определяли согласно методике ПМ 596.920-2004, базирующейся на ГОСТ 57994-2017 и ASTM D5045-14(2022) на установке 9024ДП, Россия. Испытания проводили нагружением отвержденного образца связующего с предварительно сформированной механическим путем трещиной. Скорость нагружения – 10 мм/мин. Определение значения K_{IC} проводили по результатам трех испытаний из диаграммы нагружения согласно ГОСТ 57994-2017.

Скорость высвобождения упруго энергии G_{IC} определяли при нормальном отрыве образцов, представляющих собой двухконсольную балку (ДКБ) размером 150x20x4 мм с заданной начальной трещиной длиной 45мм (рисунок 19). Т-образные алюминиевые профили, соединенные с помощью клея ВК-27 с объектом исследования, служат для зажима образца ДКБ в разрывной машине. На рисунке 20 приведены фотографии образца ДКБ во время испытания.

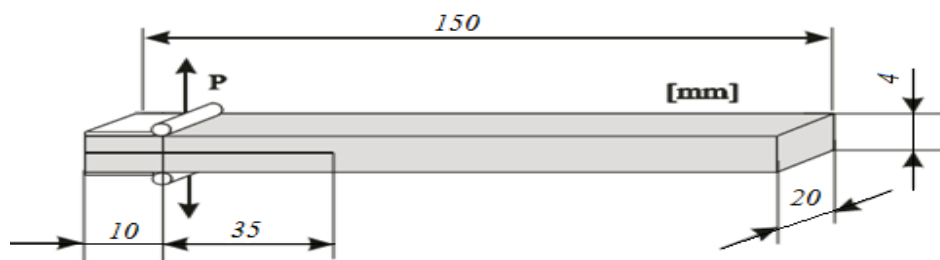


Рисунок 19 - Образец для определения значения критической скорости высвобождения энергии G_{IC}

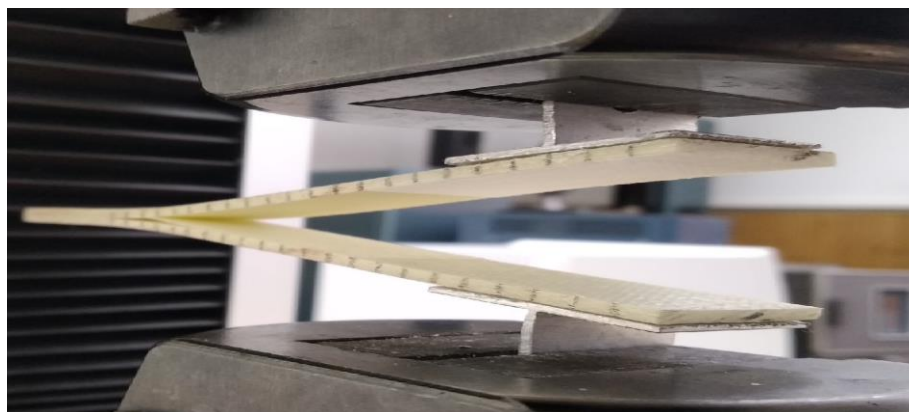


Рисунок 20 - Образец для определения G_{IC} в процессе испытания

Образец изготавливался вакуумным формованием и содержал 8 слоев препрега, выложенных в нулевом направлении, между 4-ым и 5-ым слоями которого для задания начальной трещины закладывается фторопластовая пленка. Испытания проводили при скорости движения траверсы 2 мм/мин. Начальную длину трещины и изменение ее длины измеряли с помощью катетометра В630.

Коэффициент термического расширения стеклопластиков в продольном и поперечном направлении определяли по методике ПМ 596.998-2002 на дилатометре.

ГЛАВА 3

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ЭПОКСИБИСМАЛЕИМИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ ПКМ

Перечень требований, предъявляемых к связующим, зависит от области применения композитного материала. Тем не менее, можно выделить основные показатели, которые определяют современные требования к полимерным матрицам для современных высококачественных композиционных материалов.

Эксплуатационные требования:

- определяемые областью применения механические характеристики (прочность, модуль, удлинение, ударная вязкость, вязкость разрушения), тепло- и термостойкость и теплопроводность;

- устойчивость к воздействию влаги и других жидкостей, контакту с которыми подвергается материал в процессе эксплуатации;

- негорючесть, нетоксичность.

Технологические требования:

- адгезия к различным типам материалов;

- требуемые реологические характеристики для обеспечения качественной пропитки;

- температура отверждения, значительно не превышающая температуру применения;

- отсутствие или минимально возможная усадка в процессе отверждения;

- длительный срок хранения;

- липкость в препреге – достаточная для выкладки;

- отсутствие или минимальное содержание летучих;

- экономичный цикл отверждения;

- экологичность.

Экономические требования:

- низкая стоимость;

- доступность сырья.

3.1 Исследования по разработке связующего

При проведении исследований по выбору состава связующего было изготовлено более 50 композиций с различным составом. Часть составов оказалась нетехнологичной еще на этапе изготовления и не приводится в настоящей работе. Остальные составы представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Изготовленные композиции с различными составами

Композиция	Состав композиции, мас.ч.						
	ЭХД	ЭД-22	ЭН-6	ЭПАФ	УП-605/3	ГМБМИ	ДДС
ТЭИС-3	100	-	-	-	-	-	37,2
ТЭИС-2	90	-	-	10	-	-	38,4
ТЭИС-4-1	80	-	-	20	-	-	39,8
ТЭИС-4-2	70	-	-	30	-	-	41,0
ТЭИС-4-3	60	-	-	40	-	-	42,2
ТЭИС-4-4	50	-	-	50	-	-	43,4
ТЭИС-6	80	-	-	20	-	50	39,8
ТЭИС-11	80	-	-	20	-	100	39,8
ТЭИС-12	50	-	-	50	-	50	43,4
ТЭИС-12-1	50	-	-	50	-	50	34,8
ТЭИС-13	60	-	-	40	-	50	42,2
ТЭИС-14	60	-	-	40	-	100	42,2
ТЭИС-15	70	10	-	20	-	50	39,6
ТЭИС-16	70	20	-	10	-	50	38,0
ТЭИС-17	70	30	-	-	-	50	36,4
ТЭИС-18	60	40	-	-	-	50	36,4
ТЭИС-19	50	50	-	-	-	50	35,6
ТЭИС-20	40	60	-	-	-	50	35,2
ТЭИС-21	70	30	-	-	-	100	36,4
ТЭИС-22	70	30	-	-	-	-	36,4

Композиция	Состав композиции, мас.ч.						
	ЭХД	ЭД-22	ЭН-6	ЭПАФ	УП-605/3	ГМБМИ	ДДС
ТЭИС-24	-	30	70	-	-	50	32,8
ТЭИС-25	70	30	-	-	-	5	36,4
ТЭИС-26	70	30	-	-	-	25	36,4
ТЭИС-27	70	30	-	-	-	15	36,4
ТЭИС-33	70	-	30	-	-	25	38,5
ТЭИС-33-25	70	-	30	-	-	25	28,3
ТЭИС-33М	70	-	30	-	-	25	28,9
ТЭИС-33МК	70	-	30	-	0,02	25	28,9
ТЭИС-34	70		30			50	38,5
ТЭИС-35	70		30			70	38,5
ТЭИС-50	50	-	-	50	-	25	46,2
ТЭИС-50К	50	-	-	50	0,02	25	46,2
ТЭИС-51	70	-	-	30	-	25	44,1
ТЭИС-52	80	-	-	20	-	25	43,1
ТЭИС-53	70	-	-	30	-	25	33,1
ТЭИС-54	70	-	-	30	-	25	55,1

В небольших количествах смешение исходных компонентов проводили при температуре 80 °С вручную в стеклянном стакане с перемешиванием стеклянной палочкой. Для больших объемов связующего использовали металлические реакторы с лопастной мешалкой с регулируемой скоростью ее вращения и температурой реакционного объема. Структуру смесевых композиций на основе выбранных компонентов исследовали с помощью оптического микроскопа Axio Observer A1m, фирмы «Carl Zeiss Industrielle Messtechnik GmbH», Германия. Образцы для исследований в виде капли помещали между предметным и покровным стеклами. В неотвержденном состоянии смеси прозрачны и при длительной выдержке не расслаивались, что свидетельствует об их взаимной растворимости.

Одним из основных критериев при выборе состава связующего являлась оценка его технологичности, в первую очередь, вязкости. По результатам этой

предварительной работы из всех разработанных составов (таблица 12) в качестве перспективных были отобраны составы ТЭИС-50, ТЭИС-50К, ТЭИС-51, ТЭИС-52, ТЭИС-53 и ТЭИС-54. Выбор наиболее рациональных составов связующего из представленных осуществляли на основе показателей теплостойкости и вязкостных характеристик.

3.1.1 Оценка теплостойкости связующего

Результаты исследований теплостойкости разрабатываемого связующего методом динамического механического анализа представлены на рисунке 21. Температура стеклования, определенная по падению модуля упругости, достигает наибольшего значения для композиции ТЭИС-53. В целом теплостойкость образцов увеличивается при уменьшении до определенной величины содержания отвердителя по сравнению со значением, соответствующем стехиометрическому.

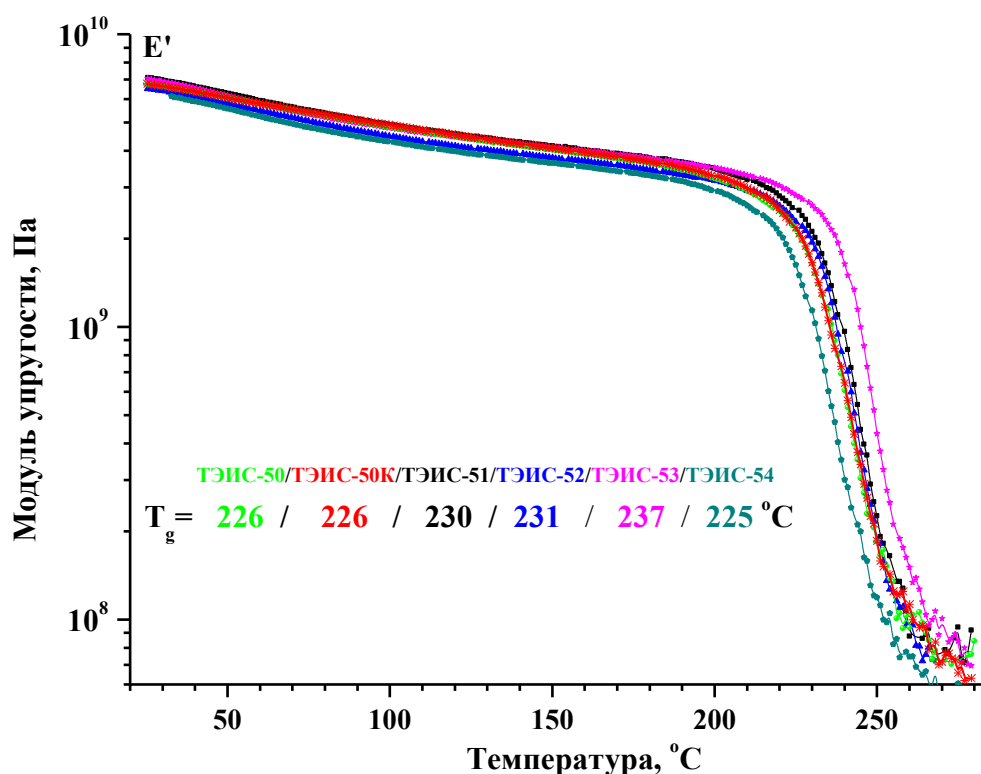


Рисунок 21 - Температурная зависимость модуля упругости эпоксиимидных композиций

Выводы о теплостойкости также делали из анализа данных дифференциальной сканирующей калориметрии (таблица 14) по изменению температур максимальной скорости реакции отверждения и начала активной

реакции отверждения.

Смещение максимальной скорости отверждения в более высокотемпературную область для состава со значительно пониженным содержанием отвердителя является дополнительным подтверждением его более высокой теплостойкости. При анализе зависимостей температуры начала отверждения и теплостойкости от содержания отвердителя оптимальным выбран состав с содержанием ДДС на 25 % меньше рассчитанного стехиометрически - ТЭИС-53.

Методом ДСК для изготовленных композиций была определена теплота реакции отверждения ΔH (таблица 10).

Таблица 10 – Характеристические температуры и теплота реакции отверждения различных композиций

Состав композиции	ТЭИС-50	ТЭИС-50К	ТЭИС-51	ТЭИС-52	ТЭИС-53	ТЭИС-54
$T_a, ^\circ\text{C}$	180	180	181	184	185	171
$T_p, ^\circ\text{C}$	222	221	223	223	230	213
$\Delta H, \text{Дж/г}$	313,7	317,7	301,5	294,5	298	362

Необходимо отметить, что для качественного формования крупногабаритных, сложнопрофильных и, особенно, толстостенных изделий из ПКМ, следует стремиться к минимизации теплоты реакции отверждения, тем самым снижая вероятность саморазогрева. Как видно из таблицы 4, составы ТЭИС-52 и ТЭИС-53 и в этом случае видятся наиболее перспективными для дальнейшего применения.

Исходя из представленных данных, наиболее оптимальным с точки зрения теплостойкости был выбран состав ТЭИС-53.

Для состава ТЭИС-53 были проведены испытания теплостойкости методом ТМА (рисунок 22) и термостойкости методом ТГА (рисунок 23).

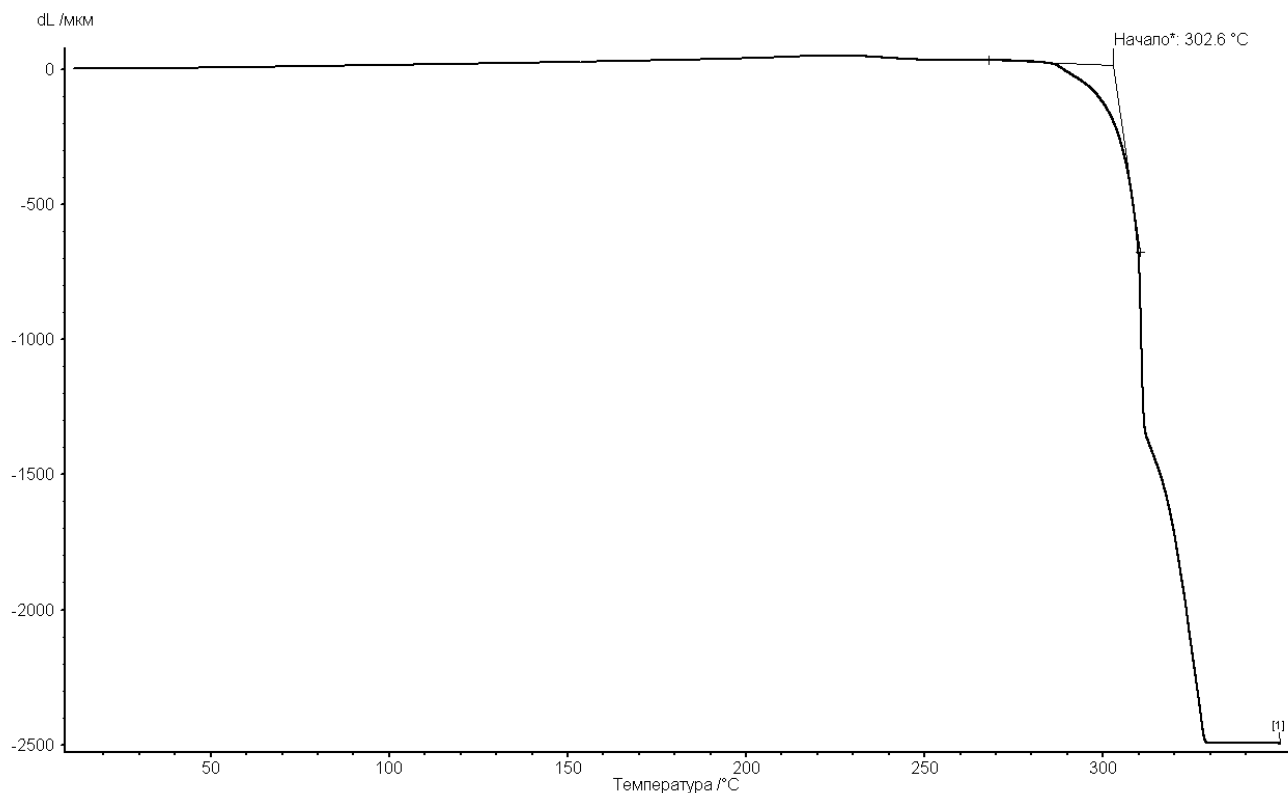


Рисунок 22 - Кривая ТМА связующего ТЭИС-53

Как видно по приведенным данным, термостойкость исследуемого связующего ≈ 300 °C.

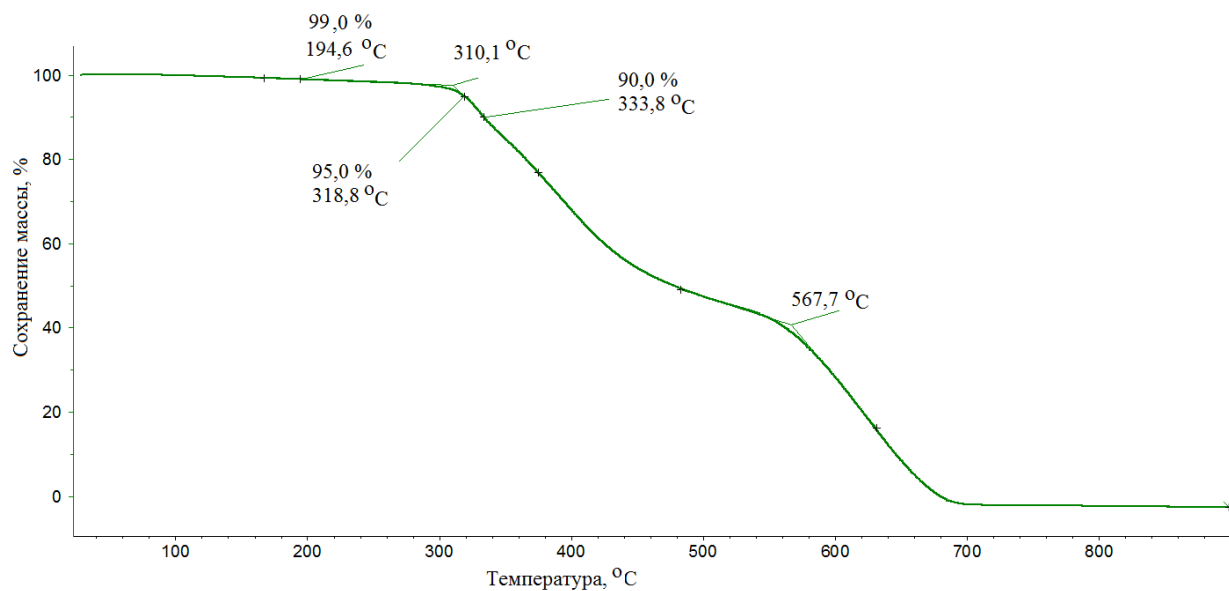


Рисунок 23 – Кривая ТГА связующего ТЭИС-53

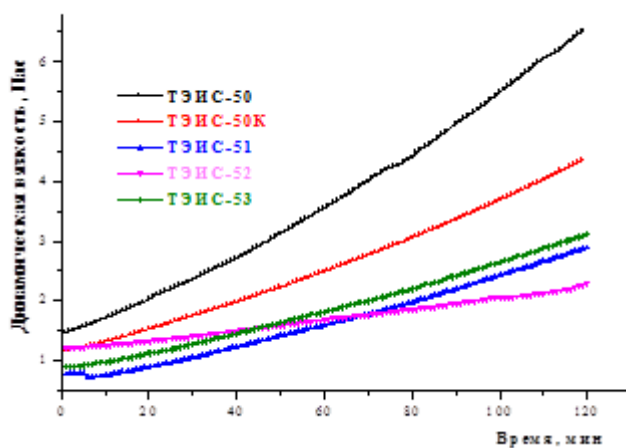
Термостойкость связующего, определенная по 5 % падения массы, составляет ≈ 320 °C.

3.1.2 Исследование реологических свойств связующего

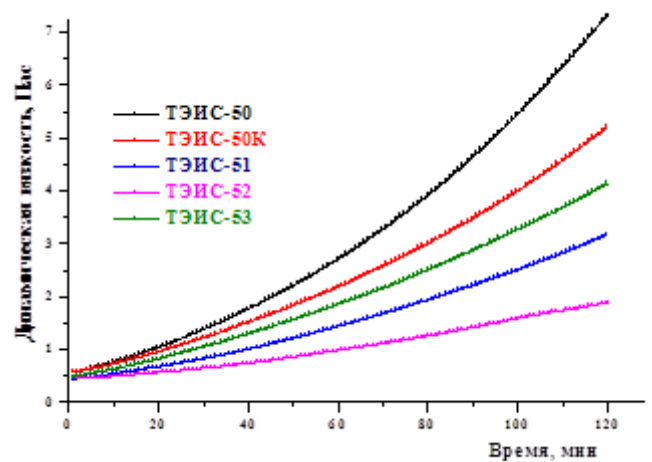
При использовании методов неавтоклавного формования к связующим предъявляются достаточно жесткие требования по вязкости и времени гелеобразования в соответствующих температурных условиях. Вязкость связующего должна быть в таком интервале, чтобы в случае прямых методов формования обеспечивать хорошую пропитку пакета, а в случае вакуумного и дифференциального вакуумного формования можно было избежать излишней текучести связующего с целью обеспечения низкой пористости композиционного материала.

С целью выбора состава связующего были исследованы реологические характеристики разработанных композиций.

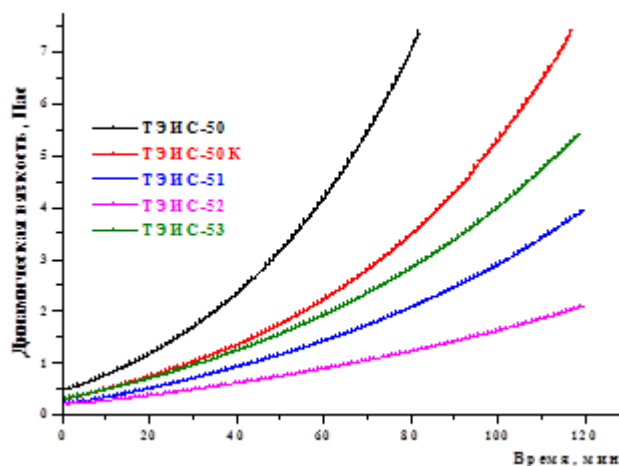
На рисунке 24 представлены изотермические зависимости вязкости исследованных композиций связующего при различных температурах. Как видно из рисунка, композиция ТЭИС-53 занимает промежуточное положение, обладая достаточно низкой вязкостью при выбранных температурах и средней скоростью ее нарастания во времени.



а



б



В

Рисунок 24 - Изотермические зависимости различных композиций связующего при 80 (а), 90 (б) и 100 °С (в)

Изменение динамической вязкости связующего ТЭИС-53 при его выдержке при температурах 90, 100 и 110 °С представлено на рисунке 25. Для получения качественного ПКМ вязкость расплавленного связующего в процессе получения препрега должна находиться в диапазоне 1-3 Па·с. Из рисунка видно, что вязкость в этом диапазоне сохраняется в течение ≈ 65 , 55 и 13 минут для температур 90, 100 и 110 °С соответственно, из чего следует, что для получения препрега более целесообразно работать при температуре 80 °С. При использовании связующего для прямых методов формования оптимальными являются более высокие температуры, но не выше 100 °С.

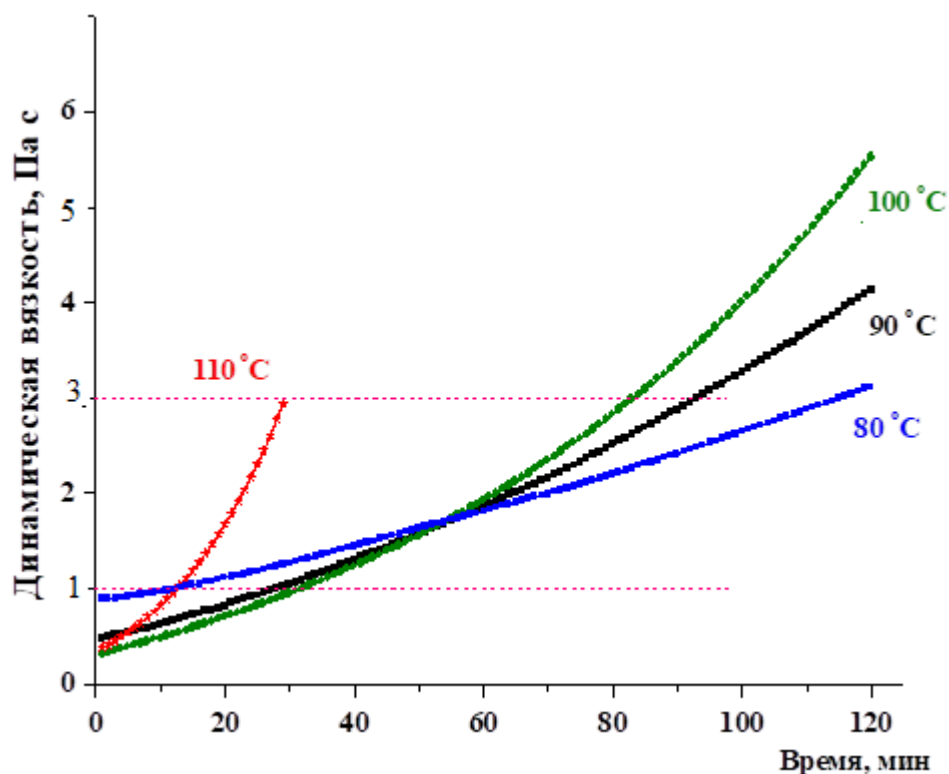


Рисунок 25 – Изотермические кривые динамической вязкости связующего ТЭИС-53 при различных температурах

Для выбора режима отверждения ПКМ также необходимо исследование зависимости его вязкости при динамическом нагреве. Результаты определения комплексной вязкости исследуемых композиций приведены на рисунке 26 и в таблице 11. ТЭИС-50 обладает очень узкой областью минимальной вязкости, что неприемлемо для изготовления ПКМ по препреговой технологии, и тем более для прямых методов формования. Напротив, для композиции ТЭИС-52 характерна очень широкая область минимальной вязкости, что может привести к повышенной пористости композиционных материалов за счет высокой текучести связующего. Поэтому по этому показателю предпочтительны составы ТЭИС-51, ТЭИС-53 и ТЭИС-54.

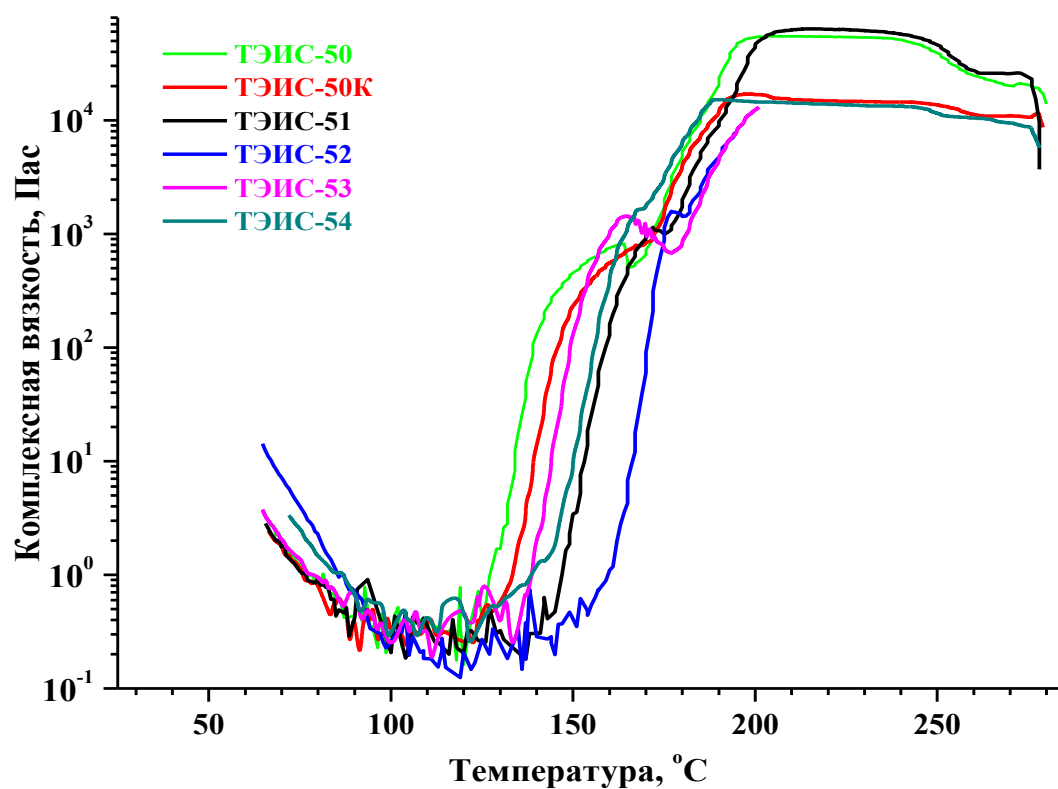


Рисунок 26 – Зависимость комплексной вязкости разработанных композиций от температуры

Таблица 11

Марка связующего	Область минимальной вязкости, °C
ТЭИС-50	95 - 123
ТЭИС-50К	91 - 122
ТЭИС-51	98 - 138
ТЭИС-52	100 - 145
ТЭИС-53	100 - 134
ТЭИС-54	98 - 124

Еще одним фактором, показывающим технологичность материала, является время гелеобразования. В таблице 12 приведены значения этого показателя для исследуемых композиций.

Таблица 12

Номер композиции	Время гелеобразования при температуре, °C	
	170	180
ТЭИС-50	3 мин 6 с	2 мин 13 с
ТЭИС-50К	7 мин 3 с	3 мин 41 с
ТЭИС-51	11 мин 10 с	7 мин 29 с
ТЭИС-52	13 мин 18 с	11 мин 11 с
ТЭИС-53	6 мин 36 с	4 мин 40 с
ТЭИС-54	8 мин 10 с	5 мин 48 с

Более подробные исследования времени гелеобразования проводили для композиции ТЭИС-53 - через каждые 10 °C в диапазоне температур 90-180 °C (рисунок 27). Время гелеобразования связующего ТЭИС-53 при температурах 90, 100 и 110 °C составляет ≈ 125 , 83, 44 мин соответственно. Увеличение температуры выше 110 °C приводит к резкому снижению времени гелеобразования, так при 120 °C оно равно 24 мин, а при 180 °C - ≈ 5 мин. Эти значения необходимо учитывать при выборе температурно-временного режима формования ПКМ.

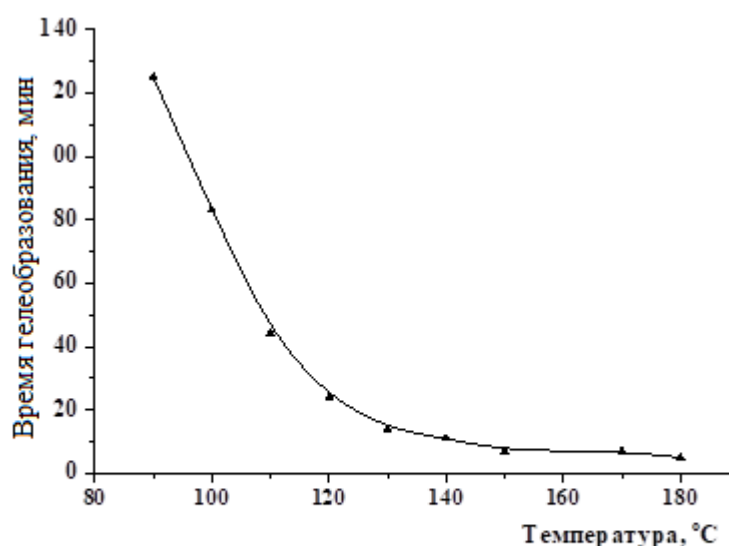


Рисунок 27 - Зависимость времени гелеобразования связующего ТЭИС-53 от температуры

Таким образом, по проведенным исследованиям реологических свойств и времени гелеобразования различных композиций состав связующего ТЭИС-53 был выбран для продолжения дальнейших исследований. Состав связующего защищен патентов на изобретение [60].

3.1.3 Исследование образованных взаимопроникающих полимерных сеток

Для анализа реализации в системе ВПС использовали следующие методы:

- ИК-спектроскопию Фурье;
- электронную микроскопию;
- дифференциально-сканирующую калориметрию;
- оценку электрических свойств отвержденного связующего.

С помощью ИК-спектроскопии Фурье были сняты и проанализированы следующие спектры:

- отдельные входящие в состав связующего компоненты: смола ЭПАФ (рисунок 28), смола ЭХД (рисунок 29), ДДС (рисунок 30) и ГМБМИ (рисунок 32);
- отвержденной смеси смол ЭПАФ и ЭХД с отвердителем (рисунок 31);
- отвержденного связующего ТЭИС-53 (рисунок 33) [61].

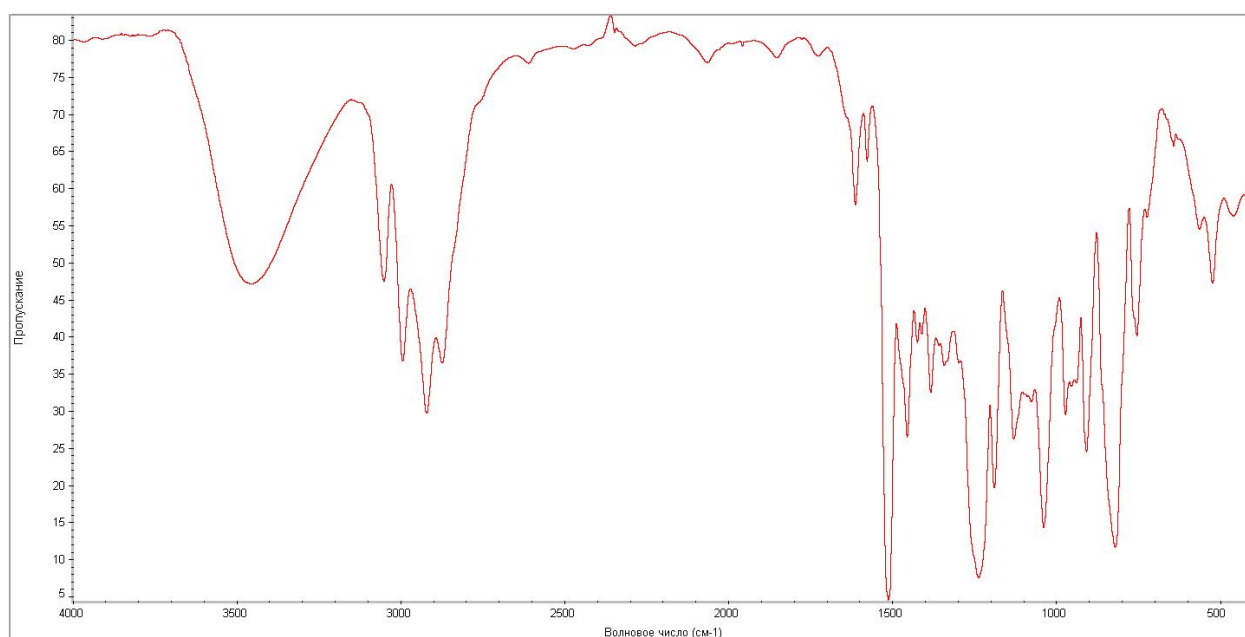


Рисунок 28 – ИК-спектр смолы ЭПАФ

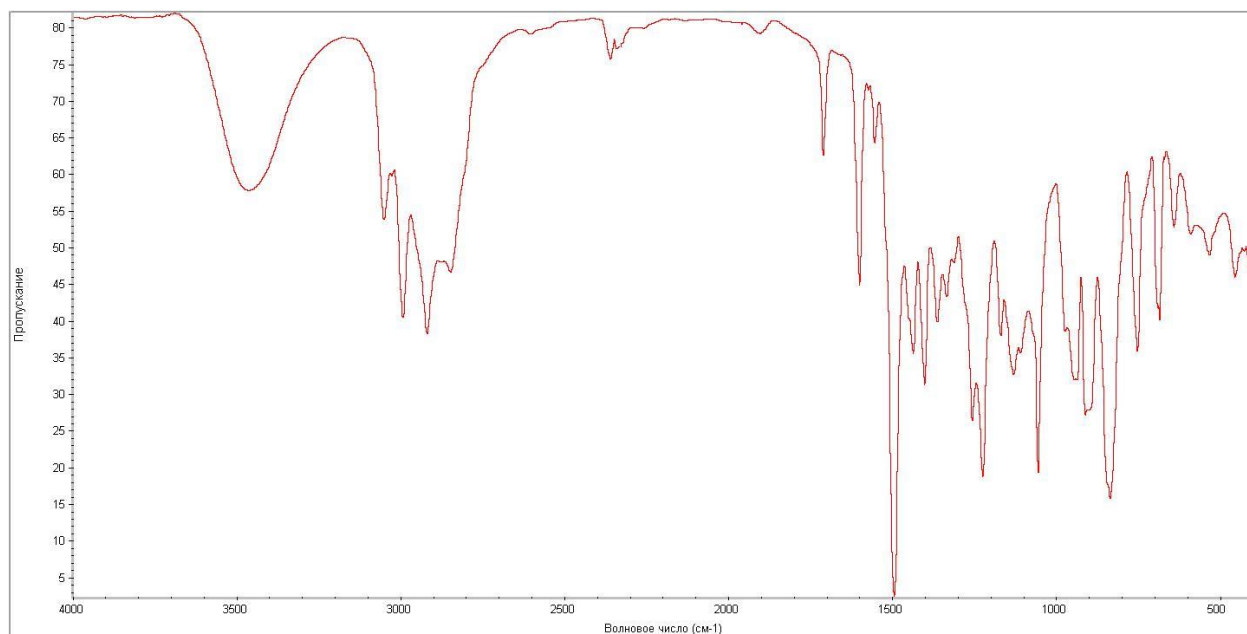


Рисунок 29 – ИК-спектр смолы ЭХД

На ИК-спектрах смол ЭПАФ и ЭХД очевидна полоса, соответствующая полосе поглощения эпоксидных групп (910 см^{-1}).

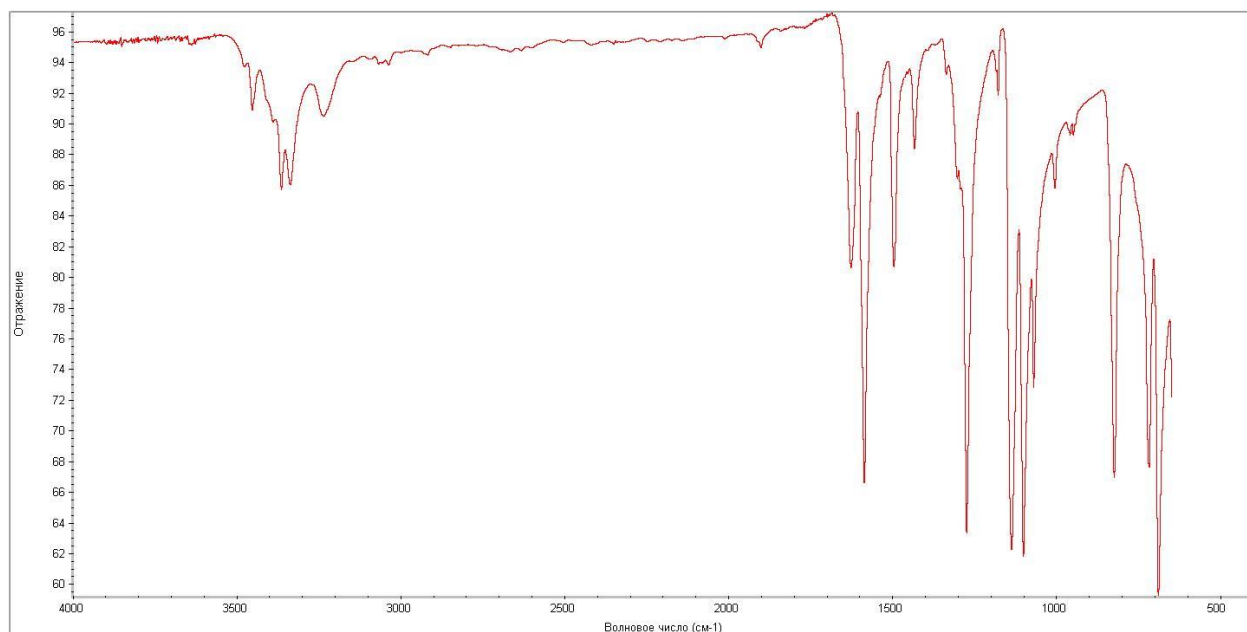


Рисунок 30 – ИК-спектр диаминодифенилсульфона

На рисунке 31 ИК-спектра отвердителя ДДС присутствуют полосы поглощения аминогрупп (3450 см^{-1} , 3365 см^{-1} , 3340 см^{-1} , 3235 см^{-1} , 1275 см^{-1}). Полосы поглощения 1590 см^{-1} и 1630 см^{-1} соответствуют полосам поглощения бензольного кольца. Полосы поглощения ($600\text{-}1000\text{ см}^{-1}$) - область поглощения сульфо-групп.

Для анализа взаимодействия эпоксидных смол с отвердителем была изготовлена композиция, в которой концентрации ЭХД, ЭПАФ и ДДС соответствуют их соотношениям в связующем ТЭИС-53, проведено сравнение ИК-спектра изготовленной отвержденной композиции ИК-спектром ДДС (рисунок 31). В ИК-спектре композиции эпоксидных смол и ДДС отсутствуют полосы поглощения, соответствующие полосам поглощения аминогруппы ДДС и полосы поглощения, соответствующие полосам поглощения эпоксидных групп. Это свидетельствует о том, что эти группы расходятся при взаимодействии ДДС со смолами. Полосы поглощения, соответствующие колебаниям сульфо-группам в ДДС на ИК-спектре композиции экранируются группами смол (-С-О-С-, -N-C-, -C-N), также как и полосы поглощения в ДДС, соответствующие колебаниям бензольного кольца.

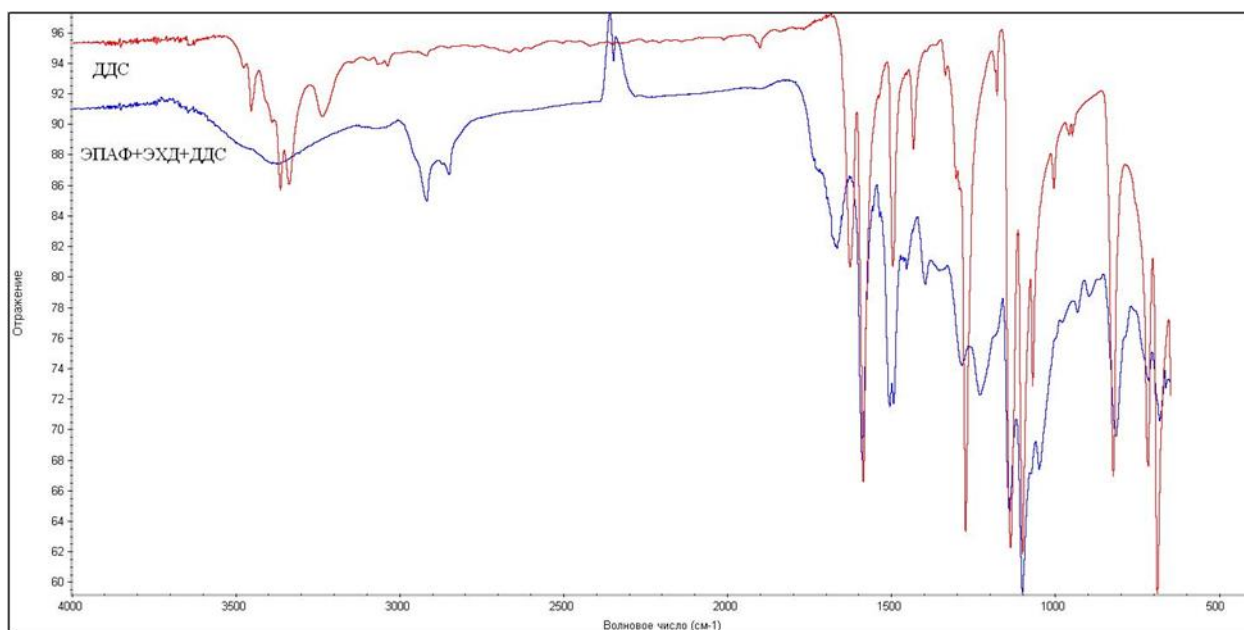


Рисунок 31 – ИК-спектры отвержденной композиции эпоксидных смол и ДДС

На ИК-спектре ГМБМИ (рисунок 32) полосы поглощения 3090 см^{-1} и 956 см^{-1} соответствуют колебаниям двойной углеродной связи, полосы поглощения 1400 см^{-1} и 1445 см^{-1} - колебаниям связи «водород-углерод» в имидном цикле, полоса поглощения 1690 см^{-1} - колебаниям $=\text{C}-\text{N}-$ в имидном цикле.

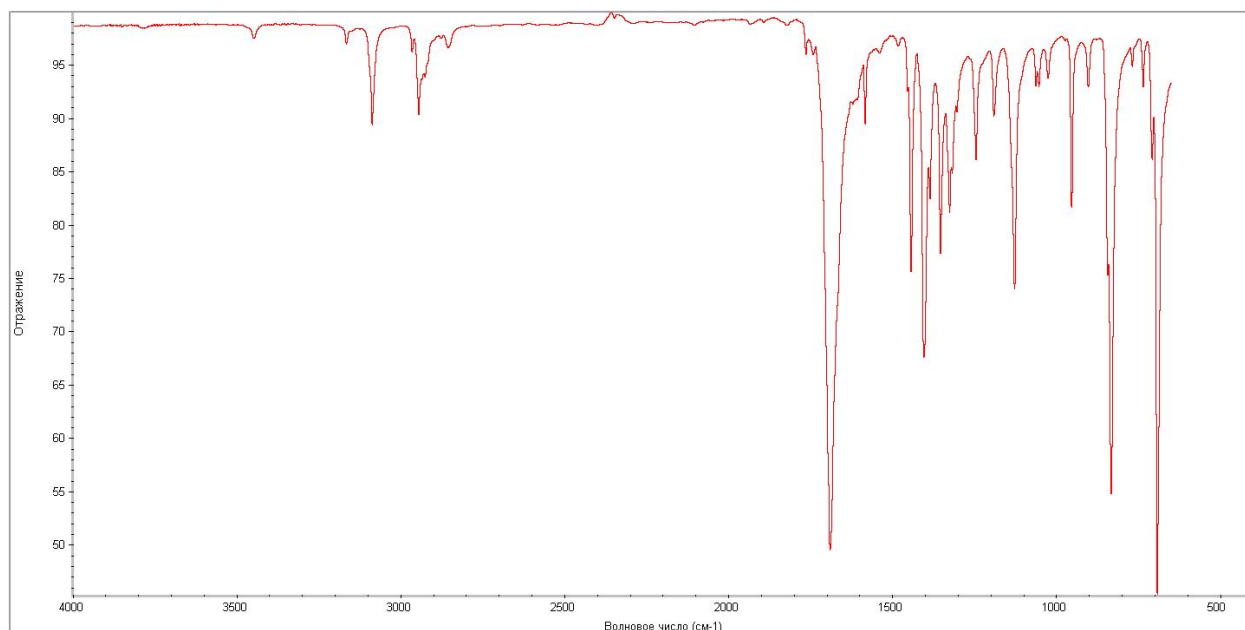


Рисунок 32 – ИК-спектр ГМБМИ

В ИК-спектре связующего ТЭИС-53 поглощения в двойной углеродной связи ГМБМИ (3090 см^{-1} и 956 см^{-1}) отсутствуют (рисунок 33). Это связано с тем, что ГМБМИ гомополимеризуется за счет полиприсоединения по этим кратным связям.

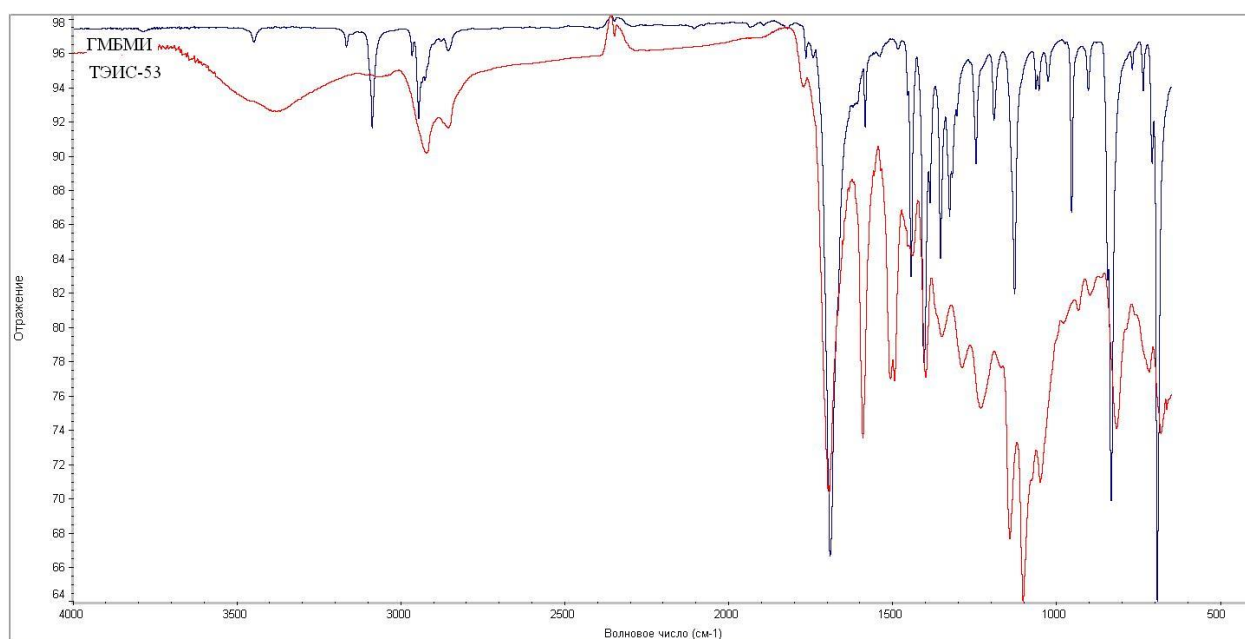


Рисунок 33 – Сравнение ИК-спектров связующего ТЭИС-53 и ГМБМИ

Уменьшение интенсивности на ИК-спектре ТЭИС-53 полос поглощения, соответствующих колебаниям связи -CN в имидном цикле (1400 см^{-1} и 1445 см^{-1}), объясняется тем, что содержание ГМБМИ в ТЭИС-53 невысоко - около 16 %. Полоса поглощения при 1690 см^{-1} , соответствующая колебаниям =C-N- в

имидном цикле, наблюдается и в ИК-спектре связующего ТЭИС-53, что свидетельствует о сохранении имидного цикла (химические реакции по этой группе не протекают).

Анализ данных ИК Фурье-спектроскопии позволяет заключить, что в разработанном связующем происходит образование взаимопроникающих сеток, первая из которых образуется в ходе реакции между эпоксидными смолами и отвердителем, вторая – в результате гомополимеризации ГМБМИ.

Фотографии микроструктуры поверхности отвержденного связующего (рисунок 34), полученного с помощью сканирующего электронного микроскопа свидетельствует об образовании относительно равномерной глобулярной структуры отвержденного полимера. Отсутствие видимых включений или выделения компонентов связующего в отдельные фазы также согласуется с результатами спектральных исследований о формировании структуры взаимопроникающих сеток.

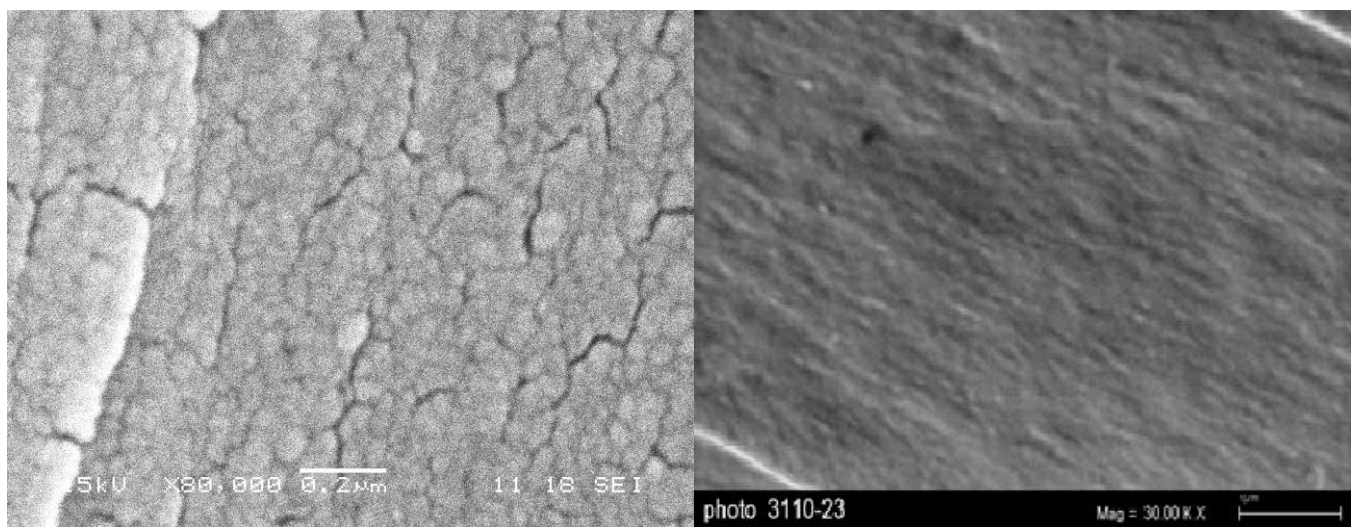


Рисунок 34 – Электронно-микроскопические фотографии поверхности скола отвержденного связующего ТЭИС-53

На рисунке 35 приведено сравнение кривых ДСК связующего ТЭИС-53 с кривыми входящего в его состав ГМБМИ, и композиции эпоксидных смол с отвердителем.

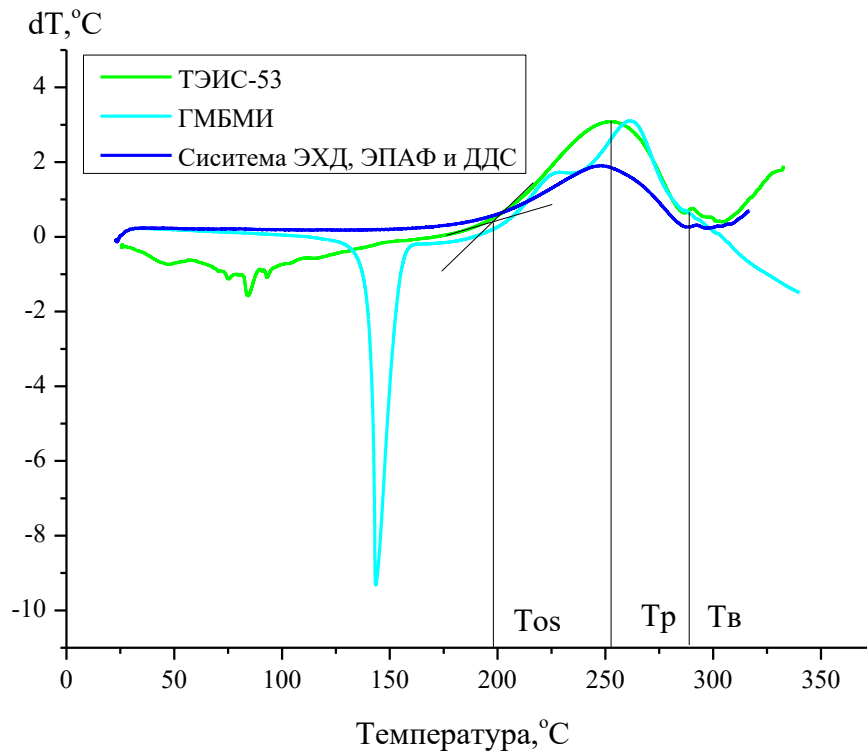


Рисунок 35 – Кривые ДСК ТЭИС-53 и входящих в него компонентов

Температура начала реакции- отверждения для связующего ТЭИС-53 составляет ≈ 200 $^\circ\text{C}$ и примерно совпадает с аналогичными значениями и смеси эпоксидных смол с отвердителем, и ГМБМИ. Такое же сходство наблюдается и для температур окончания реакции отверждения T_v (≈ 275 $^\circ\text{C}$).

Температура максимальной скорости отверждения связующего ТЭИС-53 $T_p \approx 250$ $^\circ\text{C}$. При этом значение данной характеристики для ГМБМИ незначительно (на ≈ 15 $^\circ\text{C}$) выше.

В качестве электрических характеристик разработанного связующего оценивались остаточное удельное объемное сопротивление (ρ_v), относительная диэлектрическая проницаемость (ϵ) и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$). Перед испытаниями образцы термостатировались при 120 $^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Измерения проводились при температуре помещения изотермическом режиме и в сканирующем режиме при изменении температуры до -80 до >250 $^\circ\text{C}$ со скоростью 1 $^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Характер изменения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в диапазоне частот 30 Гц – 10 МГц (рисунок 36)

свидетельствует о дипольно-групповом процессе (стеклообразное состояние) с наименьшим временем релаксации $\lesssim 10^{-8}$ с.

Удельное объемное электрическое сопротивление при температуре помещения составляет $\gtrsim 10^{13}$ Ом·м. Охлаждение вплоть до -80 °С вызывает некоторое увеличение ρ_v . При этом ε монотонно уменьшается (в пределе – на $\simeq 10\%$), в то время как тангенс угла диэлектрических потерь практически не меняется. В совокупности это указывает на сохранение стеклообразного состояния.

Нагрев до температуры ≥ 240 °С приводит к ожидаемому падению удельного объемного электрического сопротивления, однако ввиду ограничения рабочей температуры разрабатываемого связующего 200 °С практического интереса не представляет. При этом на линейно аппроксимированной зависимости $\lg \rho_v(1/T_a)$ (рисунок 37), где T_a – абсолютная температура, наблюдается два излома с энергиями активации электропроводности $\simeq 120$ и $\simeq 220$ кДж/моль соответственно. Это говорит о наличии в материале двух разных сегментов и, таким образом, о возможности существования в нем двух взаимопроникающих сеток.

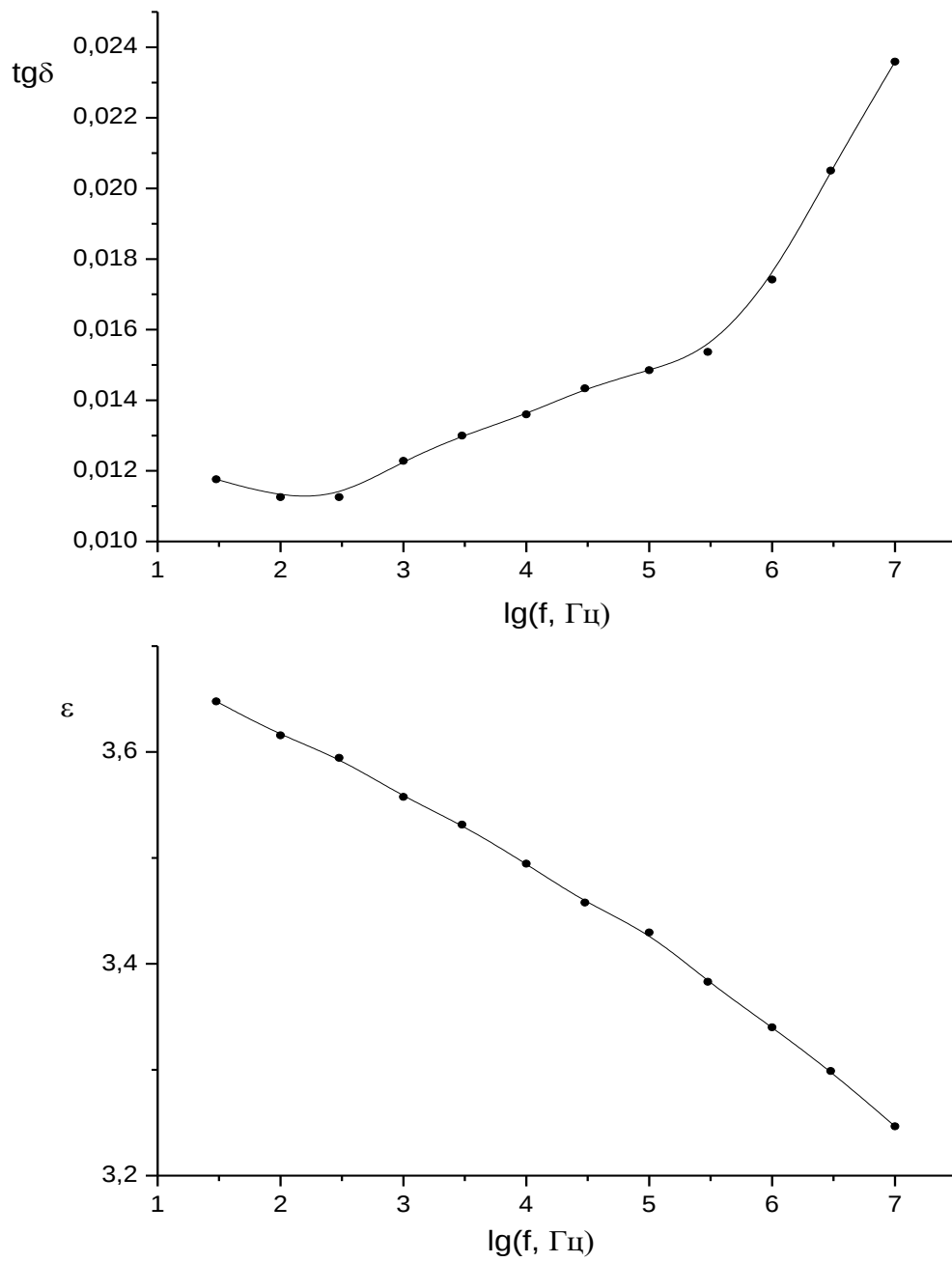


Рисунок 36 - Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) и диэлектрической проницаемости (ϵ)

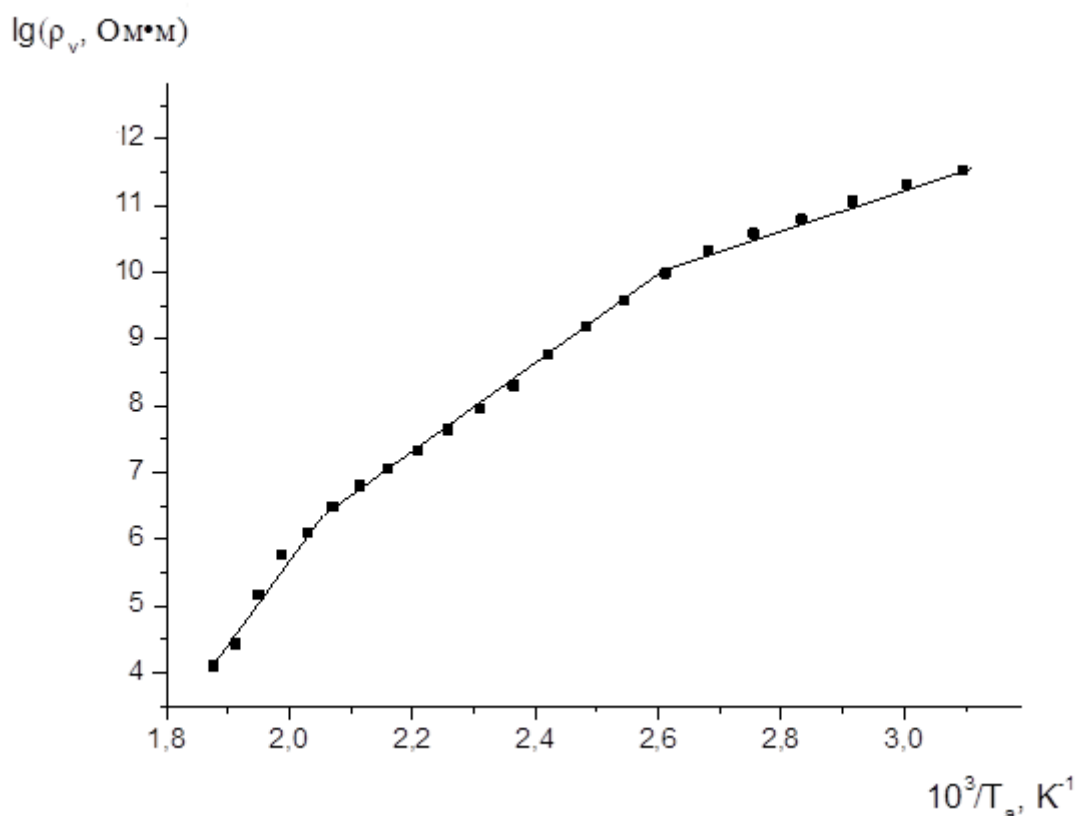


Рисунок 37 - Температурная зависимость удельного объемного электрического сопротивления (ρ_v)

На рисунке 38 приведены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости. При температурах ниже (180-190) °С сегментальное движение не проявляется, что объясняется отсутствием или слабой полярностью соответствующих сегментов. При температуре ≥ 200 °С проявляется дипольно-релаксационный процесс, сопровождаемый увеличением как тангенса угла диэлектрических потерь, так и диэлектрической проницаемости. Снижение удельного объемного электрического сопротивления оказывает существенное влияние на изменение тангенса угла механических потерь при температуре. Исключение его из общих диэлектрических потерь позволило уточнить ход этих зависимостей, обусловленный только релаксацией. По температурным положениям начала резкого подъема диэлектрической проницаемости на разных частотах оценены энергия активации этого процесса (>200 кДж/моль).

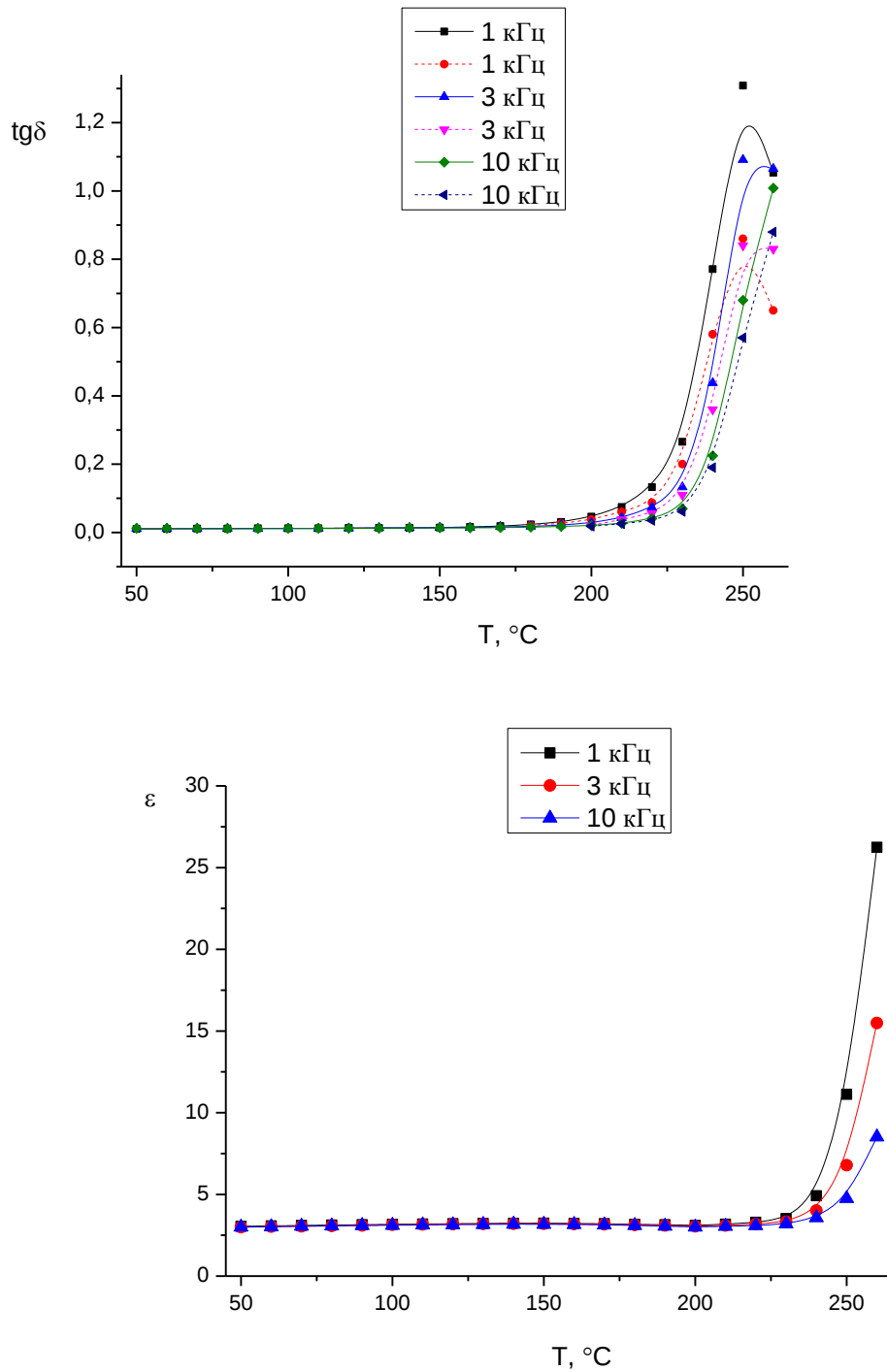


Рисунок 38 - Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости от температуры

На приведенных графиках при температуре $\gtrsim 150$ °C на кривой диэлектрической проницаемости наблюдаются максимумы, отсутствующие на кривой тангенса угла диэлектрических потерь и удельного объемного электрического сопротивления. Их уровень и обратная зависимость температур

их проявления от частоты указывают на небольшую дополнительную сшивку материала.

3.1.4 Исследование механических свойств отвержденного связующего

При создании конструкционных ПКМ значения их механических свойств являются одними из приоритетных. Поэтому важно исследование свойств полимерной матрицы как одной из составляющих композиционных материалов. Кроме того, знание механических свойств матрицы важны в части понимания их вклада в распространение трещин в композите, его расслоения, общей микромеханики разрушения.

Для разработанного связующего ТЭИС-53 были проведены исследования физико-механических свойств. В таблице 13 приведены в сравнении свойства разработанного связующего с отечественным и зарубежными аналогами: связующими HexPly M36 и Cusom 934 фирм Hexcel и Cytec (США). Как видно из таблицы, по значению температуры стеклования связующее ТЭИС-53 не уступает отечественным и зарубежным связующим. По значению предела прочности при изгибе ТЭИС-53 существенно превосходит широко используемое в аэрокосмической отрасли эпоксидное связующее Cusom 934 для автоклавного формования на рабочую температуру 177 °С

Таблица 13 – Сравнение физико-механических свойств различных связующих

Наименование показателя	Значение показателя		
	ТЭИС-53	HexPly M36	Cusom 934
Плотность, г/см ³	1,3	1,2	1,3
Прочность при изгибе, МПа	106	-	69
Температура стеклования, °С	>210	211	194

Для разработанного эпоксидимидного связующего ТЭИС-53 определен критический коэффициент интенсивности напряжений K_{IC} .

Как отмечалось выше, связующим с повышенной теплостойкостью свойственна повышенная хрупкость и низкие значения трещиностойкости –

(0,5-1,0) МПа·м^{1/2} [22]. Значение K_{IC} для разработанного связующего ТЭИС-53, составляет 2,2 МПа·м^{1/2}. Такая высокая трещиностойкость определяется строением выбранного бисмалеимида и образованной системой взаимопроникающих сеток. На рисунке 39 приведен сравнительный анализ значений критических коэффициентов интенсивности напряжений K_{IC} для некоторых зарубежных эпоксидных и БМИ связующих в сравнении с разработанным эпоксимиидным.

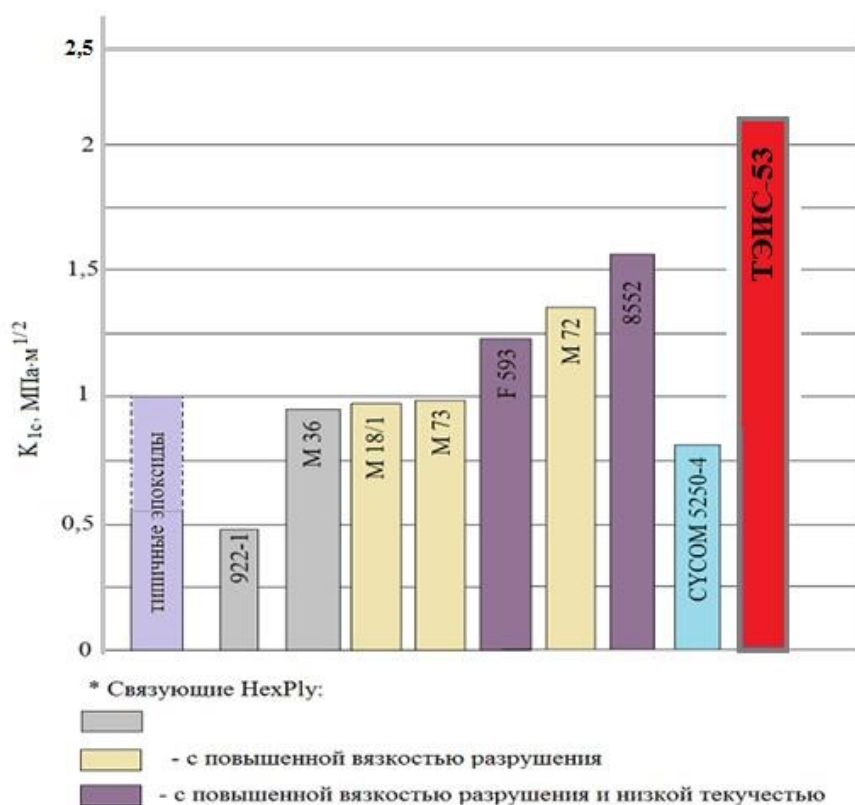


Рисунок 39 - Показатели трещиностойкости эпоксидных и БМИ связующих

На разработанное связующее ТЭИС-53 был выпущен комплект технологической документации, в том числе ТУ 1-596-512-2013.

Согласно ТУ связующее ТЭИС-53 должно соответствовать требованиям таблицы 14.

Таблица 14 - Характеристики связующего ТЭИС-53

Показатель	Требования
Внешний вид и цвет расплава связующего	Однородная вязкая масса красно-коричневого цвета
Динамическая вязкость при 100 °С, Па·с	не более 1,5
Время желатинизации при 170 °С, мин	не менее 5
Температура стеклования отвержденного связующего, °С	не менее 220
Плотность отвержденного связующего, г/см ³	от 1,25 до 1,35
Температурные характеристики реакции отверждения связующего, °С:	
- температура начала отверждения:	от 182 до 192
- температура максимальной скорости отверждения:	от 229 до 239
Тепловой эффект реакции отверждения, Дж/г	не менее 280

Выводы к главе 3

1. Изготовлен ряд композиций на основе совмещения эпоксидных и бисмалеимидной составляющих, из которых, на основании теплостойкости и реологических характеристик, выбран наиболее перспективный состав связующего.

2. Методами ИК-спектроскопии, электронной микроскопии, дифференциально-сканирующей калориметрии, а также рядом исследований диэлектрических характеристик разработанного связующего подтверждено образование в нем взаимопроникающих сеток.

3. Исследованы характеристики отвержденного связующего, в том числе показана его высокая трещиностойкость по сравнению с зарубежными аналогами.

ГЛАВА 4

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПКМ

В ходе настоящей работы была проведена оценка возможности изготовления высококачественных (низкопористых) ПКМ на основе разработанного эпоксибисмалеимидного расплавного связующего и стеклянной конструкционной ткани Т-10-14 по следующим технологиям безавтоклавного формования: вакуумной, дифференциальной вакуумной и пропиткой под давлением.

На первом этапе разработки технологий формования были определены особенности смачивания разработанным связующим моноволокон стеклянной конструкционной ткани Т-10-14, которая в дальнейшем применялась в качестве наполнителя.

4.1 Оценка смачивающей способности эпоксибисмалеимидным связующим поверхности моноволокон нитей стеклоткани Т-10-14

Первым и необходимым этапом формирования полимерного композита является смачивание поверхности наполнителя связующим. В процессе смачивания формируется поверхность раздела между жидкостью и твёрдым телом (общая граница раздела между компонентами будущего композита при пропитке полимерным связующем волокнистой структуры). Способность связующего смачивать поверхность армирующего наполнителя оценивают по значениям равновесных краевых углов. При этом проводят исследование геометрических параметров малых капель связующего, нанесённых на волокно.

Результаты исследования смачивающей способности поверхности моноволокон нитей стеклоткани Т-10-14 разработанным эпоксибисмалеимидным связующим ТЭИС-53 отображены на рисунке 40 и в таблице 15. Для достоверности имитации процесса смачивания замасливатель не удалялся.

Таблица 15 - Краевые углы смачивания связующее-волокно

Температура, °C	Краевой угол смачивания, θ°
80	45,85
82	39,95
84	34,30
86	34,40
88	31,06
90	27,06
92	25,62
94	25, 42
96	25,24
98	24,40
100	23,63

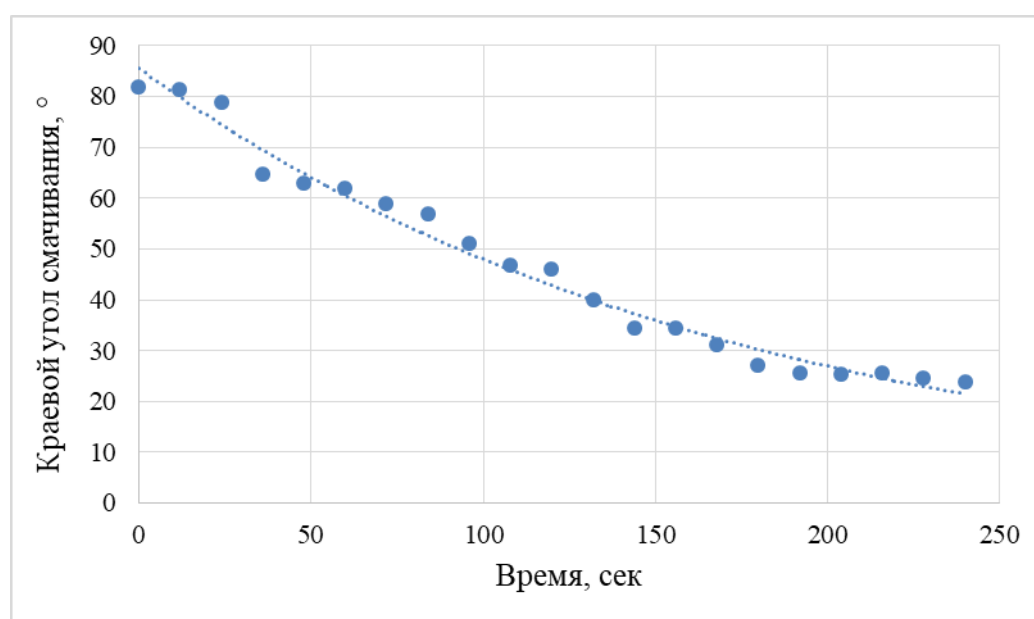


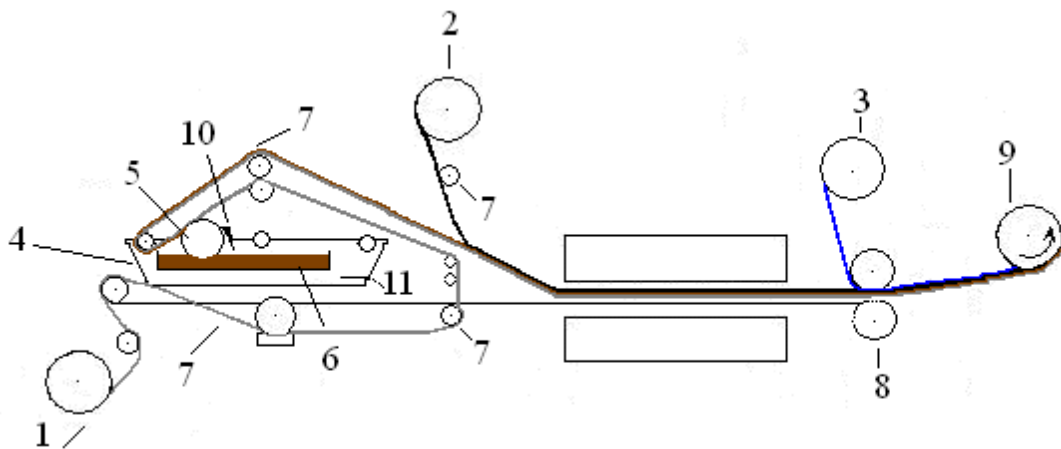
Рисунок 40 - Зависимость краевого угла смачивания от времени (скорость подъема температуры - 10 °C/мин)

Угол смачивания при подъеме температуры с 80 до 100 °C уменьшается почти вдвое. Эти данные учитывались при выборе режима пропитки наполнителя связующим, а также при отработке температурно-временного режима формования стеклопластика.

4.2 Изготовление препрега и исследование его свойств

Первым этапом изготовления ПКМ по технологиям вакуумного и дифференциального вакуумного формования является изготовление препрега.

Препрег изготавливали на лабораторной установке УЭКМ-006, совмещенной с краевой клеевой машиной (рисунок 41). Пленку связующего контролируемой толщины при выбранной температуре наносили на силиконизированную бумагу. Толщина пленки определяется температурой связующего и зазором между обогреваемым валом наноса связующего 5 и обогреваемым ракелем 10. Температуру связующего контролировали с помощью термопары 11 и, при необходимости, варьировали в необходимых пределах. Стеклоткань Т-10-14 сматывалась с размоточного устройства 2, проходила через протягивающие валы 7 и совмещалась с пленкой связующего. Далее совмещенная с волокнистым наполнителем пленка связующего проходила через прижимные валы 8 и наматывалась на приемный барабан 9.



- | | |
|---|-----------------------|
| 1, 3- катушки с антиадгезионной бумагой | 7 - направляющие валы |
| 2 - катушка со стеклотканью | 8 - прижимные валы |
| 4 - узел наноса связующего | 9 - приемный вал |
| 5 - вал узла наноса связующего | 10 - ракекль |
| 6 - съемная ванночка | 11 - термопара |

Рисунок 41 – Схема установки для получения армированной пленки связующего

Изготовленный препрег использовали при разработке технологий вакуумного и дифференциального вакуумного формования ПКМ.

Для оценки свойств изготовленного препрега и выбора режимов формования были проведены следующие испытания:

- определение компонентного состава;
- определение реологических характеристик методом динамического механического анализа.

Содержание связующего в препреге составляло (40 ± 3) % масс. Исследование препрега методом ДМА проводили на вискоанализаторе в режиме сдвига и нагреве по предполагаемому температурно-временному режиму формования, состоящему из двух стадий температурной выдержки. Результаты исследований представлены на рисунках 42-44.

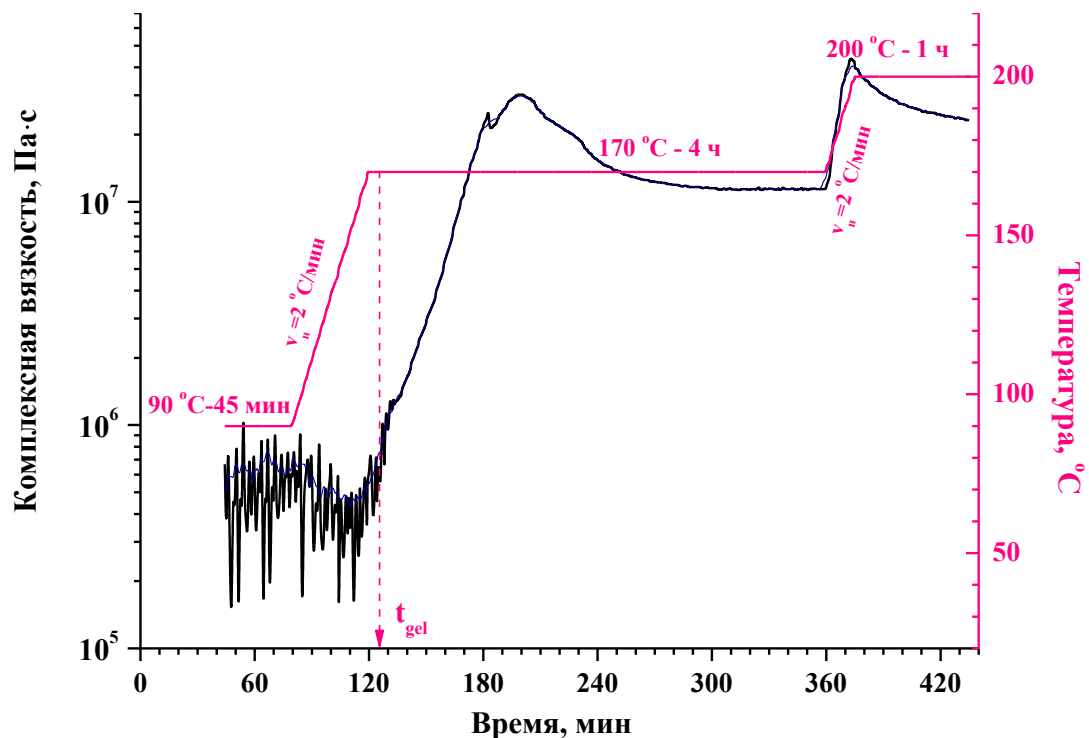


Рисунок 42 - Изменение комплексной вязкости препрега ТЭИС-53/Т-10-14 от времени проведения процесса

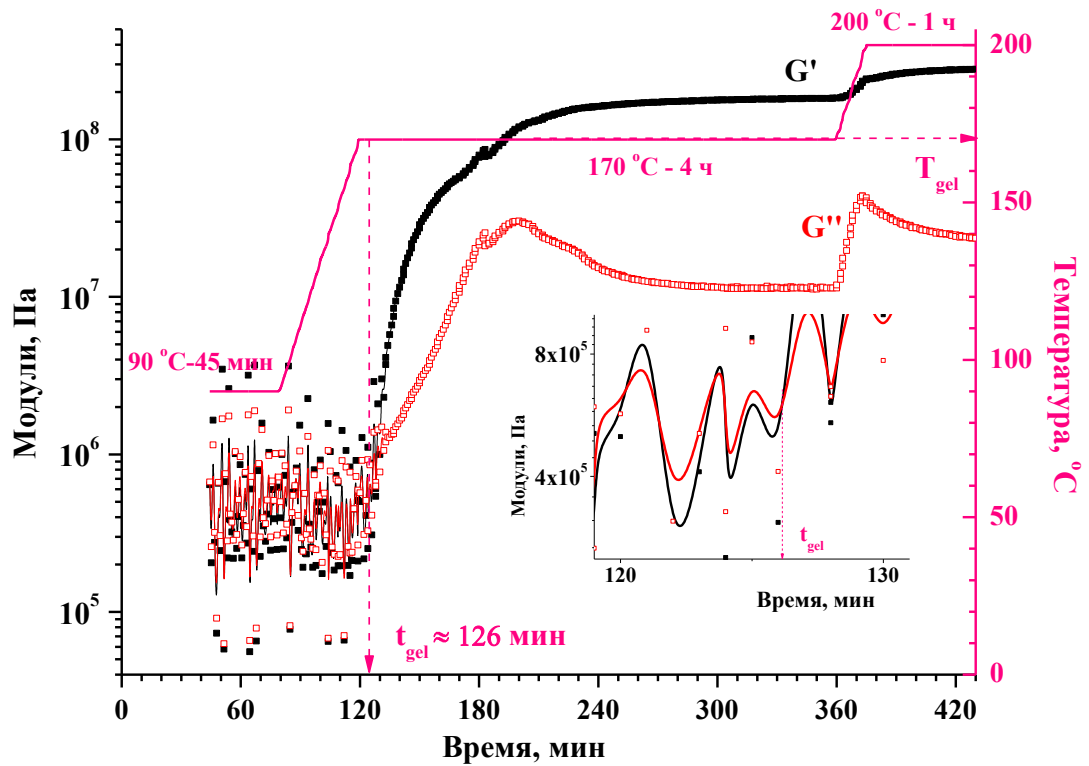


Рисунок 43 - Изменение комплексной модулей упругости и потерь препрега ТЭИС-53/Т-10-14 от времени проведения процесса

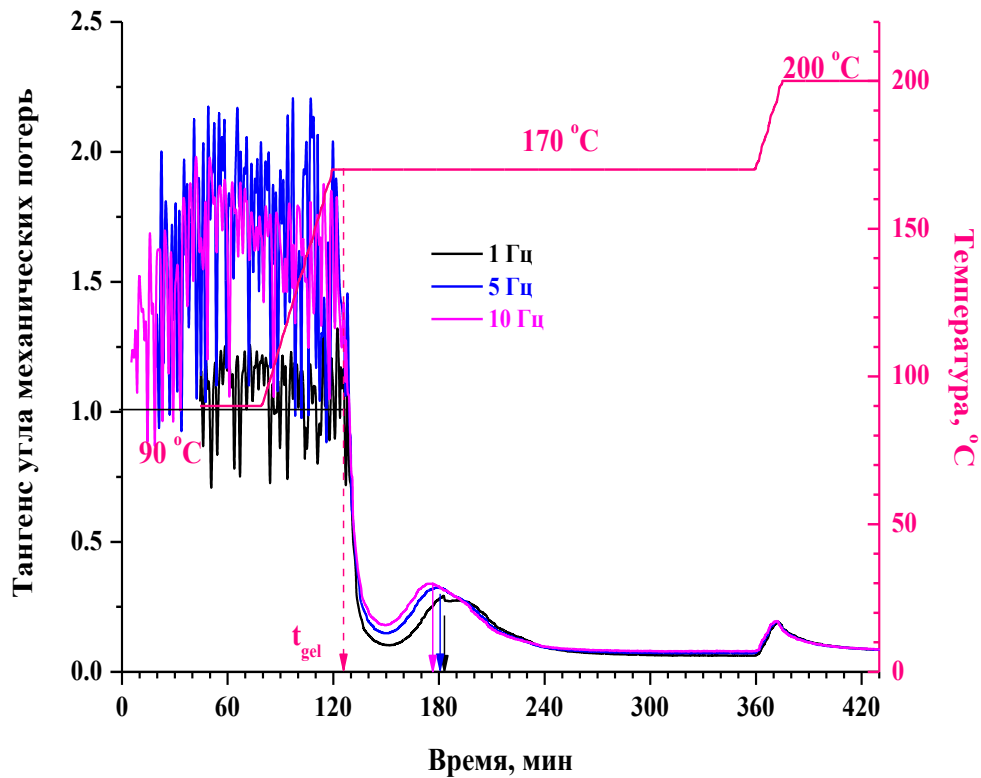


Рисунок 44 - Частотная зависимость тангенса угла механических потерь препрега ТЭИС-53/Т-10-14 от времени проведения процесса

Время гелеобразования, определенное по точке пересечения модулей

упругости и потерь (рисунок 42), составляет ≈ 126 мин, гелеобразование происходит в начале второй изотремической выдержки при температуре ≈ 170 °С.

На второй температурной выдержке (170 °С) на зависимости $\text{tg}\delta \sim t$ (рисунок 44) наблюдается нерелаксационный пик, свидетельствующий о доотверждении материала. При переходе на температуру термообработки (200 °С) на зависимостях $\eta^* \sim t$, $G'' \sim t$ и $\text{tg}\delta \sim t$ наблюдается небольшое снижение исследуемых показателей, что свидетельствует о неполном отверждении стеклопластика при температуре 170 °С в течение 4 ч и подтверждает необходимость последующей термообработки.

Зачастую между операцией изготовления препрега и его переработкой в ПКМ проходит некоторое время. Соответственно, необходимо иметь знания об изменении технологических и эксплуатационных свойств препрега с течением времени. Наиболее критично при этом хранение препрега при температуре помещения.

Для оценки жизнеспособности изготовленного препрега были проведены исследования его свойств в процессе хранения при температуре помещения. Свойства препрега исследовали методом ДСК (определяя степень отверждения связующего в препреге) и методом ДМА, определяя изменение его реологических свойств.

В таблице 16 приведены результаты испытаний методом ДСК. Степень отверждения связующего в препреге после его хранения в течение 10 суток не превышает 5 %, что говорит о сохранении жизнеспособности.

Прогноз времени превращения препрега, проведенный методом ДСК, показал, что при температуре 20 °С степень превращения достигнет 10 % через 19 суток.

Таблица 16 – Определение степени отверждения связующего в препреге

Исследуемый образец		Масса образца, г		Степень отверждения, %
		до проведения испытаний	после проведения испытаний	
Препрег ТЭИС-53/Т10-14 исходный	1	0,02485	0,02410	0
	2	0,02221	0,02180	
Препрег ТЭИС-53/ Т10-14 после хранения при 20 °С в течение 10 суток	1	0,02196	0,02143	5,0
	2	0,02315	0,02213	

На рисунке 45 представлены реологические свойства препрега ТЭИС-53/Т-10-14 сразу после его изготовления и после хранения при 20 °С в течение 10 суток. Как видно из рисунка, характер изменения комплексной вязкости препрега ТЭИС-53/Т-10-14 после хранения в течение 10 дней при 20 °С остался практически неизменным в сравнении с исходным образцом, что говорит о сохранении жизнеспособности препрега при его хранении в течение этого времени.

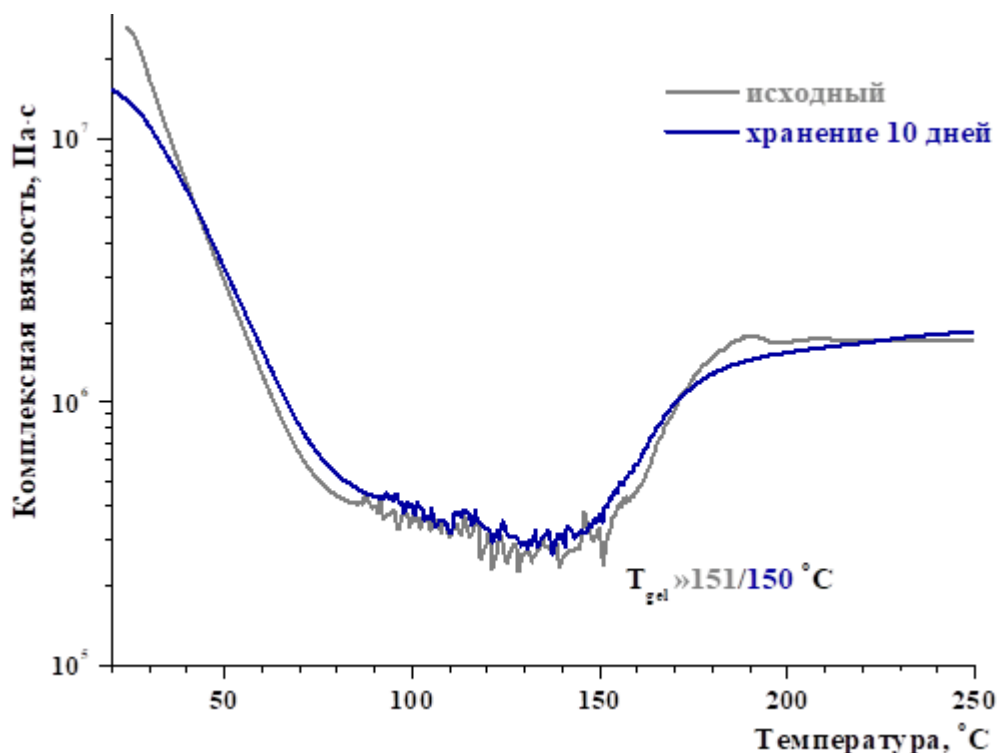


Рисунок 45 –Зависимость комплексной вязкости препрега ТЭИС-53/Т-10-14 от температуры

4.3 Изготовление эпоксибисmaleимидных стеклокомпозитов безавтоклавными методами формования

4.3.1 Изготовление ПКМ на основе связующего ТЭИС-53 методом вакуумного формования

Первой технологией формования ПКМ на основе разработанного эпоксидного связующего ТЭИС-53 было опробовано вакуумное формование.

Требуемые свойства стеклопластиков достигаются только в случае реализации оптимального режима формования препрега.

Исходя из данных предварительных исследований связующего и препрега на его основе, был выбран режим вакуумного формования стеклопластиков на основе эпоксидного связующего ТЭИС-53 и стеклоткани Т-10-14, представленный в таблице 17.

Таблица 17 – Технологические режимы изготовления ПКМ на основе ТЭИС-53 методом вакуумного формования

Технологическая ступень	Режим 1		Режим 2	
	Температура, °C	Длительность, ч	Температура, °C	Длительность, ч
Предварительное вакуумирование	25±5	0,5	25±5	0,5
Первая выдержка	110	0,75	90	0,75
Вторая выдержка	170	4	170	4
Дополнительная термообработка	200 °C в течение 2 ч			

Выход на температуры выдержки проводился со скоростью 2 °C/мин.

Методом динамического механического анализа были проведены исследования свойств препрега, отверждаемого по обоим режимам. На рисунке 46 представлены зависимости комплексных вязкостей связующих от времени при изменении температуры согласно режимам 1 и 2. Значение минимальной комплексной вязкости связующего для режима 1 значительно ниже, чем для режима 2. Значения минимальной вязкости для образца, отверждаемого по режиму один, столь низки, что могут привести к излишнему оттоку

связующего и, как следствие, к повышенной пористости изготовленного ПКМ. В то же время вязкость отверждаемого по режиму 2 образца позволит и качественно пропитать наполнитель, и ограничить отток связующего. Исходя из этих соображений, в качестве режима формования был выбран режим 2.

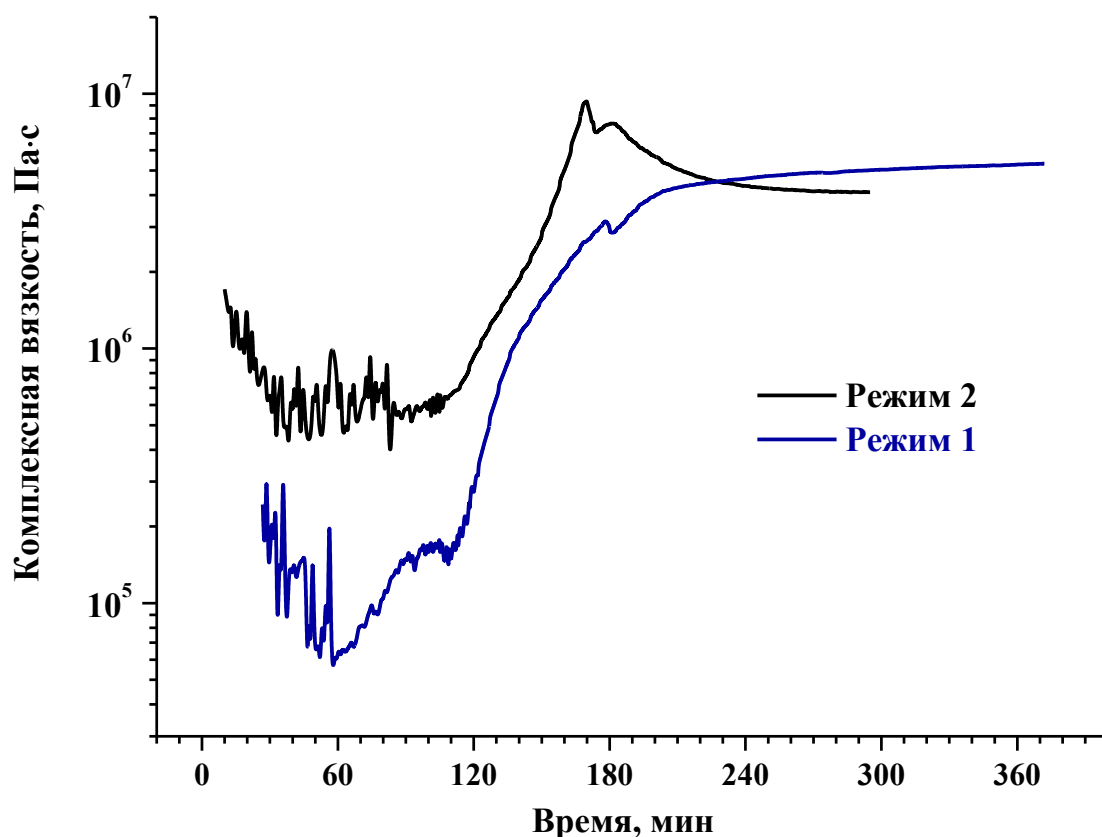


Рисунок 46 - Зависимость комплексной вязкости препрега ТЭИС-53/Т-10-14 от времени при различных режимах

В процессе отработки технологии вакуумного формования были изготовлены образцы, представленные в таблице 18. Используемые различные схемы выкладки представлены на рисунке 47.

Таблица 18 – Зависимость свойств ПКМ от схемы выкладки

№ образца	Схема выкладки	Отток связующего, % мас.	Компонентный состав, % об.		
			наполнитель	связующее	поры
1	1	0,3	40	42,7	17,2
2	1	7	39,8	59,3	0,8
3	2	9,6	40,2	53,1	6,7
4	2	13,3	38,4	51,4	10,2
5	2	12,8	37,3	56,9	5,8
6	2	13,9	39,4	53,4	7,2
7	1	7,4	41,6	57,1	1,4
8	3	18	43,5	48,1	8,4
9	1	6,3	35,8	63,3	0,9
10	1	2	43,1	55,9	1,7

Номер выкладки	Схема выкладки
1	
2	
3	

1- оснастка

6 - образец

2 - герметизирующий жгут

7 - перфорированная пленка

3 - вакуумный мешок

8 - цулага

4 - дренажный материал

9- фильтровальная ткань

5 - разделительная пленка

Рисунок 47 - Различные схемы выкладки при вакуумном формовании

Использование фильтровальной ткани, как и двух слоев перфорированной пленки, ведет к усилению оттока связующего в процессе формования, что является одной из причин повышенной пористости. В связи с этим, оптимальной для вакуумного формования экспериментальных образцов стеклопластика признана схема выкладки технологического пакета № 1. При этой выкладке на оснастку 1 укладывается слой разделительной пленки 5. Затем на разделительную пленку 5 укладывается пакет 6, из количества слоев препрега, рассчитанное из требуемой толщины ПКМ. На пакет выкладывается перфорированная пленка 7, которая позволяет выходить летучим компонентам, но препятствует оттоку связующего. Сверху помещается разделительная пленка 5, затем цулага 8. После сборки оборачивается дренажным материалом 4 и запаковывается в вакуумный мешок 3 и герметизируется барьерным жгутом 2.

Разработанная технология вакуумного формования образцов стеклопластика оформлена технологической инструкцией.

4.3.2 Изготовление ПКМ на основе связующего ТЭИС-53 методом дифференциального вакуумного формования

В результате исследований связующего и препрега, описанных выше, были выбраны и опробованы несколько режимов изготовления ПКМ на основе связующего ТЭИС-53 по технологии дифференциального вакуумного формования (таблица 19) [62].

Первым шагом при проведении каждого режима было вакуумирование выложенного образца при комнатной температуре для его уплотнения и удаления захваченного между слоями воздуха. Значение вакуума во внутреннем пакете при этом составляло $-1,0 \text{ кгс/см}^2$. Вакуум во внешнем пакете отсутствовал.

По окончании выдержки при комнатной температуре устанавливали требуемое значение вакуума во внутреннем и внешнем пакетах. Скорость подъема температуры для всех режимов составляла $2 \text{ }^\circ\text{C/мин}$.

Таблица 19 – Режимы изготовления ПКМ по технологии дифференциального вакуумного формования

Технологическая ступень	Номер режима						
	1	2	3	4	5	6	7
Вакуумирование при комнатной температуре	40 мин						
Вакуум во внешнем пакете, кгс/см ²	- 0,8	- 1,0	- 0,8	- 0,5	- 0,8	- 0,8	- 0,8
Вакуум во внутреннем пакете, кгс/см ²	- 1,0	- 0,9	- 0,8	- 1,0	- 1,0	- 0,8	- 0,8
Температура первой выдержки, °С	90	100	100	100	100	100	-
Длительность первой выдержки, мин	45	35	35	35	35	15	-
Температура второй выдержки, °С	170 °С						
Длительность второй выдержки	240 мин						
Дополнительная термообработка	200 °С в течение 2 ч						

Скорость подъема температуры составляет 2 °С/мин.

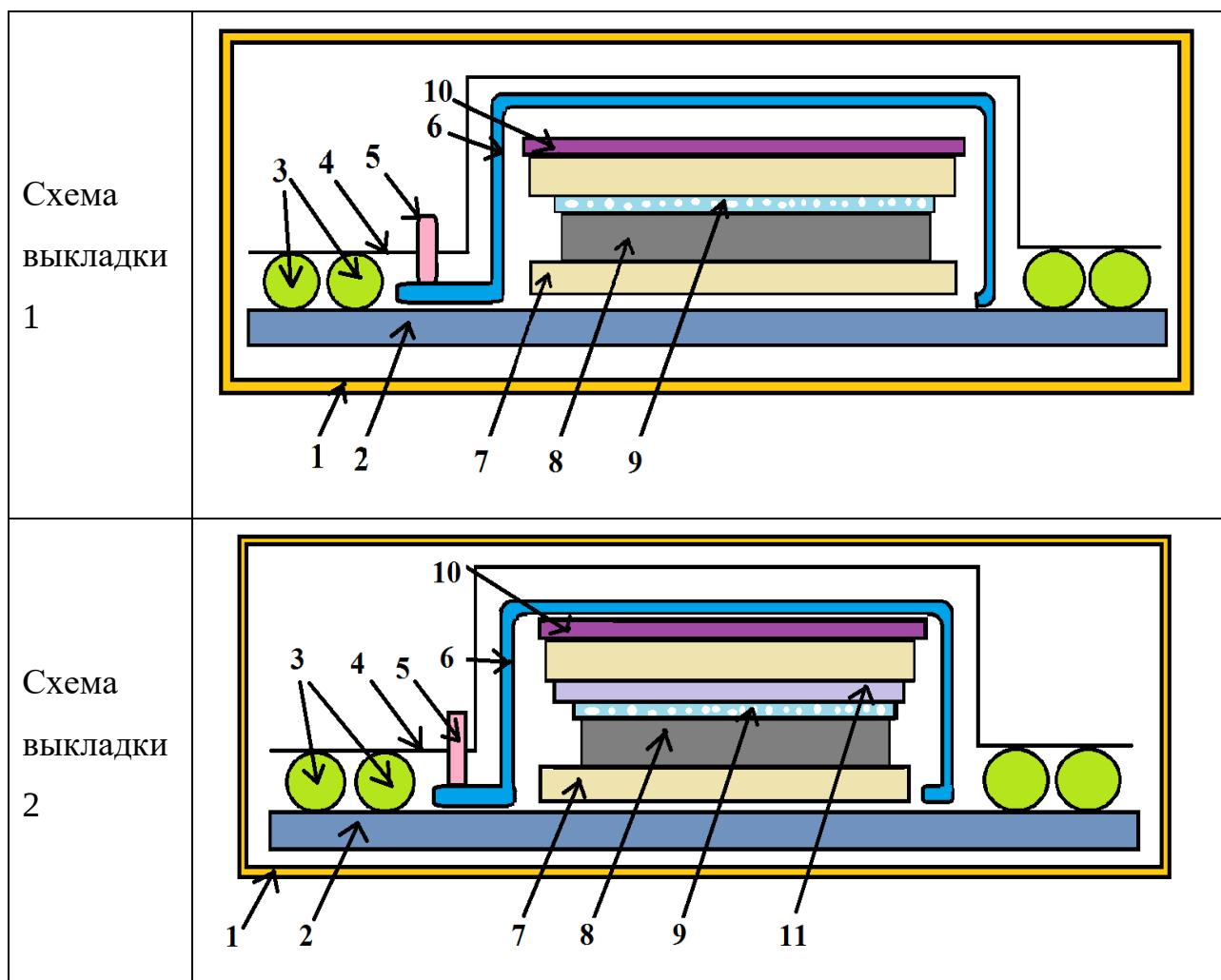
Для режимов 1-6 по окончании первой температурной выдержки вакуум во внешнем вакуумном пакете полностью снимался. Во внутреннем пакете до окончания второй температурной выдержки устанавливали абсолютный вакуум. Для режима 7 первая температурная выдержка отсутствует. При температуре 110 °С внешний вакуум снимается, а вакуум во внутреннем пакете достигает значения - 1 кгс/см².

Температура второй выдержки, как и при вакуумном формовании, не превышала заданных в техническом задании 180 °С.

Охлаждение образцов после завершения процесса формования для всех режимов происходило инерционно. Все образцы дополнительно термообработывали при температуре 200 °С в течение 2 ч.

Кроме исходных характеристик препрега и режима формования, на качество композиционных материалов оказывает влияние схема упаковки образца при формовании. На рисунке 48 приведены две схемы упаковки образцов, опробованные в ходе настоящей работы. Принципиальным отличием между ними является наличие слоя фильтровальной ткани, уложенный между перфорированной и разделительной пленками в схеме № 2. Для выбора режима

формования и схемы выкладки были изготовлены образцы стеклопластиков, характеристики которых приведены в таблице 20.



1 - термошкаф вакуумный

2 - оснастка

3 - герметизирующий жгут

4 - вакуумный мешок

5 - штуцер

6 - дренажный материал

7 - разделительная пленка

8 - образец

9 - перфорированная пленка

10 - цулага

11- фильтровальная ткань

Рисунок 48 – Схематические изображения вариантов выкладки образцов

Как видно из таблицы, пористость всех изготовленных образцов достаточно высокая. Использование фильтровальной ткани при выкладке ведет к усилению оттока связующего в процессе формования, что, вероятно, является одной из

причин повышенной пористости. В связи с этим, оптимальной для дифференциального вакуумного формования экспериментальных образцов стеклопластика на основе эпоксимида связующего ТЭИС-53 признана схема выкладки технологического пакета № 1. При этой выкладке на оснастку 1 укладывается слой разделительной пленки 5. Затем на разделительную пленку 5 укладывается пакет 6, состоящий из требуемого количества слоев препрега. Далее следует слой перфорированной пленки 7, пропускающий летучие, но препятствующий оттоку связующего. За ним следует слой разделительной пленки 5, на которую помещают цулага 8. Подготовленную таким образом сборку оборачивается дренажной тканью 4 и запаковывают в вакуумный мешок 3, герметизируя жгутом 2. Двойной барьерный жгут использовался с целью лучшей герметизации и предотвращения отрыва внутреннего пакета при дифференциации давлений.

Оптимальным режимом формования был признан режим №3. Отток связующего при данном режиме минимальный, что обеспечивает более точное соотношение «связующее/наполнитель» и меньшую пористость.

Таблица 20 – Зависимость свойств ПКМ от режима и схемы выкладки при дифференциальном вакуумном формовании

№ образца	№ режима	Схема выкладки	Отток связующего, % масс.	Компонентный состав, % об.		
				наполнитель	связующее	поры
2	1	1	5,7	55,5	38,5	6,0
3	1	1	5,8	57,7	36,7	5,6
5	5	1	6,1	55,0	39,6	5,4
6	5	1	7,1	50,4	43,5	6,1
8	4	1	6,3	57,9	37,4	4,7
9	3	1	2,5	63,7	33,5	2,8
10	5	1	0,8	63,1	31,2	5,7
11	4	1	4,3	53,2	42,1	4,7
13	5	2	10,2	56,0	35,4	8,6
14	2	2	7,5	52,0	42,3	5,7
19	6	2	8,4	55,1	37,0	7,9
20	6	2	8,2	55,7	37,0	7,3
21	7	2	8,3	59,6	33,6	6,8

Выбранная технология дифференциального вакуумного формования образцов стеклопластика оформлена технологической инструкцией.

4.3.3 Изготовление ПКМ на основе связующего ТЭИС-53 пропиткой под давлением

Для выбора технологических параметров режима пропитки под давлением было проведено изучение деформационных свойств многослойных волокнистых структур на основе стеклоткани Т-10-14.

Пористые структуры, сформированные из тканей или жгутов в виде пакетов, имеют определенные технологические свойства, на основании которых рассчитывают параметры процессов их уплотнения при любых методах формования слоистых стеклокомпозитов.

Наиболее важными из них являются:

- линейная плотность ткани — масса единицы длины $\rho_{\text{лин}}$, г/км;
- поверхностная плотность ткани — масса единицы поверхности $\rho_{\text{пов}}$, г/м²;
- плотность стеклянного волокна $\rho_{\text{в}}$, кг/м³;
- диаметр элементарного стекловолокна d , мкм;
- толщина ткани δ_0 , мм;
- относительное объемное содержание межволоконных пор $\Pi = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{пак.}}}$.

Поры в волокнистых структурах подразделяют на микроскопические — каналы между элементарными волокнами, величина которых определяется диаметром и плотностью укладки волокон в нитях и макроскопические — каналы между нитями в тканях.

В зависимости от ориентации пор волокнистые структуры с точки зрения фильтрационных свойств могут быть изотропными и анизотропными. Ткани являются микро-макропористыми однородно - анизотропными плоскими структурами с ортогональными осями анизотропии.

Величина деформаций пакетов, собранных из волокнистых структур, в значительной степени зависит от типа и ориентации пор, поскольку объемная

деформация волокон в силу высокого модуля упругости материала, из которого они изготовлены, пренебрежимо мала.

В процессе уплотнения пакетов из волокнистых структур - операции, характерной практически для всех методов формования стеклокомпозитов: автоклавных, прессовых и неавтоклавных, происходит уменьшение толщины пакета и объема межволоконного и межнитяного пространства.

Ранее на кафедре ТКММ МАИ был разработан методический подход оценки деформируемости многослойного пакета из тканей с различной схемой переплетения нитей, их природы и геометрических параметров волокна и ткани.

В настоящей работе этот подход был использован для изучения механизма уплотнения сухих пакетов, непропитанных связующим, собранных из 8 слоёв ткани Т-10-14 в режиме постепенного ступенчатого повышения давления с последующей ступенчатой разгрузкой.

По результатам экспериментов строили кривые в координатах $H_p = f(p)$, которые затем с помощью уравнений:

$$P = \varphi_c = 1 - \frac{\rho_{\text{пов.т}}}{H \rho_{\text{в.}}} \quad \text{и} \quad \varphi_{\text{в}} = \frac{\rho_{\text{пов.т}}}{H \rho_{\text{в.}}}.$$

где $\varphi_c, \varphi_{\text{в}}$ –объемное содержание связующего и волокна в пакете, соответственно;

P – объемное содержание пор уплотненного пакета;

$\rho_{\text{пов.}}, \rho_{\text{в.}}$ –поверхностная плотность ткани и волокна, соответственно;

n – количество слоев ткани в пакете;

H – толщина пакета при заданном давлении уплотнения;

пересчитывали в зависимость $\varphi_{\text{в}} = f(p)$. На рисунках 49-51 представлены кривые уплотнения тканей, построенные по данным, приведённым в таблице 21. Каждая точка кривой соответствует среднеарифметическому значению величин, полученных в результате проведения пяти параллельных опытов.

Приведённые данные полностью подтверждают выводы, сделанных в процессе анализа предложенных реологических моделей:

- при одном и том же давлении деформации пропитанных пакетов оказываются на 8–10 % больше деформации непропитанных;

- в разгруженном после уплотнения пропитанном пакте остаются преимущественно собственно необратимые деформации. Так называемые условно-упругие необратимые деформации становятся практически полностью обратимыми вследствие резкого уменьшения трения между волокнами.

Таблица 21 – Зависимость толщины и относительного объёмного содержания волокон в пакете ткани Т-10-14 от давления уплотнения

р, кгс/см ²	сухой пакет		сухой пакет	
	Н, мм (нагнетание)	Н, мм (разгрузка)	V, % (при нагнетании)	V, % (при разгрузке)
0,10	2	1,44	36,80	51,11
1	1,49	1,36	29,40	54,12
2	1,39	1,3	52,95	56,62
3	1,32	1,26	55,76	58,41
4	1,27	1,22	1,16	59,84
5	1,23	1,18	59,84	62,37
6	1,20	1,18	1,13	61,33
7	1,18	1,14	62,37	63,45
8	1,16	1,13	63,45	65,13
9	1,14	1,12	64,56	65,71
10	1,12	1,12	65,71	65,71

В результате математической обработки было установлено, что полученные кривые в координатах $[\ln(\varphi_{в(р)} - \varphi_{в(о)}) - \ln p]$ линеаризуются и могут быть описаны следующим уравнением:

$$\varphi_{в(р)} = \varphi_{в(о)} + c p^n, (3)$$

откуда

$$p = \sqrt[n]{\frac{\varphi_{в(р)} - \varphi_{в(о)}}{c}}, (4)$$

В уравнениях 3 и 46

- $\varphi_{в(p)}$ — относительное объёмное содержание в пакете волокон при давлении уплотнения;

- $\varphi_{в(0)}$ — относительное объёмное содержание волокон при $p = 0,01$ МПа;

- c, n — эмпирические константы.

В таблице 22 приведены эмпирические константы и $\varphi_{в(0)}$ для исследуемой ткани.

Таблица 22 - Эмпирические константы математической модели с корреляцией 0,92–0,95 процесса уплотнения пакетов стеклоткани Т-10-14

$\varphi_{в(0)}$	$c, \text{МПа}^{-n}$	n
0,37	12,6	0,37

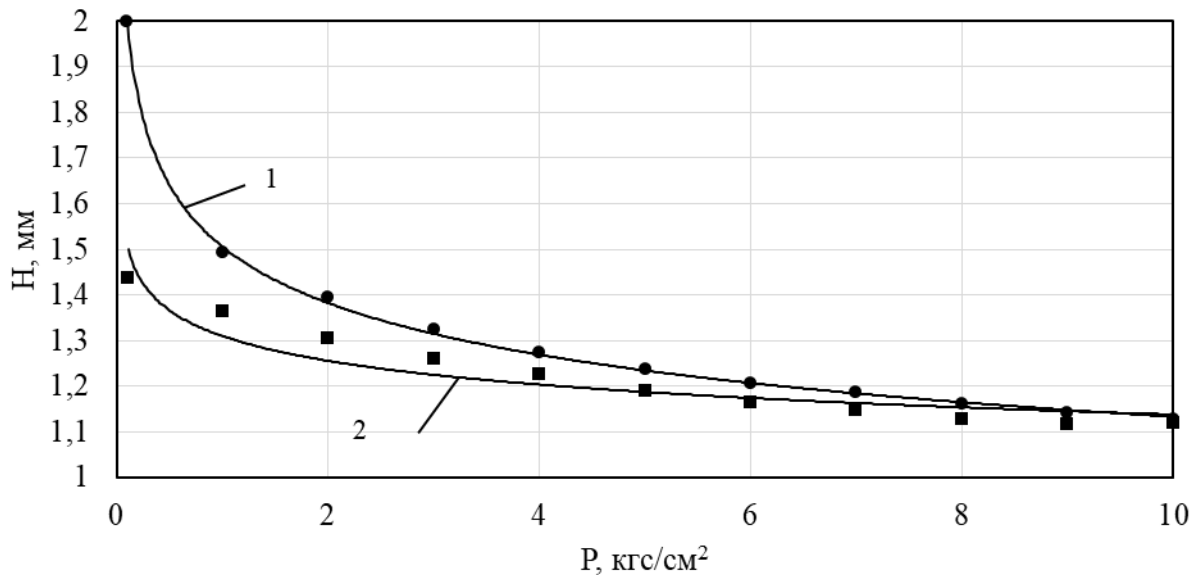


Рисунок 49 – Влияние величины приложенного давления уплотнения на толщину пакета ткани Т-10-14 при нагружении (1) и при разгрузке (2)

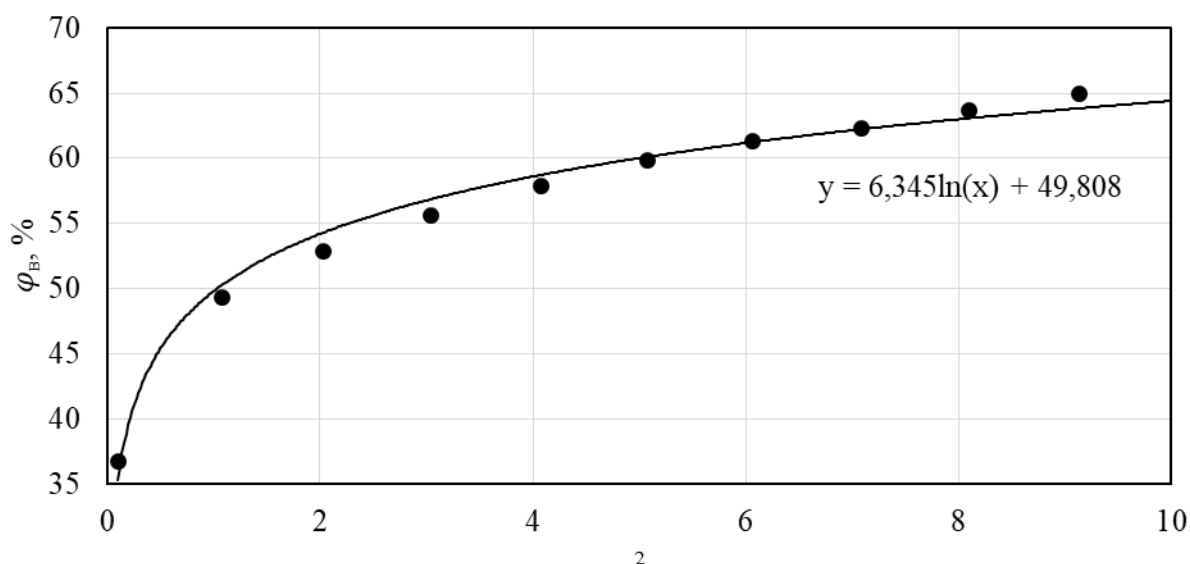


Рисунок 50 – Влияние приложенного давления на относительное объёмное содержание волокна в пакете ткани Т-10-14

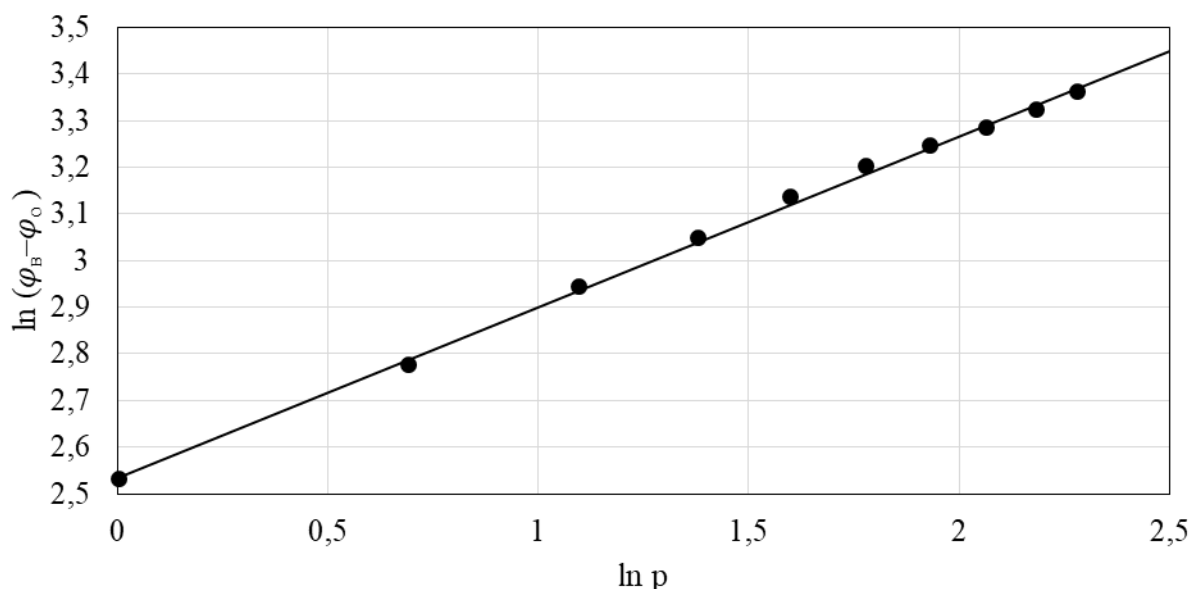


Рисунок 51 – Зависимость относительного объема содержания волокна в пакетах из сухой ткани от давления уплотнения

Полученные результаты учитывались в дальнейшем выборе режима изготовления ПКС по технологии пропитки под давлением.

Для получения ПКМ по технологии пропитки под давлением на основе разработанного связующего ТЭИС-53 и стеклянной конструкционной ткани Т-10-14 в обработанную антиадгезионной смазкой пресс-форму помещали требуемое количество заранее выкроенных слоев наполнителя.

Исходя из предварительных исследований связующего, были выбраны и реализованы режимы пропитки и формования (таблица 23). Режим формования состоял из одного линейного нагрева, изотермической выдержки при 170 °С и последующего доотверждения стеклопластика при 200 °С.

Таблица 23 – Режим изготовления ПКМ по технологии ППД

Технологическая ступень	Длительность, ч	Температура, °С		
		связующего	оснастки	воздуха в печи
Вакуумирование	0,4	100±10	95±10	110±10
Процесс пропитки	-	100±10	95±10	110±10
Изотермическая выдержка	6	170		
Термообработка	2	200		

Первым шагом реализации процесса формования была загрузка связующего в резервуар установки с последующим разогревом. Следующим шагом была дегазация связующего в течение 5 мин. Затем начинали пропитку образца: связующее под действием избыточного давления вводили в пресс-форму. Пропитка считалась завершённой при появлении связующего в линии вакуума (рисунок 52).

При изготовлении ПКМ по технологии пропитки под давлением важным является правильный выбор избыточного давления на связующее. Так, при подаче давления ниже требуемого, существует риск недопропитки наполнителя. При слишком длительном процессе пропитки вязкость связующего будет нарастать, затрудняя дальнейшее распространение связующего в форме. При подаче давления выше необходимого возникает риск смещения слоев ткани чересчур активным потоком связующего. Для проведения пропитки связующим ТЭИС-53 опытным путем было выбрано избыточное давление, равное 3 атм.



Рисунок 52 –Пропитка под давлением в присутствии вакуума

По завершении процесса пропитки проводили технологический режим отверждения пропитанного образца согласно таблице 27. Охлаждение образцов после завершения процесса формования происходило инерционно. Образцы дополнительно термообработывали при температуре 200 °С в течение 2 ч.

На технологию изготовления образцов стеклопластика на основе связующего ТЭИС-53 пропиткой под давлением оформлена технологическая инструкция.

4.4 Сравнение свойств полученных по различным технологиям формования ПКМ

Для оценки качества полученных по всем описанным выше технологиям формования пластиков была проведена оценка их физико-механических характеристик по следующим показателям:

- плотность;
- компонентный состав;
- пористость стеклопластика;
- температура стеклования;
- прочность при сжатии;
- прочность при изгибе.

В таблице 24 приведены усредненные значения показателей по 3-5.

Таблица 24 – Свойства стеклопластиков, полученных по различным безавтоклавным технологиям формования

Параметр	Технология		
	Вакуумное формование	Дифференциальное вакуумное формование	Пропитка под давлением
Плотность, г/см ³	1,903	1,922	1,871
Компонентный состав, %, объемные			
Наполнитель	48,3	50,2	45,2
Связующее	51,2	49,03	54,6
Поры	0,4	0,3	0,2
Компонентный состав, %, массовые			
Наполнитель	64,2	65,8	61,1
Связующее	35,8	34,2	38,9
Температура стеклования	228	217	222
Прочность при сжатии, МПа	451	442	515
Прочность при изгибе, МПа	805	656	750

Значения пористости образцов, полученных по всем технологиям формования соответствуют предъявляемым требованиям к конструкционным стеклопластикам в 1-2 %.

Для непрямых технологий формования оптимальное объемное содержание связующего в пластике - около 50 % (49,5 % - 51,2 %). Отклонение от этого значения в обе стороны приводит к возрастанию пористости стеклопластиков. При формовании образцов методом пропитки под давлением объемное содержание связующего в стеклопластике выше (54,6 %), но при этом пористость удается сохранить на очень низком уровне.

Снижение пористости образцов стеклопластиков, полученных методом дифференциального вакуумного формования, относительно полученных вакуумным формованием образцов позволило повысить их прочность при сжатии и особенно при изгибе. Предел прочности при сжатии образцов стеклопластиков, полученных пропиткой под давлением, выше, чем у ПКМ, полученных другими методами формования, но при изгибе их свойства заметно уступают показателям для ПКМ, полученных непрямими методами формования. Возможно, это связано с более высоким содержанием связующего в образцах стеклопластиков, полученных пропиткой под давлением. Кроме того, следует отметить, что разброс значений прочности для полученных одним и тем же способом формования образцов, не превышал 5 %, что говорит о хорошей воспроизводимости свойств от образца к образцу.

С целью определения уровня свойств изготовленных ПКМ был проведен анализ их прочностных характеристик с зарубежными аналогами.

В качестве аналогов были выбраны:

- изготовленный методом вакуумного формования стеклопластик на основе бисмалеимидного связующего Hexcel F650 (компания Hexcel (США));
- изготовленный методом автоклавного формования стеклопластик на основе эпоксидного связующего Cusom 950-1 (компания Cytac (США)).

На рисунке 53 приведено сравнение прочности при сжатии, а на рисунке 54 – прочности при изгибе изготовленных пластиков с зарубежными аналогами.

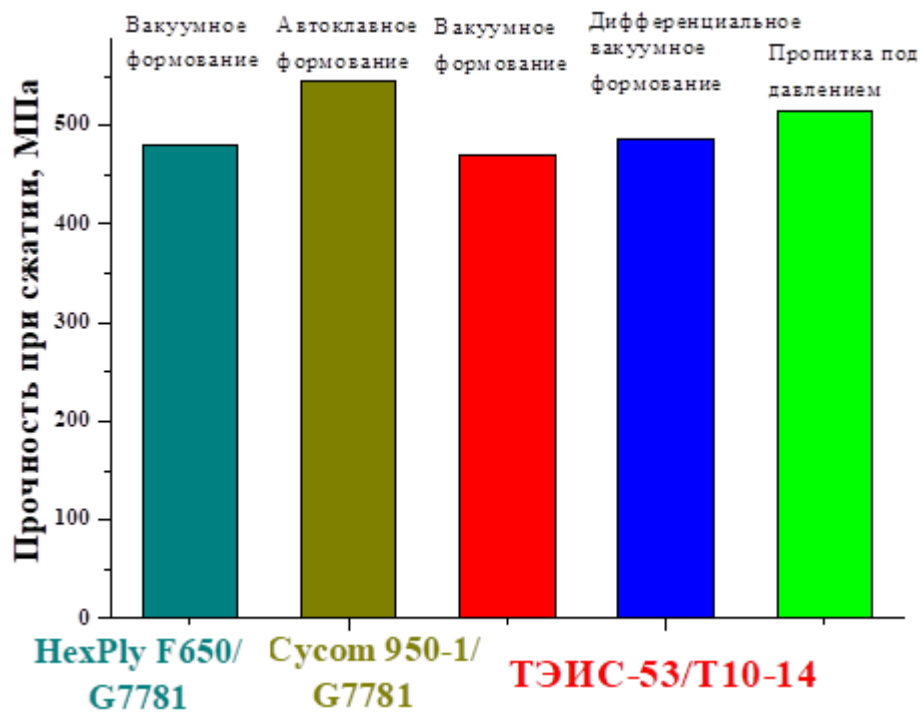


Рисунок 53 – Прочность при сжатии различных стеклопластиков

Значение прочности при сжатии изготовленных стеклопластиков сравнимы со свойствами зарубежных аналогов, а значения прочности при изгибе выше даже автоклавно полученных образцов.

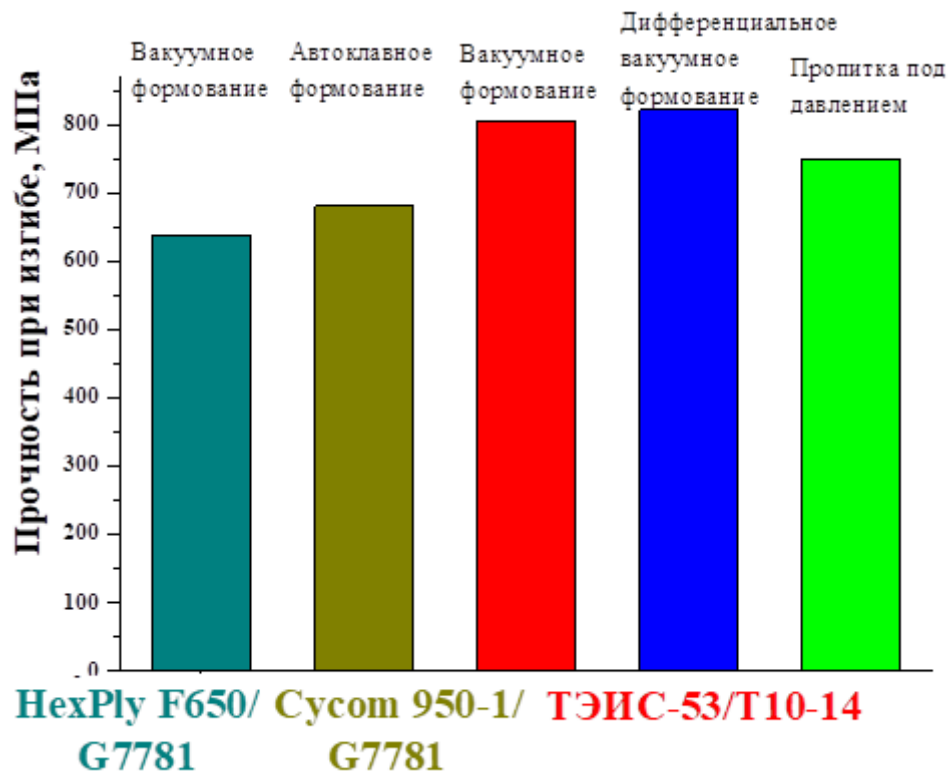


Рисунок 54 – Прочность при изгибе различных стеклопластиков

Теплостойкость изготовленных стеклопластиков подтверждалась сохранением их прочностных свойств при повышенных температурах (рисунки 55 и 56). Значения прочности при сдвиге и изгибе при температурах 180 °С и 200 °С сохранились на уровне не менее 75 % от исходного для всех изготовленных образцов.

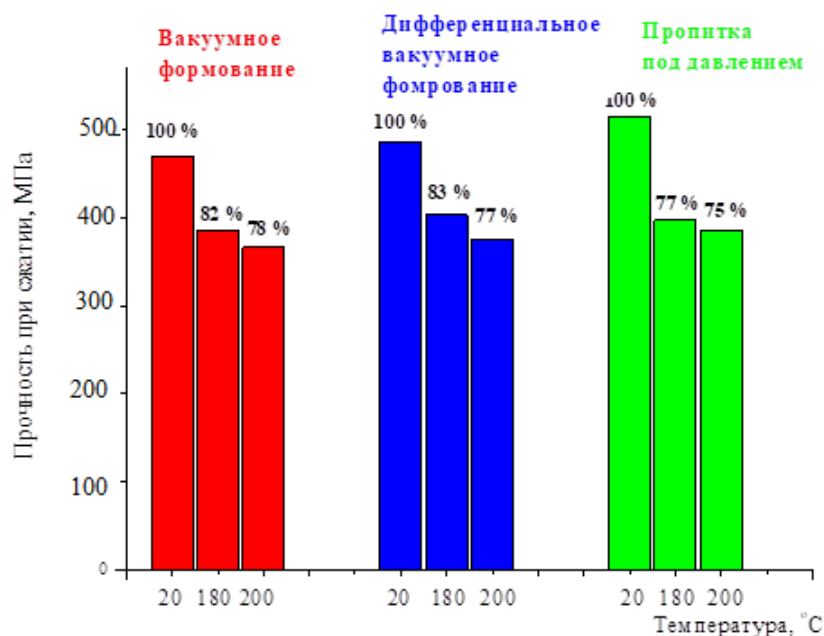


Рисунок 55 – Сохранение прочности при сжатии изготовленных стеклопластиков

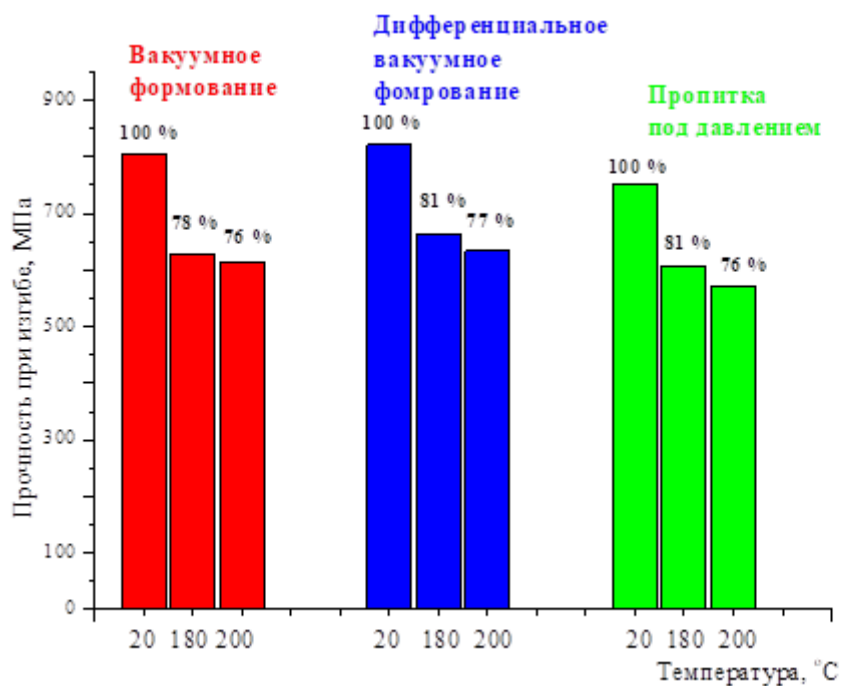


Рисунок 56 – Сохранение прочности при изгибе изготовленных стеклопластиков

Для стеклопластиков, полученных по технологии вакуумного формования, дополнительно определяли критический коэффициент высвобождения упругой энергии G_{IC} .

Значение G_{IC} рассчитывалось по формуле:

$$G_{IC} = \frac{12 P_c^2 a^2}{E b^2 h^3}$$

, где P_c -критическая нагрузка, Н; b -ширина образца, м; a -длина трещины, м; E -модуль упругости, Па; h -толщина образца, м.

В таблице 25 приведены результаты испытаний.

Таблица 25 - Результаты испытаний стеклокомпозита ТЭИС-53/Т-10-14 для определения G_{IC} .

Номер образца	a , м	P_c , Н	G_{IC} , Дж/м ²
1	0,014	300	465
2	0,016	280	460
3	0,015	305	475

Среднее значение G_{IC} для стеклокомпозита – 467 Дж/м². Среднеквадратическое отклонение полученных значений прочности составило ± 16 Дж/м².

Выводы к главе 4

1. Проведена оценка смачивающей способности эпоксибисмалеимидным связующим поверхности моноволокон нитей стеклоткани Т-10-14. Показано, что при подъеме температуры с 80 до 100 °С уменьшается примерно вдвое.

2. Разработана технология изготовления препрега на основе связующего ТЭИС-53 и стеклянной конструкционной ткани Т-10-14. Исследован комплекс его физик-механических свойств.

3. Разработаны следующие безавтоклавные режимы формования ПКМ на основе разработанного связующего: вакуумное, дифференциальное вакуумное и пропитка под давлением. Исследован комплекс свойств полученных ПКМ. Подтверждено соответствие значений прочности при сжатии и прочности при изгибе изготовленных ПКМ значениям свойств зарубежных аналогов. Испытания

при повышенных температурах показали сохранение прочностных характеристик ≥ 75 % от исходных значений, что подтверждает теплостойкость разработанных материалов.

ГЛАВА 5

ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Основная область применения ПКМ на основе связующего ТЭИС-53 - композитные оснастки для изделий из стекло- и углепластиков с повышенным ресурсом эксплуатации.

Для оценки возможности применения стеклопластиков на основе ТЭИС-53 и стеклянной конструкционной ткани Т-10-14 в качестве композитной оснастки были проведены исследования их размеростабильности. На рисунках 57-58 приведены сравнения КЛТР изготовленных вакуумным формованием стеклопластиков на основе связующего ТЭИС-53 и широко применяемого как в качестве оснастки, так и в качестве матрицы ПКМ связующего ЭНФБ.

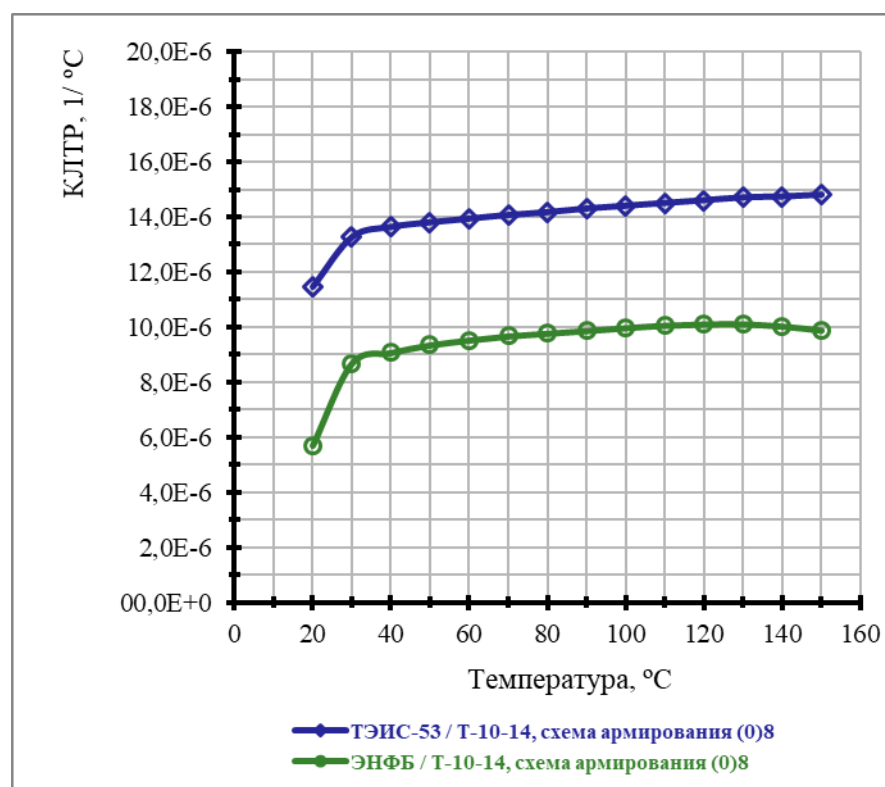


Рисунок 57 – Зависимость КЛТР стеклопластиков ТЭИС-53/Т-10-14 и ЭНФБ/Т-10-14 от температуры (в направлении основы)

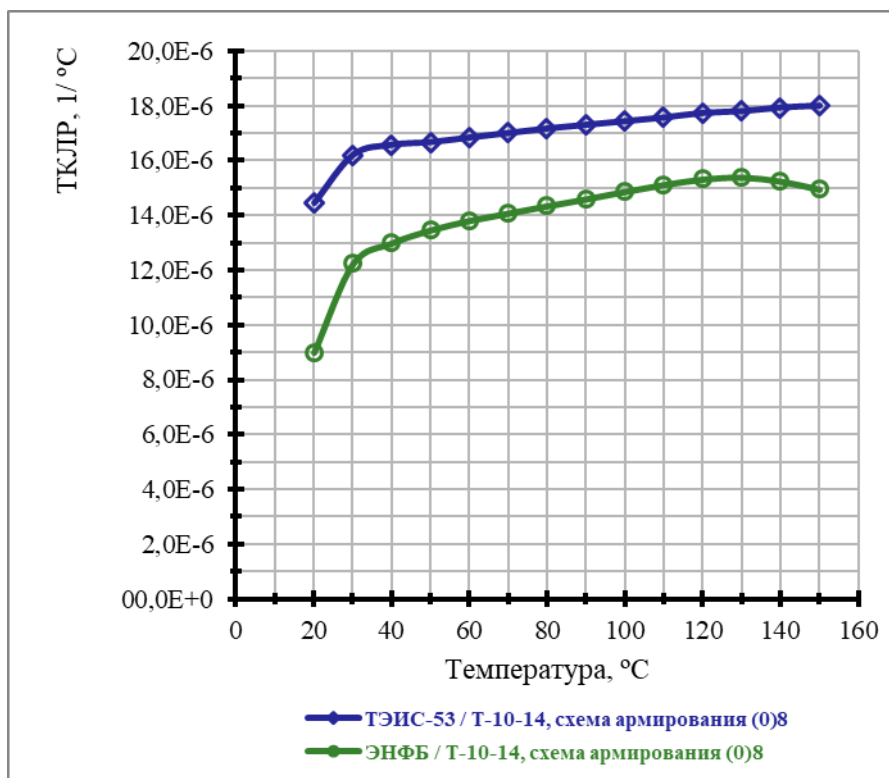


Рисунок 58 – Зависимость КЛТР стеклопластиков ТЭИС-53/Т-10-14 и ЭНФБ/Т-10-14 от температуры (в трансверсальном направлении)

Характер приведенных кривых как для аксиального, так и для трансверсального направления схож, а значения близки, что говорит о возможности применения стеклопластиков на основе связующего ТЭИС-53 в качестве оснастки для изготовления композиционных деталей.

На основе разработанного связующего и стеклянной конструкционной ткани Т-10-14 методом вакуумного формования была изготовлена оснастка, которая может быть использована для формования и склейки трёхслойных сотовых конструкций сложной кривизны, используемых в авиастроении, судостроении, машиностроении, изделиях радиотехнического назначения (РЛС) (рисунок 59) [63].



Рисунок 59 – Изготовленная оснастка

Применение изготовленной оснастки позволяет увеличить ресурс оснастки, ее герметичность, уменьшить потребности в периодическом ремонте формообразующей поверхности.

Изготовленная формообразующая оснастка представляет собой трехслойную конструкцию сложной кривизны, которая характеризуется повышенной жесткостью, что позволяет исключить необходимость использования ребер жесткости.

На рисунке 60 схематично представлена изготовленная оснастка, которая включает внутреннюю обшивку 1, представляющую собой формующую поверхность, внешнюю обшивку 2, сотовую панель 3.

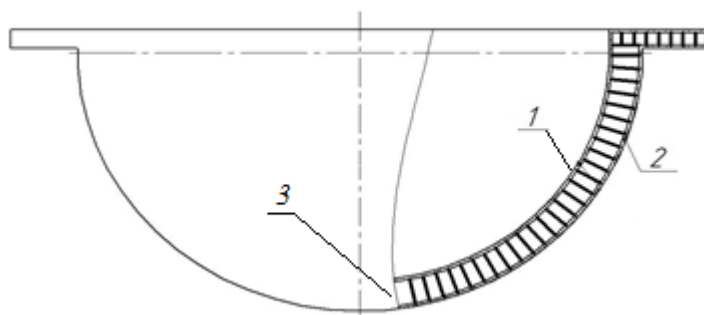


Рисунок 60 – Схема изготовленной оснастки

В качестве сотового заполнителя использовался стеклосотопласт ССП-1-8Э. К внешней обшивке оснастки требования, как правило, значительно ниже, в связи с чем в настоящем изделии ее изготавливали из препрега на основе более дешевого эпоксифенольного связующего ЭНФБ, ТУ 1-596-36-2005, и ткани конструкционного назначения Т-10-14.

Оснастку изготавливали следующим образом: на поверхности мастер-модели проводили послойную выкладку внутренней формообразующей части обшивки оснастки из препрега на основе связующего ТЭИС-53 и стеклянной ткани конструкционного назначения Т-10-14. Заготовку упаковывали в вакуумный мешок и проводили вакуумирование в течение 30 мин. Затем со скоростью 2 °С/мин поднимали температуру до 90 °С выдерживали 45 мин в присутствии вакуума. Далее поднимали температуру до 170 °С (скорость подъема температуры – 2 °С/мин) и выдерживали 4 ч, после чего происходило инерционное охлаждение. При достижении температуры ≤ 40 °С вакуумный пакет распаковывали, снимали заготовку с мастер-модели и проводили дополнительную термообработку при температуре 200 °С в течение 2 ч (режим формования соответствует рекомендуемому режиму для технологии вакуумного формования). Затем помощью клеевой пленки ВК-36, ТУ 1-596-389-96 на поверхности внутренней обшивки фиксировали стеклосотопласт ССП-1-8Э, ТУ 1-596-452-2005. Отличительной особенностью стеклосотопласта были локально удаленные узловые соединения сотовых ячеек заполнителя в зонах наибольшей кривизны. С помощью клеевой пленки ВК-36 на поверхность стеклосотопласта крепили внешнюю обшивку из препрега на основе связующего ЭНФБ и ткани Т-10-14. Упаковывали заготовку в вакуумный мешок и вакуумировали. Затем проводили вакуумное формование изделия в термошкафу при температуре 150 °С и вакуумном давлении 0,7-1,0 кгс/см² в течение 4 ч.

Сравнительные характеристики стеклопластиков на основе связующих ЭНФБ и ТЭИС-53 приведены в таблице 26.

Таблица 26 – Характеристики стеклопластиков на основе различных типов

Характеристики	Стеклопластики	
	ЭНФБ/Т-10-14	ТЭИС-53/Т-10-14
Плотность, г/см ³	1,8	1,9
Пористость, %	5,8	0,4
Объемная доля наполнителя, %	50,2	48,3
Температура стеклования, °С	130	218
Прочность при сжатии, МПа	438	470
Прочность при изгибе, МПа	731	783

Стеклопластик на основе связующего ЭНФБ имеет более низкую по сравнению со стеклопластиком на основе связующего ТЭИС-53 теплостойкость и значительно большую пористость. Более высокие прочностные свойства стеклокомпозита ТЭИС-53/Т-10-14 также подчеркивают целесообразность его применения для формообразующей поверхности изготавливаемой оснастки.

На изготовленную оснастку получен патент на изобретение [64].

На основе разработанного связующего и стеклянной конструкционной ткани Т-10-14 были изготовлены и другие оснастки, в том числе сложной геометрии (рисунок 61).

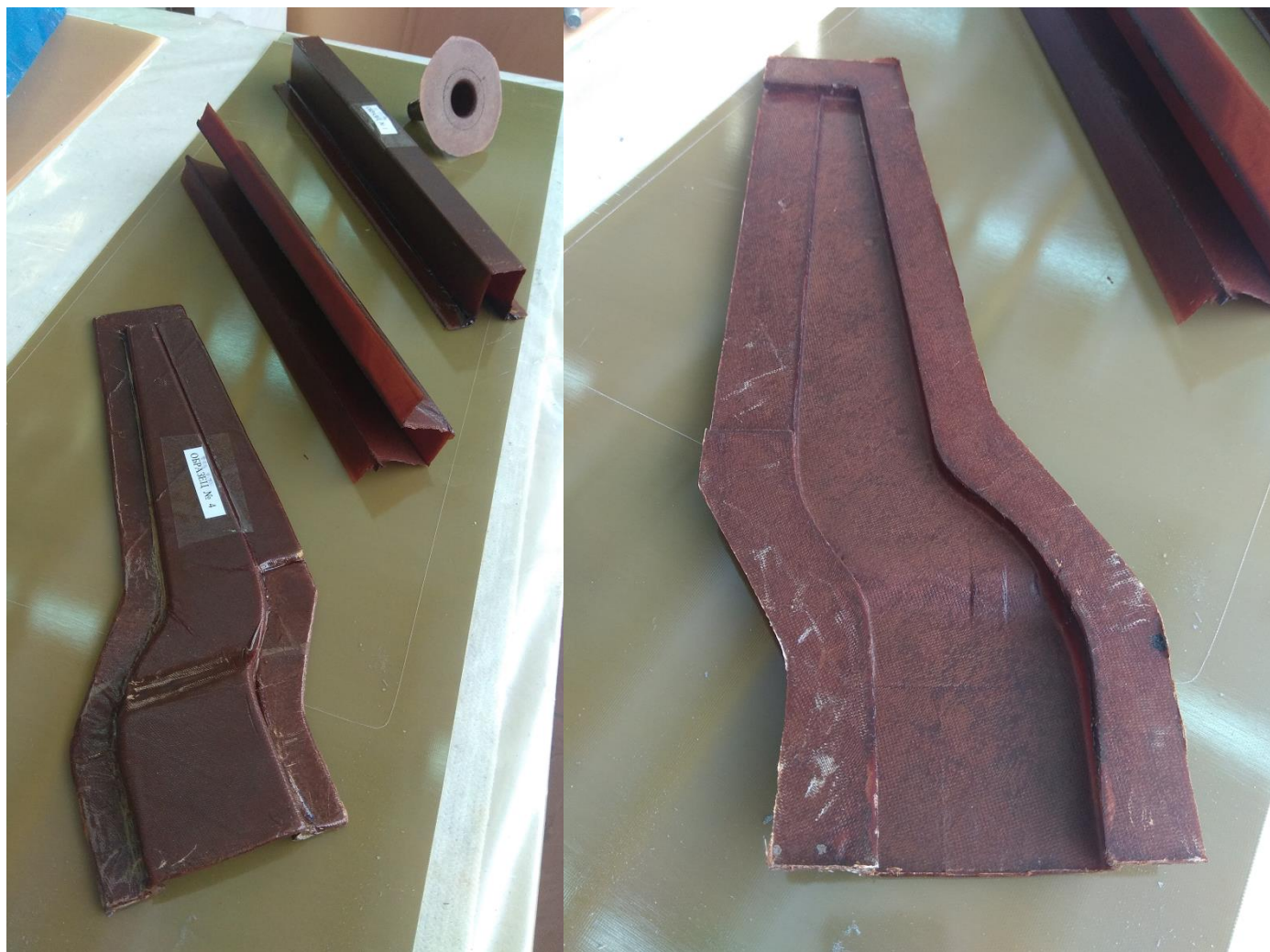


Рисунок 61 – Оснастки различной геометрии

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработано и комплексно исследовано расплавленное термореактивное эпоксибисмалеимидное связующее с рабочей температурой 200 °С. По результатам проведенных предварительных испытаний связующего в соответствии с разработанной программой ПМ ТЭИС выпущен комплект технологических документов с литерой «О» (ТИ 596.25000.1478 Связующее ТЭИС-53. Технологическая инструкция. Изготовление, ТУ 1-596-512-2013 Связующее эпоксиимидное ТЭИС-53). Показано, что материал обладает повышенной трещиностойкостью ($K_{IC}=2,2$ МПа), его состав защищен патентом на изобретение № 2587169 «Состав эпоксибисмалеимидной смолы и способ ее получения» [60].

2. Экспериментально доказано отсутствие химического взаимодействия эпоксидных олигомеров в составе связующего с бисмалеимидной компонентой. Подтверждено образование системы взаимопроникающих сеток в отвержденном связующем.

3. Исследованы процессы смачивания разработанным связующим поверхности моноволокон нитей стеклянной конструкционной ткани Т-10-14, а также деформационные свойства ткани. Выбраны параметры пропитки наполнителя в процессе формования стеклокомпозитов.

4. На основе разработанного связующего и стеклянной конструкционной ткани Т-10-14 изготовлены ПКМ по трем технологиям безавтоклавного формования. Методы изготовления оформлены технологическими инструкциями: вакуумное формование (ТИ 596.25000.1499 Образцы стеклопластика на основе связующего ТЭИС-53. Технологическая инструкция. Изготовление), дифференциальное вакуумное формование (ТИ 596.25000.1519 Образцы стеклопластика. Технологическая инструкция. Изготовление методом дифференциального вакуумного формования), пропитка под давлением (ТИ 596.25000.1554 Образцы стеклопластика. Технологическая инструкция. Изготовление методом пропитки под давлением). Исследованы физико-

механические свойства изготовленных стеклокомпозитов. Показано, что разработанные технологии получения ПКМ позволяют получать композиционные материалы с пониженной пористостью (не выше 0,5 %), сравнимыми с зарубежными аналогами прочностными характеристиками, работоспособными при температуре до 200 °С.

5. Изготовлена и опробована трехслойная оснастка с применением сотового заполнителя и стеклокомпозита на основе разработанного связующего в качестве внутренней формообразующей поверхности. На изготовленную оснастку получен патент № 2720312 «Способ изготовления композитной формообразующей оснастки для формования изделий из полимерных композиционных материалов» [64]. Оснастка внедрена в производство изделия конструкции радиопрозрачного укрытия мобильной радиолокационной станции.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПКМ – полимерный композиционный материал

ВПС – взаимопроникающие полимерные сетки

ГМБМИ – гексаметиленбисмалеимид

ДДС - диаминодифенилсульфон

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ТМА – термомеханический анализ

ДМА – динамический механический анализ

ТГА – термогравиметрический анализ

ВФ – вакуумное формование

ДВФ – дифференциальное вакуумное формование

ППД – пропитка под давлением

T_g – температура стеклования

RTM – Resin Transfer Molding

RFI – Resin Film Infusion

K_{Ис} – критический коэффициент интенсивности напряжений

G_{Ис} – скорость высвобождения упругой энергии

ЛУМР – линейная упругая механика разрушений

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Мэтьюз Ф., Ролингс Р. Композитные материалы. Механика и технология. г.Москва: Техносфера. 2004. 408 с.
2. Xiao-Su Yi, Shanyi Du, Litong Zhang. Composite materials Engineering. Volume 1. Fundamentals of composite materials. Chemical industry press. China. 2006. С.765.
3. Лапицкая Т.В., Лапицкий В.А., Кученева М.Д., Лапицкий А.В. Новые направления в создании эпоксидных клеев // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. № 5. С.7-9.
4. Mark J.M. Abadie, Vanda Yu Voytekunas, Alexander L. Rusanov. State of the Art Organic Matrice for High-performance Composite: A Review // Iranian Polymer Journal. 2006. №15 (1). С. 65-77.
5. 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. Юбилейный научно-технический сборник. 2012 г. 80 лет ВИАМ. Приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии». С.260-265.
6. Бенинг Г.В. Ненасыщенные олигоэфиры // М.: Химия. 1968. – 254 с.
7. Волков В.П, Рогинская Г.Ф., Чалых А.Е., Розенеберг Б.А., Волков В.П. Фазовая структура эпоксидно-каучуковых систем // Успехи химии. 1982. Т.51. №1. С.1733 – 1752.
8. Козий В.В., Розенберг Б.А. Механизмы диссипации энергии в наполненных эластомерами термореактивных полимерных матриц и композитах на их основе // Высокомолекулярные соединения. 1992. Т.34А. №11. С. 3-52.
9. Бобылев В.А. Состояние и перспективы развития эпоксидных материалов. Специальные смолы // Композитный мир. 2006. №3. С.14-17.
10. Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Гуревич Я.М., Ткачук А.И., Ким М.А. Модификация эпоксидных связующих циклоалифатическими эпоксиимидами // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. №7. С.11-17.

11. Мухаметов Р.Р., Мосиюк В.Н., Шошева А.Л., Бухаров С.В. Эпоксибисмалеимидные композиции: особенности и преимущества [Электронный ресурс] // Труды ВИАМ. 2023. № 8 (126) С. 64-73. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-8-64-73. URL:<http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.10.2023).
12. Chuan-Shao Wu, Ying-Ling Liu, Keh-Ying Hsu. Maleimide-epoxy resins: preparation, thermal properties, and flame retardance. // Polymer. 2003. № 44. С. 565-53.
13. Dae Su Kim, Mi Jeong Han, Jae Rock Lee. Cure behavior and Properties of an Epoxy resin Modified With a Bismaleimide Resin. // Polymer engineering and science. 1995. Vol.35 № 17. С. 1353-158.
14. Липатов Ю.С. Взаимопроникающие полимерные сетки. Ю.С.Липатов, Л.М.Сергеева – Киев: «Наукова думка», 1979 – 160 с.
15. Chakrabarty D. Interpenetrating polymer networks: Engineering properties and morphology // D.Chakabarty// Polymer Gels and Networks. 1998. №6. P.192-200.
16. Jansen B.J.P. Rubber-Modified Gassy Amorphous Polymers Prepared via Chemically Induced Phase Separation. Comparison of Properties of Semi and Full-IPNs, and Copolymers of Acrylate-Aliphatic Epoxy Systems // B.J.P.Jansen, S.Ragosta, H.E.H.Meijer, P.J.Lemstra // Macromolecules. 1999. V.32. P.6290-6297.
17. Velan T.V. Aliphatic amine cured PDMS-epoxy interpenetrating networks system for high performance engineering application – Development and Characterization // T.V.Velan, I.M.Bilan // Bulletin of Materials Science. 2000. V.23 - №5. P.425-427.
18. Musto P. Two-dimension FTIR spectroscopy studies on the thermal-oxidative degradation of epoxy and epoxy-bis(maleimide) networks // Macromolecules 04.03.2003. P. 3210-3221.
19. Musto P., Ragosta G., Russo P., Mascia L. Thermal-oxidative degradation of epoxy and epoxy-bismaleimide networks: kinetics and mechanism. // Macromolecules. 2001. P. 3445-3458.

20. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы // СПб.: Научные основы и технологии. 2008. 822 с.
21. Устинов А.А., Бабаевский П.Г., Козлов Н.А., Салиенко Н.В. Исследование модели когезионной зоны и метода конечных элементов для анализа трещиностойкости клеевых соединений // Клеи. Герметики. Технологии. 2019. №8. Стр.33-38.
22. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технологии. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. – 352 с.
23. Тимошков П.Н., Хрульков А.В., Язвенко Л.Н., Усачева М.Н. Композиционные материалы для безавтоклавной технологии (обзор) [Электронный ресурс] // Труды ВИАМ. 2018. № 3 (63). URL:<http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.07.2019).
24. Афанасьев Д.В., Ощепков М.Ю. Безавтоклавные технологии // Композитный мир. Сентябрь-октябрь 2010. С. 28 - 37.
25. Сидоров О.И., Милехин Ю.М. Создание теплостойких связующих для полимерных композиционных материалов // Пластические массы. 2008. № 9. С. 4-14.
26. Kratz J., Hubert P. Out-of-autoclave manufacturing of composite aircraft sandwich structures // The 17th Conference on Composites 27-31 July 2009 Edinburgh, UK.
27. Repecka L., Boyd J.. Vacuum-Bag-Only-Curable Prepregs That Produce Void Free Parts. Presented at the 47th International SAMPE Symposium - 2000.
28. Панина Н.Н., Ким М.А., Гуревич Я.М., Григорьев М.М., Чурсова Л.В., Бабин А.Н. Связующие для безавтоклавного формования изделий из полимерных композиционных материалов // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. № 10. С. 27-35.
29. Campbell F.C. Manufacturing Processes For Advanced Composites, Elsevier Inc. - New York, USA. 2004. 517 p.

30. Душин М.И., Донецкий К.И., Тимошков П.Н., Караваев Р.Ю. Исследование процесса безавтоклавного формования семипрегов на основе углеродных наполнителей (обзор) [Электронный ресурс] // Труды ВИАМ. 2018. № 9 (69). URL:<http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.07.2019).
31. Grunefelder L.K., Nutt S.R. Void formation in composite prepregs – effect of dissolved moisture // Composite Science Technologies. 2010. Vol. 70. P. 2304-2309.
32. Ridgard C. Out of Autoclave Composite Technology for Aerospace, Defense and Space Structures // International SAMPE Symposium. 2009. P. 134-136.
33. Thomas S., Bongiovanni C., Nutt S.R. In Situ Estimation of through-thickness resin flow using ultrasound // Composite Science and Technology. 2008. Vol. 68. No. 15-16. P. 3093-3098.
34. Донецкий К.И., Душин М.И., Мишун М.И., Севастьянов Д.В. некоторые особенности применения семипрегов для вакуумного формования ПКМ (обзор) [Электронный ресурс] // Труды ВИАМ. 2017. № 12 (60). Стр. 08. URL:<http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.07.2018).
35. Dang C., Bernetich K., Carter E., Butler G.. Mechanical Composition of Out-of-Autoclave Prepreg Part to conventional Autoclave Prepreg Part // Presented at the American Helicopter Society 67th Annual Forum, Virginia Beach, VA, May 3-5, 2011.
36. Double vacuum cure processing of composite parts: pat. 0146906 (US) A1 // Michael R. Anderon, Edoardo P. Depase; publ. 23.06.2011.
37. Integral double bag for vacuum bagging a composite part and method of using the same: pat. 7862679 (US) B2 // Richard L. Kulesha; publ. 04.01.2011.
38. Process development protocol and vacuum bag process for carbon-epoxy prepreg production: pat. 7935200 (US) B1 // Russell L. Keller, John F. Spalding; publ. 03.05.2011.
39. A vacuum bag frame assembly for use in the manufacturing of fiber-reinforced composite panels: pat. 327530 (NO) B1 // Bjorn Pettersen, Pal Francis Hansen; publ. 03.08.2009.

40. Double vacuum bag process for resin matrix composite manufacturing: pat. 186367 (US) B2 // Tan-Hung Hou, Brian J. Jensen; publ. 06.03.2007.
41. Double vacuum bag process for resin matrix composite manufacturing: pat. 7186367 (US) B2 // Hou T.H., Jensen B.J.; publ. March 6, 2007.
42. 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.
43. Мосиук В.Н., Ворвуль С.В., Томчани О.В. Дифференциальное вакуумное формование как усовершенствованная технология вакуумного формования // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 4.
44. Холодильников Ю.В., Попов Ю.В. К вопросу о терминологии в технологиях производства промышленных композитов // Композитный мир. 2014. №4. С.50-59.
45. Бухаров С.В., Виноградов В.М. Вопросы терминологии в экспертной оценке научных проектов в области полимерных материалов [Электронный ресурс] URL://http:tpnm.mati.ru (дата обращения 30.12.2023)
46. Gravity Feed Resin Delivery System for VARTM Fabrication: pat. 6216752 (US) B1/ Mark L. Bailey, Redondo Beach, CA; publ. 17.04.2001.
47. Мосиук В.Н., Томчани О.В. Оценка свойств стеклопластиков на основе эпоксибисмалеимидного связующего, полученных по различным неавтоклавному технологиям формования // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 2. С. 47-52. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-47-52.
48. Шольдген Р., Штронекер Й., Михаели В. Повышение технологичности изготовления композитов // Kunststoffe - Пластмассы. Июнь 2010. С. 14-16.
49. Бабин А.Н. Связующие для полимерных композиционных материалов нового поколения // Электронный научный журнал «Труды ВИАМ». 2013. №4.
50. Чурсова Л.В., Душин М.И., Коган Д.И., Панина Н.Н., Ким М.А., Гуревич Я.М., Платонов А.А. Пленочные связующие для RFI-технологии // Российский химический журнал. Т.54 №1. 2010. С.63-66.

51. Advanced Fiber-reinforced Matrix Production for Direct Processes. Hexcel. Publication No. ITA 272b. November 2011.

52. 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.

53. Способ изготовления волокнистых композитов вакуумной инфузией и устройство для осуществления способа: пат. 2480335 РФ // Громашев А.Г., Гайданский А.И., Третьяков А.В., Ульянов А.В.; заявл. 07.02.2012, опубл. 27.04.2013.

54. Малюгин А.С., Смирнов М.М. Разработка крупногабаритной неметаллической оснастки для формования деталей на основе полиуретанов и гибридных пластиков [Электронный ресурс] // Электронный журнал «Труды МАИ». Выпуску № 38. URL: <https://trudymai.ru> (дата обращения: 15.12.2023).

55. Бухаров С.В., Малюгин С.В., Малюгин А.С. Материаловедческие проблемы технологии изготовления крупногабаритной оснастки из полимерных композиционных материалов // Новые материалы и технологии. НМТ-2002. Т.1. С. 89.

56. Бухаров С.В., Малюгин А.С. Крупногабаритная формообразующая оснастка для изготовления изделий из полимерных композиционных материалов// Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТПКММ) – 2003, с. 399-404.

57. Способ изготовления крупногабаритной формовочной оснастки из композиционного материала для объемного изделия: пат. 2689601 РФ // Андриюшкин А.Ю., Михеенков М.Ю.; заявл. 16.02.2017, опубл. 28.05.2019.

58. Оснастка для формования изделий из полимерных композиционных материалов и способ ее изготовления: пат. 2630798 РФ // Авдеев В.В., Кепман А.В., Бабкин А.В., Афанасьева Е.С., Кузнецова А.А., Эрдни-Горяев Э.М., Яблокова М.Ю.; заявл. 22.08.2016, опубл. 13.09.2017.

59. Оснастка для формования изделий из полимерных композиционных материалов: пат. 126283 РФ // Гращенко Д.В., Постнов В.И., Стрельников С.В., Плетинь И.И., Сатдинов А.И., Вешкин Е.А; заявл. 23.10.2012, опубл. 27.03.2013.

60. Состав эпоксибисмалеимидной смолы и способ ее получения: пат. 2587169 РФ // Долматов С.А., Мосиук В.Н., Сидоренко М.А., О.В. Томчани, С.В. Ворвуль; заявл. 15.12.2014; опубл. 20.06.2016.

61. Мосиук В.Н., Иванова С.М., Бойко Л.И., Бухаров С.В. Исследования по подтверждению образования взаимопроникающих сеток в эпоксибисмалеимидном связующем ТЭИС-53 // Авиационные материалы и технологии. 2023. № 2 (71). С. 77-84. DOI: 10.18577/2713 -0193-2023-0-2-77-84.

62. Мосиук В.Н., Ворвуль С.В., Томчани О.В. Дифференциальное вакуумное формование как усовершенствованная технология вакуумного формования // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 4. С. 37-41. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-37-41.

63. V.Mosiyuk, S.Bukharov and A.Baranov. Manufacture of Molding Tooling Based on Teis-53 Heat-Resistant Resin. Key Engineering Materials (Materials Science Forum). Trans Tech Publication Ltd, Switzerland. 2022. ISSN: 1662-9795. Vol. 910. Pp. 351-356. DOI: 10.4028/p-st7n2q.

64. Способ изготовления композитной формообразующей оснастки для формования изделий из полимерных композиционных материалов: пат. 2720312 РФ // Баранов А.А., Мосиук В.Н., Мурашкин Ю.Г., Крюков А.М., Волков В.С.; заявл. 10.07.2019; опубл. 28.04.2020.