



Научная статья

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (технические науки)

УДК54.03

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.03.026

EDN: GZWGQL

РАСПЛАВНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Виталий Евдокимович Рогов ¹, Любовь Александровна Бохоева ²

¹ ФГБУН «Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук», Улан-Удэ, Россия

² ФГБОУ ВО «Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления», Улан-Удэ, Россия

² ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», Иркутск, Россия

¹ rogov54v@mail.ru

² bohoeva@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6986-4307>

Аннотация. В статье представлена низкотратная, энергоэффективная, эколого-безопасная технология получения изделий из композиционных материалов. Безавтоклавная технология изготовления деталей и элементов конструкций из полимерных композиционных материалов известна как технология RFI (Resin Film Infusion) с использованием расплавных связующих. Низкие затраты на формование изделий из ПКМ по технологии RFI (необходимое оборудование: термощкафы, вакуумные насосы, оснастка формируемых изделий, вспомогательное оборудование и материалы) позволяют получать изделия многообразных форм. Способ RFI обеспечивает требуемое соотношение массы наполнителя и связующего в материале детали и позволяет получать детали с необходимыми жесткостными характеристиками. В технологии RFI исключены дорогостоящая процедура изготовления препрега и термический процесс формования изделий в автоклаве, что приводит к снижению стоимости детали на 20–25 %. В результате применения расплавленной технологии достигается: снижение цикла изготовления клееных конструкций в 2–3 раза, трудоемкости изготовления сотовых конструкций на 40–50 % (за счет сокращения технологических операций по сравнению с обычными клеями), количества оснастки в 1,5–2 раза, веса конструкции (особенно с сотовым наполнителем) на 30–50 %, количества выбросов вредных веществ в атмосферу в 10–15 раз.

Ключевые слова: расплавные связующие, наполнитель, полимеры, композиционные материалы, RFI технология, изделия, оснастка, эпоксидная смола, липкая пленка.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Байкальского института природопользования СО РАН № 0273-2021-0007, программы «Приоритет-2030» ФГБОУ ВО ИРНТУ «i.DIT».

Для цитирования: Рогов В. Е., Бохоева Л. А. Расплавные связующие для изделий из полимерных композиционных материалов // Ползуновский вестник. 2023. № 3. С. 191–196. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.03.026. EDN: <https://elibrary.ru/GZWGQL>.

Original article

MELT BINDERS FOR ARTICLES MADE OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS

Vitaly E. Rogov ¹, Lyubov A. Bokhoeva ²

¹ Baikal Institute of Nature Management of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, Russia

² East Siberian State University of Technology and Management, Ulan-Ude, Russia

² Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

¹ rogov54v@mail.ru

² bohoeva@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6986-4307>

© Рогов В. Е., Бохоева Л. А., 2023

Abstract. The article presents a low-cost, energy-efficient, environmentally safe technology for obtaining products from composite materials. The autoclavless technology of manufacturing parts and structural elements from polymer composite materials is known as RFI (Resin Film Infusion) technology using molten binders. The low costs of forming PCM products using RFI technology (necessary equipment: thermal cabinets, vacuum pumps, tooling of formed products, auxiliary equipment and materials) make it possible to obtain products of various shapes. The RFI method ensures the required weight ratio of filler and binder in the material of the part and enables to obtain parts with the necessary stiffness characteristics. RFI technology eliminates the expensive prepreg manufacturing procedure and the thermal process of autoclave molding, which leads to a 20-25 % reduction in the cost of the part. As a result of the use of molten technology, it is achieved: reducing the production cycle of glued structures by 2-3 times, the labor intensity of manufacturing honeycomb structures by 40-50 % (due to a reduction in technological operations compared to conventional adhesives), the amount of equipment by 1.5-2 times, the weight of the structure (especially with honeycomb filler) by 30-50 %, the amount of emissions of harmful substances into the atmosphere by 10-15 times.

Keywords: melt binders, filler, polymers, composite materials, RFI technology, products, tooling, epoxy resin, adhesive film.

Acknowledgements: The work was carried out within the framework of the state assignment of the Baikal Institute of Nature Management of the SB RAS No. 0273-2021-0007, the Priority-2030 program of the IRNITU i.DIT.

For citation: Rogov, V. E. & Bokhoveva, L. A. (2023). Melt binders for articles made of polymer composite materials. *Polzunovskiy vestnik*, (3), 191-196. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.03.026. <https://elibrary.ru/GZWGQL>.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) нашли достойное применение с 70-х годов прошлого века в конструктивных элементах и изделиях космической и авиационной отраслях [1, 2, 3]. Это обусловлено тем, что они обладают значительными преимуществами по сравнению с традиционными металлами (чугуны, конструкционные стали, алюминиевые и титановыми сплавы) – высокая прочность, коррозионная устойчивость, низкая плотность и долговечность. Для изготовления изделий и элементов конструкций из таких недешевых и дефицитных материалов необходимо было специальное дорогостоящее и энергоемкое оборудование и другие вспомогательные средства. Данные факты выступили основными ограничителями по их внедрению в других областях промышленности. Отставание по использованию ПКМ, например, в области машиностроения, наблюдается и в данное время, несмотря на то, что диапазон применения этих материалов увеличивается день ото дня. В машиностроении предпочтение отдавалось технологиям изготовления корпусных изделий из стали и сплавов, поскольку они относительно просты и производство их давно отлажено (штампуются отдельные листы разной толщины, свариваются в узлы и собираются в единый блок) и получаются готовые изделия. Недостатки таких конструкций – большая масса и слабая

коррозионная стойкость материала. Использование в элементах конструкций алюминиевых материалов позволило повысить защиту от коррозии, но значительно уменьшить массу конструкций не удалось из-за низкой прочности и жесткости алюминия. Использование более прочных и легких материалов, состоящих из армирующих наполнителей и клеящих связующих, не рассматривалось ввиду их дефицита и стоимости. В настоящее время применение ПКМ в массовом производстве элементов конструкций и изделий в машиностроении открывает новые перспективы, поскольку разработаны новые технологии получения различных волокон, из которых создаются армирующие наполнители, современные низкозатратные и энергоэффективные технологии получения ПКМ, новые типы вспомогательных материалов, а также высокоэффективные связующие компоненты [1]. В связи с этим можно утверждать, что возможности массового использования композиционных материалов в России в различных конструкциях и изделиях уже не столь фантастичны. В настоящее время многие изделия из композитов впечатляют своим совершенством и дизайном. Им отводится важная роль практически во всех отраслях промышленности: в судостроении (маломерный флот – катера, яхты); в авиации (корпусные детали самолетов, вертолетов, малая авиация); в энергетике (ветрогенераторы); в автомобилестроении (корпусные детали); в промышленности (трубы, баллоны, емкости).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Широкое применение ПКМ нашли в габаритных изделиях, выполненных из тканей или волокон из стекла или углеволокон, а в качестве связующих компонентов применяются различные термореактивные смолы (эпоксидные, фенолоальдегидные, полиэфирные, полиимидные, полиамидоимидные, полиамидные и др.). Среди них наибольшее распространение получили эпоксидные смолы, которые обладают широким диапазоном прочностных и деформационных свойств, хорошей смачиваемостью и адгезией к различным материалам. Механические характеристики композиционных материалов зависят от свойств наполнителя (волокна), однако свойства полимерного связующего (смолы) оказывают решающее влияние на эксплуатационные свойства композита, создавая монолитный конструкционный материал. Коэффициенты жесткости и податливости ПКМ определяются по известным характеристикам армирующих элементов и связующего. При некоторых упрощающих предположениях определить механические характеристики материала возможно с помощью «правила смесей», которое отражает вклад каждого компонента (матрицы и волокна) пропорционально его объемной доле [2, 3, 4]. Представив композиционный материал в виде чередования слоев, обладающих свойствами матрицы и волокна, экспериментально определяются объемная доля волокон и связующего (смолы). Например, использование эпоксидных смол в изделиях из ПКМ для летательных аппаратов достигает до 80 % [5]. Для получения готовых деталей из слоистых стекло- и углепластиков в отечественной промышленности в основном применяется технология «мокрой» пропитки, предусматривающая процесс смачивания тканых материалов или волокон растворами связующих, а также формования деталей за счет предварительно приготовленных препрегов. Однако в обоих случаях в растворах полимерных связующих присутствует остаточный растворитель, отрицательно влияющий на структуру композита (вызывает образование пор в межслоином пространстве), снижает водостойкость и прочностные характеристики ПКМ (стойкость к ударным и знакопеременным нагрузкам). Наряду с этим растворители негативно влияют на здоровье людей (выделяющиеся пары значительно превышают концентрации вредных веществ в воздухе), вредны для окружающей среды и пожароопасны.

В настоящее время в мире наиболее

экологично и экономично получать изделия из ПКМ путем использования связующих в виде полимерных расплавов. За рубежом (США, Канада, Китай, Япония и др.) машиностроительные корпорации широко используют расплавную технологию для изготовления корпусных изделий из композиционных материалов. Такая безавтоклавная технология изготовления деталей известна как технология RFI (Resin Film Infusion) и характеризуется рядом преимуществ по сравнению с традиционным способом. В технологии RFI исключены достаточно дорогостоящая процедура изготовления препрега и термический процесс формования изделий в автоклаве, что (по оценкам зарубежных коллег) приводит к снижению стоимости детали на 20–25 %. К сожалению, данные расплавные технологии не нашли широкого применения в России. Разберем причины невостребованности данной технологии на предприятиях машиностроительного комплекса. Известным сдерживающим фактором внедрения композитов в промышленности является факт незнания многими проектировщиками и конструкторами возможностей композиционных материалов из-за отсутствия нормативной и справочной базы данных об этих материалах. В справочниках по композиционным материалам давно устаревшая информация [6, 7]. Если для металлических конструкций прочностные характеристики закладываются в виде дополнительных коэффициентов запаса прочности при проектировании, то для конструкций из композитных материалов этот вопрос остается открытым. Также в нашей стране не производится специальное оборудование для изготовления изделий из ПКМ по современным технологиям (RFI, RTM, VARNM и др.). Недостаточный технологический опыт в изготовлении заготовок и готовых изделий из ПКМ и высокая стоимость единичного или мелкосерийного производства [8]. По мнению авторов работы, технология RFI наиболее востребована в отечественном транспортном машиностроении – это изделия для железнодорожного транспорта, трамваев, троллейбусов, автобусов, а также для машин и механизмов химического машиностроения, где можно с пользой внедрять изделия из стекла и углепластиков. Химическая стойкость композитов позволяет использовать их практически во всех известных агрессивных средах.

Технология RFI для изготовления изделий с использованием экологичных расплавных связующих состоит из следующих операций:

- на внешнюю формовочную поверхность предварительно приготовленной

оснастка наносится антиадгезионный состав или выкладывается разделительная пленка;

- затем поочередно выкладываются слои армирующего наполнителя и связующего полимера. В данной технологии полимерное связующее представляется в виде эластичной умеренной липкости пленки. Возможна выкладка на оснастку заранее подготовленным пакетом;

- формируется технологический пакет с использованием вспомогательных материалов (разделительные, дренажные слои, герметизирующий жгут и др.);

- пакет накрывается вакуумным мешком, герметизируется и вакуумируется;

- собранный пакет устанавливается в термощкаф;

- формование готового изделия осуществляется, при определенной температуре и выдержке. При повышении температуры происходит резкое снижение вязкости связующего, а за счет вакуума осуществляется пропитка наполнителя.

- по истечении определенного времени связующее полимеризуется, формируя готовое изделие.

Технологический пакет для изготовления детали методом RFI представлен на рисунке 1. Для подогрева и отверждения пленки используется термощкаф.



Рисунок 1 – Технологический пакет для изготовления изделий из ПКМ методом RFI

Figure 1 – Technological package for the manufacture of PCM products by RFI method

Низкие затраты на формование изделий из ПКМ по технологии RFI (необходимое оборудование: термощкафы, вакуумные насосы, оснастка формируемых изделий, вспомогательное оборудование и материалы) позволяют получать изделия многообразных форм. Способ RFI обеспечивает требуемое соотношение массы наполнителя и связующего в материале детали и позволяет получать детали с необходимыми физико-механическими характеристиками материала.

Связующее пленочного типа при ком-

натной температуре представляет собой эластичную умеренной липкости пленку, которая легко выкладывается на поверхность армированного наполнителя. На рисунке 2 представлено изображение эластичной пленки из эпоксидных связующих при нанесении на специальную бумагу.

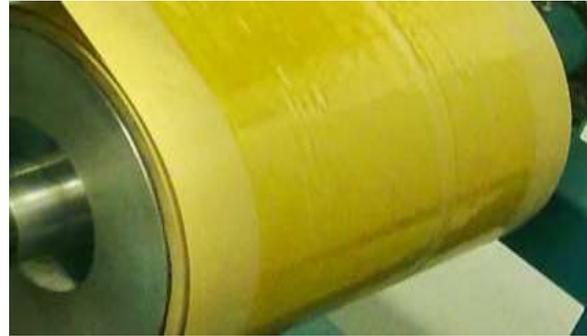


Рисунок 2 – Нанесение эластичной пленки на специальную бумагу

Figure 2 – Application of elastic film on special paper

Клеевое связующее наносится на бумагу с антиадгезионным покрытием при температуре 60–65 °С. Поверх пленочного клея прикатывается защитная полиэтиленовая пленка. Полученный таким образом пленочный клей сматывается в рулон и поставляется потребителям для последующего использования. В данной технологии основным объединяющим компонентом изделия является именно качественный пленочный клей, без которого невозможно получить изделия с высокими прочностными характеристиками.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первые публикации о пленочных связующих полимерах и об особенностях изготовления ПКМ по RFI-технологии появились в российском журнале в 2010 году. [9, 10, 11]. С тех пор сотрудниками ВИАМ ведутся исследования по разработке новых связующих для технологии RFI с максимальной рабочей температурой 170 °С, а также исследования по созданию материалов и технологий их изготовления. К таким связующим предъявляются достаточно жесткие требования по реологическим свойствам [12]. Связующая пленка должна обладать достаточно низкой вязкостью в процессе пропитки, при этом при нормальной температуре должна иметь высокие значения для обеспечения возможности существования связующего в виде эластичного полимерного слоя. Составы и технологии получения российских расплавных

полимерных связующих запатентованы ВИАМом только в 2015 году. На настоящий момент в Федеральном институте промышленной собственности зарегистрировано 8 патентов на изобретения, на составы и технологии получения расплавных связующих [13–21]. Патентообладателем 2-х патентов является ВИАМ, а остальные патенты оформлены от предприятия АО "Препрег-Современные композиционные материалы". Патенты на изобретения действующие и на некоторые из них оформлены лицензионные соглашения, по которому одна сторона – обладатель исключительного права на результат интеллектуальной деятельности (состав и способ получения расплавного связующего) предоставляет другой стороне право использования (данного связующего) в предусмотренных договором пределах. Данные расплавы – многокомпонентные системы – получают из смесей различных эпоксидных компаундов с отвердителями, модификаторами пленочных свойств, технологическими добавками и агентами для смачивания армирующих волокон. Многие химические компоненты для получения данных связующих производятся на российских предприятиях (ФКП «Завод имени Я.М. Свердлова», АО «Институт пластмасс им. Г.С. Петрова», ОАО «Котласский химзавод» ООО «Дорос», ЗАО «ХимЭкс Лимитед», ООО «НПП «Макромер» и др.), однако в патентах также используются химические реагенты, производство которых в России отсутствует.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в нашей стране разработаны современные и перспективные составы для расплавных связующих, которые необходимы для массового внедрения экологичной технологии RFI. Существенным преимуществом данной технологии является возможность изготовления деталей двойной кривизны, которая нашла применение и используется для изготовления интегральных конструкций из ПКМ, а также конструкций, сочетающих сотовые и монолитные элементы. В результате применения расплавленной технологии достигается: снижение цикла изготовления клееных конструкций в 2–3 раза, трудоемкости изготовления сотовых конструкций на 40–50 % (за счет сокращения технологических операций по сравнению с обычными клеями), количества оснастки в 1,5–2 раза, веса конструкции (особенно с сотовым наполнителем) на 30–50 %, количества выбросов вредных веществ в атмосферу в 10–15 раз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года / В сб. : *Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-технич. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»)*. М. : ВИАМ. 2012. С. 7–17.
2. Бохоева Л.А., Рогов В.Е., Балданов А.Б., Иванов Ю.Н. Моделирование оптимальной многослойной пластины из композиционных материалов для снижения скорости после удара // *Машиностроение и инженерное образование*. 2022. № 3–4 (70). С. 3–11.
3. Бохоева Л.А., Балданов А.Б., Рогов В.Е. Математическое моделирование потери устойчивости локальных расслоений, полученных в результате скоростного удара // *Инженерный журнал : наука и инновации*. 2022. № 12 (132).
4. Бохоева Л.А., Рогов В.Е., Чермошнцева А.С. Устойчивость круглых дефектов типа отслоений в элементах конструкций с учетом поперечного сдвига // *Современные технологии. Системный анализ. Моделирование*. 2014. № 4 (44). С. 19–22.
5. Халиулин В.И., Шапаев И.И. Технология производства композитных материалов. Казань : Изд-во Казанского гос. тех. ун-та. 2004. 332 с.
6. *Композиционные материалы : справочник* / В.В. Васильев В.В., Протасов В.Д., Болотин В.В., Алфутов Н.А. [и др.] : под общ. ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнопольского. М. : Машиностроение. 1990. 510 с.
7. *Композиционные материалы : Справочник* / Л.Р. Вишняков, Т.В. Грудина, В.Х. Кадыров [и др.] : Под ред. Д.М. Карпиноса. Киев : Наук. думка, 1985. 592 с.
8. Тарахнов Н.С., Холодников Ю.В. Что делать для развития производства композитов в России // *Композитный мир*. 2008. № 6. С. 36–41.
9. 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 // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 2010, т. LIV, № 1. С. 63–67.
10. 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. 18–27.
11. Петрова А.П., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Технология пропитки пкм способом пропитки пленочным связующим // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2016. № 6. С. 25.
12. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // *Полимерные материалы и технологии*. 2016. Т. 2. № 2. С. 37–42.
13. Истягин С.Е., Вешкин Е.А., Постнов В.И., Коган Д.И. Роль технологических факторов в формировании стабильности свойств пленочного связующего // *Труды ВИАМ*. 2016. № 5(41). С. 7.
14. Патент РФ 2565177 Эпоксидное связующее пленочного типа Патентообладатель: ФГУП "Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов" (RU) опублик.: 20.10.2015. Бюл. № 29.

15. Патент РФ 2601486 Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из него Патентообладатель(и): ФГУП "Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов" (ФГУП "ВИАМ") (RU) опубл. : 10.11.2016. Бюл. № 31.

16. Патент РФ 2663444 Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из него Патентообладатель : АО "Препрег-Современные композиционные материалы" (RU) опубл: 06.08.2018. Бюл. № 22.

17. Патент РФ 2655805 Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из него АО "Препрег-Современные композиционные материалы" (RU) опубл.:29.05.2018. Бюл. № 16.

18. Патент РФ 2686917 Эпоксидное клеевое связующее и пленочный клей на его основе АО "Препрег-Современные композиционные материалы" (RU) ; опубл. : 06.05.2019. Бюл. № 13.

19. Патент РФ 2686919 Эпоксидное клеевое связующее, пленочный клей и клеевой препрег на его основе Патентообладатель : АО "Препрег-Современные композиционные материалы" (RU). опубл. : 06.05.2019. Бюл. № 13.

20. Патент РФ 2718831 Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из него. Патентообладатель : АО "Препрег-Современные композиционные материалы" (RU) опубл. : 14.04.2020. Бюл. № 11.

21. Патент РФ 2718782 Эпоксидное связующее, препрег на его основе и изделие, выполненное из него. Патентообладатель : АО "Препрег-

Современные композиционные материалы" (RU). опубл. : 14.04.2020. Бюл. № 11.

22. Патент на изобретение RU 2715188 С2 Способ получения слоистого пластика Патентообладатель : ООО «МИП «БНЦП» 25.02.2020. Бюл. № 6.

Информация об авторах

В. Е. Rogov – доктор технических наук, научный сотрудник Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук.

Л. А. Bokhoeva – доктор технических наук, профессор Восточно-Сибирского государственного университета технологий и управления, Иркутского национального исследовательского технического университета.

Information about the authors

V.E. Rogov - Doctor of Technical Sciences, Research Associate of the Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

L.A. Bokhoeva - Doctor of Technical Sciences, Professor, East Siberian State University of Technology and Management, Irkutsk National Research Technical University.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.*

Статья поступила в редакцию 28.03.2023; одобрена после рецензирования 13.08.2023; принята к публикации 11.09.2023.

The article was received by the editorial board on 28 Mar 2023; approved after editing on 13 Aug 2023; accepted for publication on 11 Sep 2023.