

УДК 629.7.002

А.В. Андреев, канд. техн. наук
И.А. Ковалева
С.М. Гайдукова
Т.А. Сергеева

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ УГЛЕПЛАСТИКОВ С ДОБАВКАМИ ВУК ADDITIVES & INSTRUMENTS

Широкое применение композиционных материалов (КМ), а также возможность получения таких материалов с заранее заданными физико-химическими и физико-механическими свойствами стимулирует исследования, направленные на их совершенствование. Известно, что композиционные материалы на основе полимерных связующих, армированных углеродными волокнами (углепластики), обладают уникальным комплексом технически ценных свойств, таких как: высокий показатель удельной прочности, низкое относительное удлинение при деформации, высокие термостойкость и электропроводность. Одним из важнейших параметров, оказывающих влияние на прочность углепластика, является адгезия углеродного волокна к полимерной матрице [1].

В последнее время в мире проводятся исследования, направленные на изучение влияния качества смачивания волокна связующим. Компания ВУК Additives & Instruments, Везель, Германия активно проводит исследования, направленные на изучение проблемы смачивания связующим стеклянных и углеродных волокон. Результаты показали, что в системах с содержанием жидкого вещества и волокон разница в поверхностном натяжении смолы и волокна должна быть сведена к минимуму. На основе этих результатов компания разработала добавку ВУК-Р 9920 для эпоксидных смол, высокоэффективное и универсальное вещество для улучшения смачивания и пропитки стеклянных и углеродных волокон. Композиционные материалы, изготовленные с использованием специальных добавок для смачивания волокна, характеризуются более монолитной структурой, имеют меньшее количество точечных дефектов и более низкую пористость. Это позволяет, улучшить механические свойства и повысить качество изделий из КМ [2].

Специалисты ГП АНТОНОВ ознакомились с продукцией фирмы ВУК Additives & Instruments на выставке JEC 2017 в Париже.

По рекомендации представителя компании ВУК (Dr Norbert Pietruszka, Technical Market Manager East Europe) нами были налажены контакты с официальным представителем концерна «ВУК-CHEMIE» в Украине.

Для определения возможности применения в производстве продукции ГП «АНТОНОВ» компания ВУК Additives & Instruments, по

нашему запросу предоставила нам опытные образцы своей продукции добавки ВУК Р 9920 и ВУК А 535 [3].

Целью данной экспериментальной работы являлось исследование свойств углепластиков, изготовленных на базе двух видов эпоксидного связующего в сочетании с двумя соответствующими видами этих добавок.

Первый вид углепластиков, применяемых для изготовления деталей самолета, изготовленный из углеленты УОЛ-300-1А (либо углеткани УТ-900-3А), пропитанный связующим горячего отверждения ЭДТ-69Н с введением добавки ВУК Р 9920.

Второй вид углепластика, применяемый для изготовления деталей беспилотных летательных аппаратов (БПЛА), изготовленный из углеленты УОЛ-300-1А, пропитанной связующим холодного отверждения CHS-EPOXY 619 (с отвердителем Telalit 0600) с введением добавки ВУК А 535.

Оценке подлежали следующие параметры первого вида углепластиков:

- влияние добавки ВУК Р 9920 (примененной в смеси с эпоксидным растворным связующим ЭДТ-69Н) с целью улучшения смачивания углеродных волокон связующим, предотвращения вовлечения воздуха и образования пор в отформованном углепластике;

- воздействие добавки ВУК Р 9920 (примененной в смеси с эпоксидным растворным связующим ЭДТ-69Н) на способность эффективного и равномерного распределения твердых частиц смолы УП-631У в жидкой среде связующего ЭДТ-69Н для обеспечения долгосрочной устойчивости соответствующей системы;

- физико-химические свойства связующего с добавкой и физико-механические свойства углепластиков, изготовленных на основе углеродной ленты УОЛ-300-1А, углеродной ткани УТ-900-3А и связующего ЭДТ-69Н с примененной добавкой ВУК Р 9920.

Оценке подлежали также физико-химические свойства второго вида углепластиков на связующем с этой добавкой и его физико-механические свойства, изготовленного на основе углеродной ленты УОЛ-300-1А и связующего CHS-EPOXY 619 (с отвердителем Telalit 0600) с введением добавки ВУК А 535.

Связующее ЭДТ-69Н представляет собой раствор в спирто-ацетоновой смеси композиции на основе эпоксидных смол КДА, ЭТФ, УП-631У и отвердителя 9, характеризующимся наличием эпоксидной группы [4].

Приготовленное связующее хранится в плотно закрытой таре в складском помещении, исключая попадание влаги и прямых солнечных лучей. Однако, в процессе хранения возможно выпадение из раствора связующего кристаллического осадка смолы УП-631У. Для растворения осадка раствор связующего перед применением

необходимо нагреть до температуры $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$ и перемешать до исчезновения осадка. После охлаждения связующего до $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ и корректировки концентрации связующее ЭДТ-69Н используется для пропитки углеволоконистых наполнителей на установках УПСТ-300 и УПСТ-1000 с целью получения препрега.

Смачивающие агенты являются поверхностно-активными веществами, улучшающими смачивание твердых частиц.

Диспергирующие агенты предотвращают флуктуацию частиц посредством различных механизмов:

- электростатические эффекты – отталкивание частиц, одноименно заряженных, при адсорбции на поверхности;
- стерические эффекты – влияние пространственного объема молекул на ход химической реакции.

Смачивающие и диспергирующие добавки объединяют оба механизма действия в одном продукте, выступая одновременно смачивающими и стабилизирующими агентами [6].

На примере одной из добавок марки С ВУК-W940 компания ВУК Additives & Instruments наглядно демонстрирует способность добавки противодействовать оседанию твердых частиц при хранении, см. иллюстрации из статьи [5].

Добавка ВУК-Р 9920 разработана специально для улучшения смачивания стекло- и углеволокна, предотвращения попадания воздуха и снижения пористости. Добавка минимизирует не смачиваемые участки. Вещество ВУК-Р 9920 не содержит летучих органических компонентов и создано для использования в эпоксидных, винилэфирных, полиуретановых и ненасыщенных полиэфирных системах.

Добавка ВУК-А 535 применяется для эпоксидных смол холодного отверждения, особенно подходит для систем без растворителя, создана для предотвращения вовлечения воздуха, образования пены и точечных дефектов.

В ходе экспериментальных исследований было определено влияние добавки ВУК - Р 9920 на характеристики связующего ЭДТ-69Н.

Изучение влияния добавки ВУК-Р 9920 на способность эффективного и равномерного распределения твердых частиц смолы УП-631У в жидкой среде связующего ЭДТ-69Н выполнялось следующим образом:

- связующее ЭДТ-69Н довели до требуемой концентрации для материала УТ-900-3А – 58...60 %), для УОЛ-300-1А – 52...54%;
- приготовленное связующее ЭДТ-69Н распределили в две разные емкости (№1 и №2) с целью последующего сравнения характеристики материала без добавки и с добавкой;
- 3% добавки ВУК-Р9920 вводили в одну из емкостей (№2), медленно перемешивали в течение нескольких минут.

Наблюдения показали, что в емкости №1 выпадение осадка смолы УП-631У становилось заметным уже через 15-20 мин.

В то же время визуально наблюдали, что в емкости №2 добавка ВУК-Р 9920 способствовала эффективному и равномерному распределению твердых частиц в жидкой среде связующего ЭДТ-69Н.

Дальнейшее наблюдение за осаждением твердых частиц показало, что в емкости №2 осаждение твердых частиц проходило достаточно медленно.

В результате проведенные наблюдения показали, что добавка ВУК-Р 9920 обеспечила определенное увеличение долгосрочной устойчивости системы связующего ЭДТ-69Н и увеличила способность равномерного распределения твердых частиц смолы УП-631У в жидкой среде связующего ЭДТ-69Н до 3 часов, не менее.

Для дальнейших исследований были изготовлены два типа образцов углепластика из углеленты и углеткани на связующем ЭДТ-69Н по стандартной технологии и аналогичные образцы с внесением в связующее добавки ВУК-Р 9920:

Образцы тип I:

- образцы из углеленты УОЛ-300-1А, пропитанные связующим ЭДТ-69Н;

- образцы из углеленты УОЛ-300-1А, пропитанные связующим ЭДТ-69Н, с введением 3% добавки ВУК Р-9920.

Образцы тип II:

- образцы из углеткани УТ-900-3А, пропитанные связующим ЭДТ-69Н;

- образцы из углеткани УТ-900-3А, пропитанные связующим ЭДТ-69Н с введением 3% добавки ВУК-Р 9920.

В исследовании также переменной величиной было время выдержки связующего ЭДТ-69Н с момента введения добавки ВУК-Р 9920 до момента нанесения его на углеродный наполнитель.

Подготовка смеси связующего ЭДТ-69Н с добавкой 3% ВУК-Р 9920 выполнялась в двух вариантах следующим образом:

вариант 1 – введение 3% добавки ВУК-Р 9920 в связующее ЭДТ-69Н и нанесение смеси на углеленту и углеткань сразу после перемешивания (результаты испытаний приведены в таблице 1 для пластины №2 и пластины №4);

вариант 2 - введение 3% добавки ВУК-Р 9920 в связующее ЭДТ-69Н, перемешивание, выдержка смеси в течение 3 час, осторожное отделение раствора от осадка смолы УП-631У и нанесение раствора (связующее с растворившейся добавкой ВУК-Р 9920) на углеленту и углеткань (результаты испытаний приведены в Таблице 2 для пластины №6).

Пропитка углеленты и углеткани для каждого типа образцов выполнялась вручную, с помощью кисти с расходом 300 г/м².

Дальнейшее изготовление образцов углепластика (как с добавкой, так и без добавки) выполнялось по стандартному техпроцессу изготовления образцов входного контроля в соответствии с Инструкциями ТИ 59–1035–10 [4] и СТТП СП №59-2932-10 [7].

Вакуум-автоклавное формование образцов выполнялось по режиму для связующего ЭДТ-69Н [4]:

- создать вакуумное давление не менее 0,085 МПа (0,85 кгс/см²);
- поднять температуру до (85 ± 5) °С со скоростью 0,5-1,0 °С/мин;
- выдержать при температуре (85 ± 5) °С под вакуумом в течение 30 мин;
- создать избыточное давление 0,25-0,30 МПа (2,05-3,0 кгс/см²);
- выдержать под избыточным давлением 0,25-0,30 МПа (2,05-3,0 кгс/см²) при температуре (85 ± 5) °С и вакуумом в течение 30 мин;
- поднять температуру до (135⁺⁵) °С со скоростью 0,5-1,0 °С/мин;
- выдержать при температуре (135⁺⁵) °С под вакуумом и избыточным давлением в течение 180 мин;
- охладить под вакуумом и избыточным давлением до температуры до (95±5) °С со скоростью 1,0-2,0 °С/мин;
- снять избыточное давление;
- охладить под вакуумом до температуры (40 ± 5) °С со скоростью 1,0-2,0 °С/мин .

Механическая обработка отформованных образцов пластика - порезка на образцы для испытания на растяжение и на сжатие выполнялась по Инструкции 77ТИ 36-8-90.

Испытание образцов на растяжение и сжатие выполняли по Инструкции ТИ 59-1110-09.

Изготовление образцов углепластика для деталей БПЛА производилось по стандартной технологии, как и образцов углепластика с введением в смолу CHS-EPOXY 619 добавки ВУК–А 535.

При изготовлении деталей БПЛА применяются детали и агрегаты из углепластика, изготовленного на основе углеродных наполнителей, пропитанных связующим холодного отверждения CHS-EPOXY 619.

Были изготовлены и исследованы образцы углепластика из углеленты:

- образцы из углеленты УОЛ-300-1А, пропитанные связующим холодного отверждения CHS-EPOXY 619 (с отвердителем Telalit 0600);
- образцы из углеленты УОЛ-300-1А, пропитанные связующим холодного отверждения CHS-EPOXY 619 (с отвердителем Telalit 0600) и 1% добавки ВУК–А 535.

Выполнение экспериментальных работ для образцов включало следующие этапы:

- приготовление связующего холодного отверждения выполнялось в соответствии с рекомендациями производителя смолы: добавление к

0,5 кг смолы CHS-EPOXY 619 0,3 кг отвердителя Telalit 0600, смесь тщательно перемешивали до однородного состояния;

- приготовление связующего холодного отверждения с добавкой ВУК–А 535 выполнялось в соответствии с рекомендациями производителя добавок: 0,5 кг смолы CHS-EPOXY 619 смешивалось с добавкой 1% ВУК–А 535 (0,005 кг), тщательно перемешивалось, затем добавлялось 0,3 кг отвердителя Telalit 0600, смесь перемешивалась до однородного состояния.

Пропитка углеленты для каждого типа образцов выполнялась вручную, с помощью кисти.

Дальнейшее изготовление образцов углепластика (как с добавкой, так и без добавки) выполнялось по стандартному техпроцессу изготовления образцов входного контроля в соответствии с СТТП СП №59-2932-10 [6].

Изготовленные образцы выдерживали при температуре цеха 72 часа.

Механическая обработка отформованных образцов пластика - порезка на образцы для испытания на растяжение и на сжатие выполнялась по Инструкции 77ТИ 36-8-90.

Испытание образцов на растяжение и сжатие выполняли по Инструкции ТИ 59-1110-09.

Полученные в результате проведения экспериментальной работы сравнительные данные физико-механических испытаний, обнаружили некоторое положительное влияние добавок на прочностные свойства исследованного углепластика.

Результаты сравнительных прочностных испытаний образцов углепластика, изготовленных с использованием связующего ЭДТ-69Н с добавкой 3%: ВУК-Р 9920 (в варианте 1), приведены в таблице 1.

Результаты сравнительных прочностных испытаний образцов углепластика, изготовленных с использованием связующего ЭДТ-69Н с добавкой 3% ВУК-Р 9920 (в варианте 2), приведены в таблице 2.

Результаты сравнительных прочностных испытаний образцов углепластика с использованием смолы CHS-EPOXY 619 (с отвердителем Telalit 0600) и с добавкой 1% ВУК А535 приведены в Таблице 3.

Обобщенный итог экспериментальных исследований углепластика с добавками ВУК приведен в таблице 4 и на рисунке.

Таблица 1 – Результаты прочностных испытаний образцов на растяжение и сжатие, изготовленных по варианту 1

Растяжение				
Наименование	Направление	Предел Прочности (МПа)	Модуль упругости (МПа)	Влияние добавок на св-ва
пл.№ 1 УТ-900-3А	0°	917	69484	
	90°	881	67493	
пл.№ 2 УТ-900-3А +ВУК (вариант 1)	0°	1008	68354	↑ 9,03%
	90°	907	69740	↑ 2,87%
пл.№ 3 УОЛ-300-1А	0°	1656	143120	
пл.№ 4 УОЛ-300-1А+ВУК (вариант 1)	0°	1752	143978	↑ 5,48%
Сжатие				
пл.№ 1 УТ-900-3А	0°	55,8	546,8	
	90°	49,7	487,1	
пл.№ 2 УТ-900-3А +ВУК (вариант 1)	0°	57,8	566,4	↑ 3,46%
	90°	66,5	651,7	↑ 25,26%
пл.№ 3 УОЛ-300-1А	0°	75,2	737	
пл.№ 4 УОЛ-300-1А+ВУК (вариант 1)	0°	73,6	721,3	↓ 2,13%

Таблица 2 – Результаты прочностных испытаний образцов углепластика с добавкой 3% ВУК-Р 9920 по варианту 2

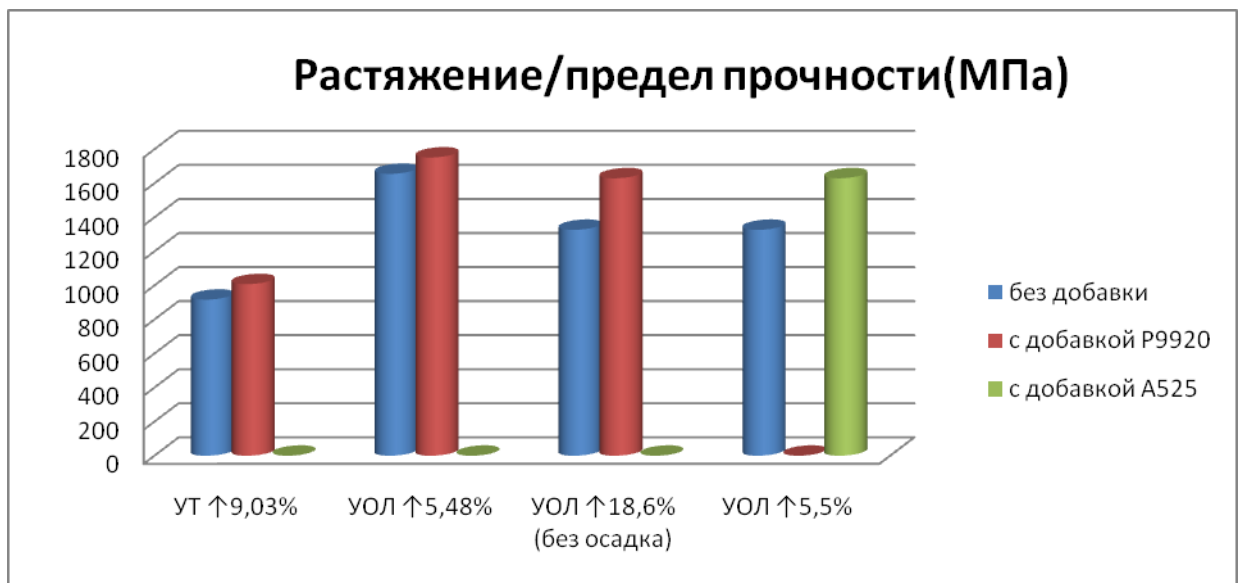
Растяжение				
Наименование	Направление	Предел прочности (МПа)	Модуль упругости (МПа)	Влияние добавок на св-ва
пл.№ 5 УОЛ-300-1А	0°	1327	146964	
пл.№ 6 УОЛ-300-1А +ВУК Р 9920 (вариант 2)	0°	1630	145149	↑18,6%
Сжатие				
пл.№ 5 УОЛ-300-1А	0°	783,0	-	
пл.№ 6 УОЛ-300-1А +ВУК Р 9920 (вариант 2)	0°	897,7	-	↑12,8%

Таблица 3 - Результаты прочностных испытаний образцов углепластика на связующем СНS-ЕРОХУ 619 с добавкой 1% ВУК А535

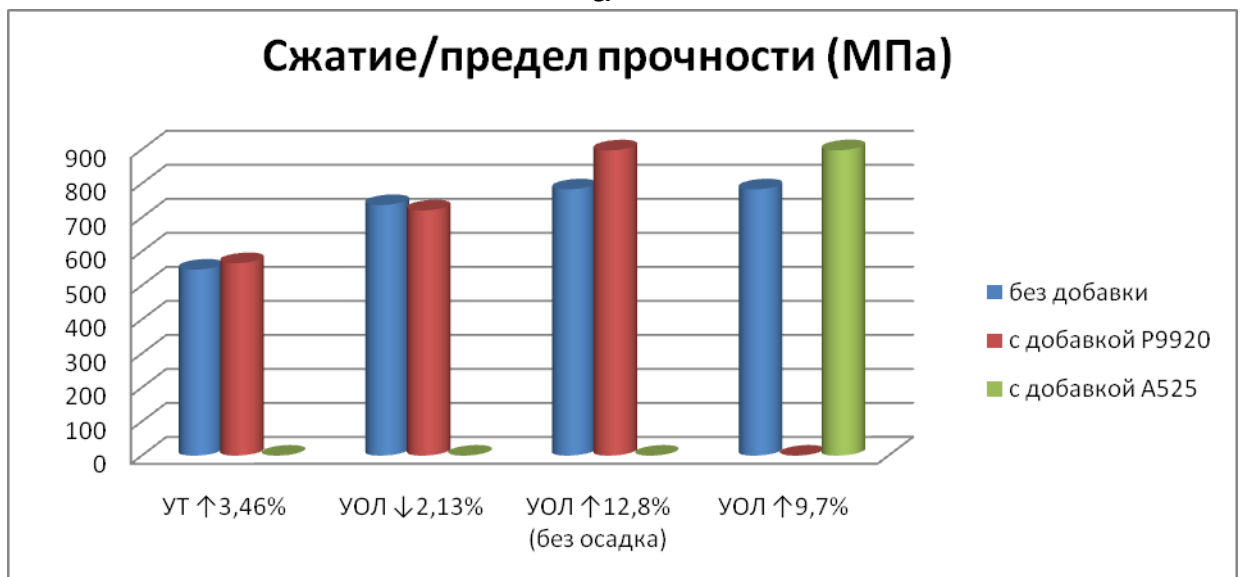
Растяжение				
Наименование	Направление	Предел прочности (МПа)	Модуль упругости (МПа)	Влияние добавок на св-ва
пл.№ 7 УОЛ-300-1А	0°	1082	97595	
пл.№ 8 УОЛ-300-1А +ВУК А535	0°	1145	111409	↑ 5,5%
Сжатие				
пл.№ 7 УОЛ-300-1А	0°	475,3	-	
пл.№ 8 УОЛ-300-1А +ВУК А535	0°	526,3	-	↑9,7 %

Таблица 4 - Влияние добавок ВУК на механические свойства пластика

№ пластины	Марка добавки	Направление	Растяжение %	Сжатие %
№2	ВУК-Р9920	0°	↑9,03	↑3,46
		90°	↑2,87	↑25,26
№4	ВУК-Р9920	0°	↑5,48	↓2,13
№6	ВУК-Р9920	0	↑18,6%	↑12,8%
№8	ВУК-А535	0°	↑5,5	↑9,7



а



б

Рисунок – Увеличение предела прочности на растяжение (а) и сжатие (б) углепластика с добавками ВУК

Выводы

1. Исследование воздействия добавки ВУК-Р 9920, примененной в смеси с эпоксидным растворным связующим ЭДТ-69Н, позволило выявить ее способность эффективно и равномерно распределить твердые частицы смолы УП-631У в жидкой среде связующего ЭДТ-69Н. Визуальные наблюдения показали устойчивость соответствующей системы на период до 3 часов.

Результаты прочностных испытаний образцов показали, что применяемая добавка положительно повлияла на механические свойства углепластика и позволила несколько увеличить величину его прочности на растяжение и сжатие.

В процентном отношении влияние добавки ВУК-Р 9920 на увеличение прочности пластика за счет введения добавки составило:

- для углеленты УОЛ-300-1А на связующем ЭДТ-69Н с добавкой ВУК-Р 9920: на растяжение от +5,48% до +18,6%; на сжатие от – 2,13 % до + 12,8 %;

- для углеткани УТ-900-3А на связующем ЭДТ-69Н с добавкой ВУК-Р 9920: на растяжение от + 2,87 % до + 9,03 %; на сжатие от +3,46 % до + 25,26 %.

Отдельные случаи незначительного падения прочности углепластика на сжатие (см. табл.1), вероятно, связаны с примененной технологией нанесения связующего на углеродный наполнитель ручным методом.

2. В целом, некоторая абсолютная величина добавленной прочности в изготовленных образцах, хотя и с большим разбросом показателей, позволяют рекомендовать к рассмотрению применение добавки ВУК-Р 9920 для применения в технологии изготовления самолетных деталей из углепластика.

Однако, при реализации программы импорто-замещения, замена углеродных наполнителей и связующих производства РФ на препреги фирмы Нехсел с высокими и стабильными показателями прочности, применение добавки ВУК-Р 9920 теряет свою актуальность.

3. Исследования воздействия добавки ВУК-А 535, вместе с эпоксидной смолой СНS-ЕРОХУ 619 и отвердителем Telalit 0600, показывает, что применяемая добавка в целом положительно повлияла на механические свойства углепластика и позволила несколько увеличить величину прочности на растяжение и на сжатие.

Для углеленты УОЛ-300-1А с эпоксидной смолой СНS-ЕРОХУ 619 и отвердителем Telalit 0600 с добавкой ВУК-А 535 увеличение прочности углепластика составило:

- на растяжение до + 5,5 %;
- на сжатие до + 9,7 %

Таким образом, добавка ВУК–А 535, примененная в смеси с эпоксидной смолой CHS-EPOXY 619 и отвердителем Telalit 0600, может быть рекомендована к применению в производстве деталей БПЛА.

4. Представляется актуальным рассмотреть возможность применения добавок ВУК для других целей и опробовать их с эпоксидными системами, применяемыми для нанесения лакокрасочных покрытий, грунтовок и гелькоутов, по данным компании ВУК Additives & Instruments применение добавок позволяет выравнивать покрытие, предотвращает образование кратеров и стабилизирует содержание пигментов.

Список использованных источников

1. Губанов А.А. Разработка процесса электрохимической модификации поверхности углеродного волокна с целью увеличения прочности углепластиков. Дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук. – М. 2015.

2. Саша Хуберс (Sascha Hubers) Компания ВУК Additives & Instruments, Везель, Германия. Смачивание волокна – это проблема, значение которой при производстве композитных материалов часто недооценивается / Композитный мир. - №1. 2016. – С. 29-30.

3. ВУК-Р 9920 Добавка для улучшения смачивания волокон в композитах и пеногашения в напольных покрытиях / Лист технических данных. – Вып. 05. 2017.

4. Технологическая инструкция ТИ 59-1035-10 «Изготовление углепластиков КМУ-11 на связующем ЭДТ-69Н.

5. Стрижова Л. Смачивающие и диспергирующие добавки ВУК для ненасыщенных полиэфирных смол (НП) / Композитный мир. - №1. 2017. – С. 52-55.

6. СП №59-2932-10 «Входной контроль углеродного наполнителя ЭЛУР-ПА, УОЛ-300, УТ-900 на связующем ЭДТ-69Н.

Поступила в редакцию 18.10.2018.

*Рецензент: д-р техн. наук, проф. С.А. Бычков,
ГП «Антонов», г. Киев.*