
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»,
Государственный научный центр Российской Федерации



(НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

**IX Всероссийская научно-техническая конференция
«Полимерные композиционные материалы и
производственные технологии нового поколения»,
посвященная 120-летию со дня рождения
Якова Давидовича Аврасина**

Материалы конференции

21 ноября 2025 г.

Электронное издание

Москва

2025

УДК 678.8

ББК 30.3

П50

Редакционная коллегия:

А.В. Славин, д.т.н., начальник НИО «Полимерные композиционные материалы и технологии их переработки»; А.О. Курносов, заместитель начальника НИО «Полимерные композиционные материалы и технологии их переработки»

Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения :
П50 материалы IX Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 21 ноября 2025 г.), [Электронный ресурс] / НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. – М.: НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, 2025. – 281 с. : ил. – ISBN 978-5-6055468-1-8. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel Pentium; 1,3 ГГц и выше; Windows 7/10; Adobe Reader 6.0 и выше; дисковод CD-ROM. – Загл. с экрана.

Основные тематические направления конференции:

- разработка и исследование ПКМ авиационного и ракетно-космического назначения;
- новые полимерные термореактивные и термопластичные связующие, ПКМ (стекло-, угле- и органопластики) на их основе;
- технологии переработки ПКМ;
- конструктивно-технологические решения, основанные на использовании ПКМ;
- неавиационные области применения ПКМ.

УДК 678.8

ББК 30.3

ISBN 978-5-6055468-1-8

© НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, 2025

Организационный комитет
(НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Председатель:

А.В. Славин – д.т.н., начальник НИО «Полимерные композиционные материалы и технологии их переработки»

Заместитель председателя:

А.О. Курносов – заместитель начальника НИО «Полимерные композиционные материалы и технологии их переработки»

Члены организационного комитета:

О.А. Самарина – начальник управления «Корпоративные коммуникации»;

Е.А. Вешкин – к.т.н., начальник УНТЦ ВИАМ – НИЦ «Курчатовский институт»;

А.И. Сидорина – к.т.н., начальник лаборатории № 611 «Лаборатория углепластиков и органитов»;

А.Г. Гуняева – к.т.н., заместитель начальника лаборатории № 611 «Лаборатория углепластиков и органитов»;

Д.А. Мельников – начальник лаборатории № 625 «Лаборатория технологии и производства полимерных композиционных материалов»;

А.А. Баранников – начальник лаборатории УНТЦ ВИАМ – НИЦ «Курчатовский институт»;

Л.В. Прохорова – начальник отдела № 812 «Реклама и выставочная деятельность»;

И.Ю. Смирнова – заместитель начальника отдела № 812 «Реклама и выставочная деятельность»;

Д.С. Трушин – начальник сектора отдела № 812 «Реклама и выставочная деятельность»;

Д.В. Жунаев – ведущий специалист отдела № 812 «Реклама и выставочная деятельность».

СОДЕРЖАНИЕ

Особенности совмещенного вакуумного формования деталей сотовой конструкции с применением новых материалов7

Морозов Б.Б., к.т.н. Филатов А.А., к.т.н. Насонов Ф.А., Ферапонтова А.А.

Метод исследования структурных характеристик композиционных материалов19

д.т.н. Шалгунов С.И., к.т.н. Трофимов Д.А., Ермолаев Д.А.

Влияние температуры на свойства полиэфирэфиркетона и слоистого термопластичного полимерного композиционного материала на его основе28

Иванов М.С., к.х.н. Павлюкович Н.Г., к.т.н. Мекалина И.В., к.х.н. Гусева М.А., Морозова В.С.

Эпоксидное связующее для облегченных ПКМ с высокими прочностными свойствами52

Бурмицкий М.С., к.х.н. Гребенева Т.А.

Полимерные композиционные материалы с направленной релаксацией напряжений при деформировании62

д.т.н. Косенко Е.А., д.т.н. Баурова Н.И., Миронова Е.Д.

Совершенствование метода ремонта расслоений в углепластиковых конструкциях77

Петров В.О., Куприкова Е.Ю., Ерёмин М.В., к.т.н. Степанов Н.В.

Опыт использования огнезащитных покрытий для защиты конструкций из ПКМ88

к.т.н. Евдокимов А.А., к.т.н. Венедиктова М.А., Котельникова Д.Д.

Разработка ударопрочного эпоксидного связующего, обладающего повышенной теплостойкостью и вязкостью разрушения и препреги на его основе106

Ходева С.И., к.х.н. Гребенева Т.А.

Тенденции применения подкреплённых конструкций интегрального типа из полимерных композиционных материалов121

Берсекова Н.В., Денисов А.В., к.т.н. Лайкова О.Г.

Волокна на основе углеродных нанотрубок как перспективные наполнители для конструкционных и функциональных полимерных композиционных материалов135

к.х.н. Хасков М.А., к.т.н. Караева А.Р., д.х.н. Мордкович В.З.

Определение параметров объединенной модели усталостного роста расслоений150

Турбин Н.А., Кононов Н.О., Ковтунов С.С.

Особенности автоматизированной выкладки – намотки термопластичных препрегов на основе полисульфона164

Соколов Г.С., к.т.н. Гареев А.Р.

Создание крупногабаритной формообразующей оболочки оснастки из полимерного композиционного материала от поверхности мастер-модели, состоящей из семи сегментов176

Филин Е.Д., Родионов Д.А., Сёмкин В.Н., Шишканов Н.В., Стриканов В.А.

Трудногорючие композиты на основе термопластичных антипиренов....186

Новиков В.А., д.х.н. Шаулов А.Ю., Стегно Е.В., д.х.н. Берлин А.А.

Разработка сферопластов на основе стеклянных микросфер и полиэфирсульфона199

Буряков В.С., Кулезнев А.С., Булгаков Д.П., Хина А.Г.,
д.т.н. Сторожук И.П., Меликянц Д.Г.

Диэлектрические свойства эпоксидной смолы, модифицированной алкоксисиланами в сантиметровом диапазоне свч–радиочастот212

Шамарин М.С., д.т.н. Чухланов В.Ю.

Создание самовосстанавливающей системы на основе микрокапсул с залечивающим агентом для полимерных композиционных материалов226

Шеломенцев И.В., к.х.н. Гребенева Т.А.

Построение гетерогенной структуры армированных пластиков с разными типами структур и свойствами242

Ермолаев Д.А., к.т.н. Трофимов Д.А., д.т.н. Симонов-Емельянов И.Д.

3D-печать полимер-керамических изделий по технологиям SLA и DLP для последующего изготовления корундовой керамики256

Бутузов А.В., к.т.н. Лебедева Ю.Е., Серкова Е.А., Семина А.В.,
Турченко М.В., Светогоров К.И., к.т.н. Чайникова А.С.,
Неруш С.В., Мазалов П.Б., Кукушкина Е.А., Гамазина М.В.

УДК 678.011

ОСОБЕННОСТИ СОВМЕЩЕННОГО ВАКУУМНОГО ФОРМОВАНИЯ ДЕТАЛЕЙ СОТОВОЙ КОНСТРУКЦИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.А. Филатов, Б.Б. Морозов, Ф.А. Насонов, А.А. Ферапонтова
Филиал публичного акционерного общества «Объединенная
авиастроительная корпорация» «ОКБ ОТА» ОКБ Сухого, г. Москва, e-
mail: fnasonov@su.uacrussia.ru

Аннотация. *Проведено технологическое опробование препрегов углепластиков на основе полимерного связующего ВСЭ-34. Проведены сравнительные испытания образцов, полученных методами автоклавного и вакуумного формований. Проведено исследование трансверсальной проницаемости препрегов для вакуумного формования деталей сотовой конструкции.*

Ключевые слова: *препрег, совмещенное вакуумное формование, сотовые конструкции, проницаемость.*

FEATURES OF VACUUM COMBINED CURING OF SANDWICH PARTS MADE OF NEW MATERIALS

A.A. Filatov, B.B. Morozov, F.A. Nasonov, A.A. Ferapontova Moscow, Public
Joint-Stock Company "UAC" "Sukhoi Design Bureau"

Technological test of CFRP prepregs based on VSE-34 resin has completed.
Technological test of CFRP prepregs based on VSE-34 resin has completed.
Mechanical properties of autoclave and vacuum cured CFRP was compared
during this process. It is shown, that the transversal penetrability of prepreg has
a great importance in term of sandwich structure producing.

Введение

Авиация и авиастроение – одни из наиболее высокотехнологичных секторов экономики, потребляющих наукоемкую продукцию, в частности, высокоэффективные техники.

Зарубежные производители авиационной техники стремятся повысить эффективность применения ПКМ. Эффективность рассматривается в широком понимании: не только минимизация массы изделий и извлечение выгоды от применения ПКМ на этапе эксплуатации изделий, но также снижение затрат на этапе производства.

Среди способов повышения эффективности применения ПКМ можно выделить несколько направлений. Одним из таких направлений является повышение энергоэффективности производства. Это направление главным образом увязывается с созданием новых композиционных материалов, отличающихся от ранее применяемых более коротким циклом, либо более низкой температурой отверждения. Помимо этого, разработчики материалов стремятся снизить энергозатраты при изготовлении изделий за счет минимизации величины давления формования. Например, известная зарубежная компания-разработчик композиционных материалов компания Hexcel выпустила на рынок эпоксидные препреги HexPly M79 и M51, ориентированные на безавтоклавное формование. По заявлениям разработчика, отформованные вакуумным способом углепластики из этих полуфабрикатов обладают низкой пористостью ($<1\%$), а их механические характеристики практически идентичны свойствам пластиков на основе тех же углеродных наполнителей и связующих, предназначенных для автоклавного формования [1].

Одним из ключевых путей снижения стоимости изделий из ПКМ также является применение совмещенного формования сотовых конструкций. Совмещённое формование — это процесс, при котором сотовая конструкция формируется одновременно с образованием облицовочных слоёв. Этот метод позволяет получить изделие с заданными свойствами и геометрией, минимизируя количество операций и снижая вероятность возникновения дефектов. Совмещённое формование сотовых конструкций является перспективным методом производства лёгких и прочных изделий, широко используемых в авиационной и космической промышленности, а также в других областях [2][3].

В отечественной практике значительный вклад в разработку материалов для изготовления сотовых конструкций внесён специалистами ВИАМ. В институте был разработан особый класс полуфабрикатов -

клеевые препреги, которые совмещают функции связующего для формования композиционного материала и клеевой композиции для соединения обшивок с сотами [4]. При этом совмещенное формование с использованием материалов разработки ВИАМ с успехом применяется в изделиях ОКБ Сухого: радиопрозрачных обтекателях начиная с изделия Су-30МКИ и нагруженных деталях планера Су-57 и С-70.

Материалы и методы опробования

В ОКБ Сухого было проведено технологическое опробование композиционных материалов со сниженной температурой переработки на основе связующего ВСЭ-34 разработки НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ:

- углепластик ВКУ-45Ж/УМТ-12К.ОЖН.34 на основе однонаправленного жгута;
- углепластик ВКУ-45/УМТ-3К.РТН на основе равнопрочной ткани
- пленочный клей ВК-105, совместимый со связующим ВСЭ-34,

Технологическое опробование проводилось с целью первичной оценки технологических и механических характеристик представленных материалов. При этом, технологические свойства препрегов определялись органолептически при выкладке заготовок с квазиизотропной укладкой, а механические характеристики определялись на образцах, вырезанных из отформованных плит. Для сравнения характеристик композиционных материалов, изготовленных методами вакуум-автоклавного и вакуумного формования, образцы с однотипной схемой армирования и однотипного материала изготавливались выбранным способом из единой заготовки, то есть на полученные результаты не могут оказывать индивидуальные особенности технологических процессов их изготовления. С учетом использования для выкладки заготовок одной партии препрега каждого

типа, механические характеристики полученного углепластика относительно монослоя следует считать идентичными.

Визуальный контроль изготовленных панелей и образцов после вырезки не выявил дефектов типа расщепления торцов, сколов поверхностных слоев, выступающей текстуры наполнителя, пор, выходящих на торцы образцов, а неразрушающий контроль качества подтвердил отсутствие дефектов типа расслоений.

Как было отмечено выше, для изготовления деталей сотовой конструкции наиболее перспективным является метод совмещенного формования. В ходе технологического опробования упомянутых выше материалов вакуумным способом были изготовлены экспериментальные панели с углепластиковыми обшивками и сотовым заполнителем. Характерной особенностью экспериментальных панелей было наличие по их периметру монолитной зоны, что делало образцы конструктивно-идентичными реальным элементам планера летательного аппарата. Для обеспечения необходимой прочности склейки обшивок с сотами дополнительно использовался пленочный клей.

При проведении неразрушающего контроля отформованных панелей было выявлено значительное количество непрочных мест между обшивками и сотовым заполнителем, а образцы для определения прочности склейки при равномерном отрыве, вырезанные из бездефектных зон, показали не высокую прочность.

Результаты и обсуждение

Как показали сравнительные испытания образцов углепластика, изготовленных методами вакуум-автоклавного и вакуумного формования, полученные материалы обладают практически идентичными свойствами, зависящими только от типа примененного углеродного наполнителя. Результаты испытаний образцов приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – результаты испытаний углепластиков на основе однонаправленного наполнителя для определения прочности при растяжении и сжатии

Определяемые параметры	ВКУ-45Ж/УМТ-12К.ОЖН.34	
Разработчик материала	ВИАМ	
Способ формования	Автоклавный	Вакуумный
Средняя прочность при растяжении, МПа	716,43	724,82
Коэффициент вариации, %	5,02	7,18
Соотношение прочности (вак/авт), %	-	101
Средняя толщина монослоя, мм	0,119	0,128
Соотношение толщины (вак/авт)	-	107%
Средняя прочность при сжатии, МПа	456,34	521,58
Коэффициент вариации, %	6,70	2,65
Соотношение прочности (вак/авт), %	-	114

Таблица 2 – результаты испытаний углепластиков на основе тканного наполнителя с квазиизотропной укладкой для определения прочности при растяжении и сжатии

Определяемые параметры	ВКУ-45/УМТ-3К.РТН	
Разработчик материала	ВИАМ	
Способ формования	Автоклавный	Вакуумный
Средняя прочность при растяжении, МПа	612,9	614,8
Коэффициент вариации, %	3,36	4,29
Соотношение прочности (вак/авт), %	-	101
Средняя толщина монослоя, мм	0,211	0,213
Соотношение толщины (вак/авт), %	-	102
Средняя прочность при сжатии, МПа	448,6	477,66
Коэффициент вариации, %	7,61	4,88
Соотношение прочности (вак/авт), %	-	104

Таким образом, в ходе технологического опробования была подтверждена возможность изготовления из рассматриваемых материалов деталей монолитной конструкции методом вакуумного формования.

Рассмотрим возможные причины недостаточной прочности склейки обшивок с сотовым наполнителем при совмещенном формовании. На рисунке 1 показан вид внешней (относительно формуемого пакета) обшивки. Характерным является наличие пленки отвержденного клея и локальное отсутствие отпечатков от стенок сотового наполнителя. То есть, основной причиной недостаточной прочности соединения является отсутствие надежного прилегания склеиваемых поверхностей.

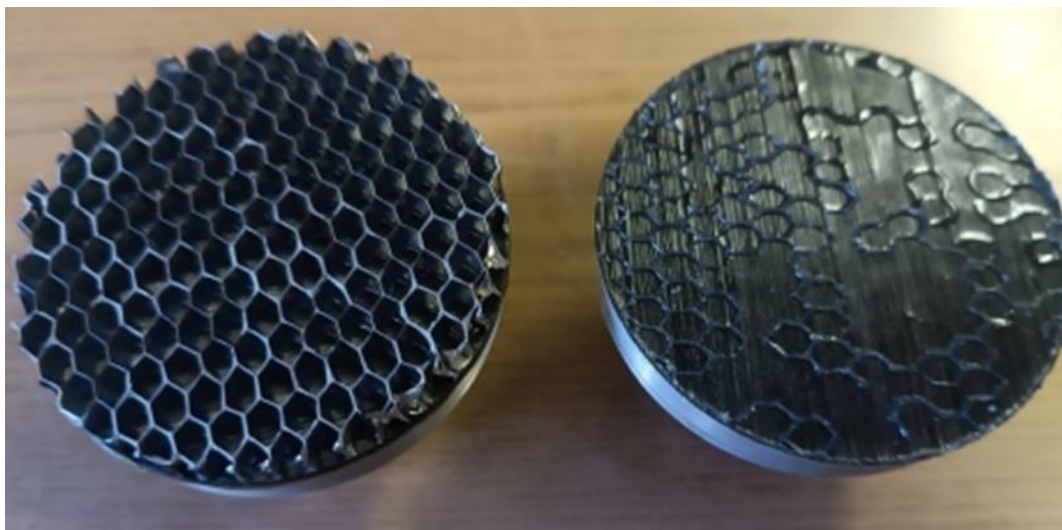


Рисунок 1 – Разрушенный образец из материала ВКУ-45Ж/УМТ-12К.ОЖН.34

Действительно, в ряде публикаций, посвященных изготовлению панелей с сотовым наполнителем, отмечается необходимость компенсации возникающего по различным причинам внутреннего давления перфорацией наполнителя, введением проницаемых прослоек между сотами и обшивками, а также применением повышенного внешнего давления при автоклавном формовании [5-8].

Чем в данном случае может быть обусловлено повышение давления в сотовом наполнителе? Рассмотрим ячейку сотового наполнителя, ограниченную сверху и снизу заготовками обшивок из препрега и

дополнительным слоем клеевой пленки. Если считать полость ячейки «загерметизированной» на этапе выкладки материала, то есть давление воздуха в ней равно атмосферному, повышение температуры до уровня, необходимого для полимеризации связующего, приведет к его увеличению примерно в 1,3 раза. То есть внутреннее давление воздуха, содержащегося в ячейках сотового заполнителя, превысит максимальный уровень избыточного давления, который возможно реализовать при вакуумном формовании.

Однако при изготовлении деталей сотовой конструкции из стеклопластиков такого феномена не наблюдалось. То есть принципиальная возможность изготовления деталей сотовой конструкции методом вакуумного формования имеется, однако эта возможность, вероятно, связана с проницаемостью материалов для конкретного вида связующего и наполнителя и возможностью выхода избытка воздушных включений сквозь выложенную обшивку в процессе формования. Известно, что проницаемость армирующего наполнителя — это параметр, характеризующий способность пористой структуры армирующего материала пропускать жидкую смолу под действием градиента давления. Количественно проницаемость (k) определяется согласно закону Дарси:

$$v = - \frac{k}{\mu} \frac{dp}{dx}$$

где v — скорость фильтрационного потока смолы, μ — вязкость смолы, dp/dx — градиент давления, k — проницаемость материала (m^2).

Проницаемость является анизотропной величиной, зависящей от направления течения смолы. Обычно выделяют:

k_1, k_2 — проницаемость в плоскости армирующих слоёв;

k_3 — проницаемость через толщину материала.

По физическому смыслу данный параметр отражает способность волокнистой структуры обеспечивать прохождение смолы и вытеснение воздуха. Чем выше k , тем быстрее и равномернее происходит пропитка

армирующего пакета. В ряде исследований отмечается, что при одинаковых условиях формования проницаемость стеклотканей в направлении 3 выше на порядок по сравнению с углеродными тканями [9].

В ОКБ Сухого был проведен эксперимент по качественной оценке проницаемости полуфабрикатов, проходивших технологическое опробование, применительно к условиям вакуумного формования деталей. Схема эксперимента представлена на рисунке 2.

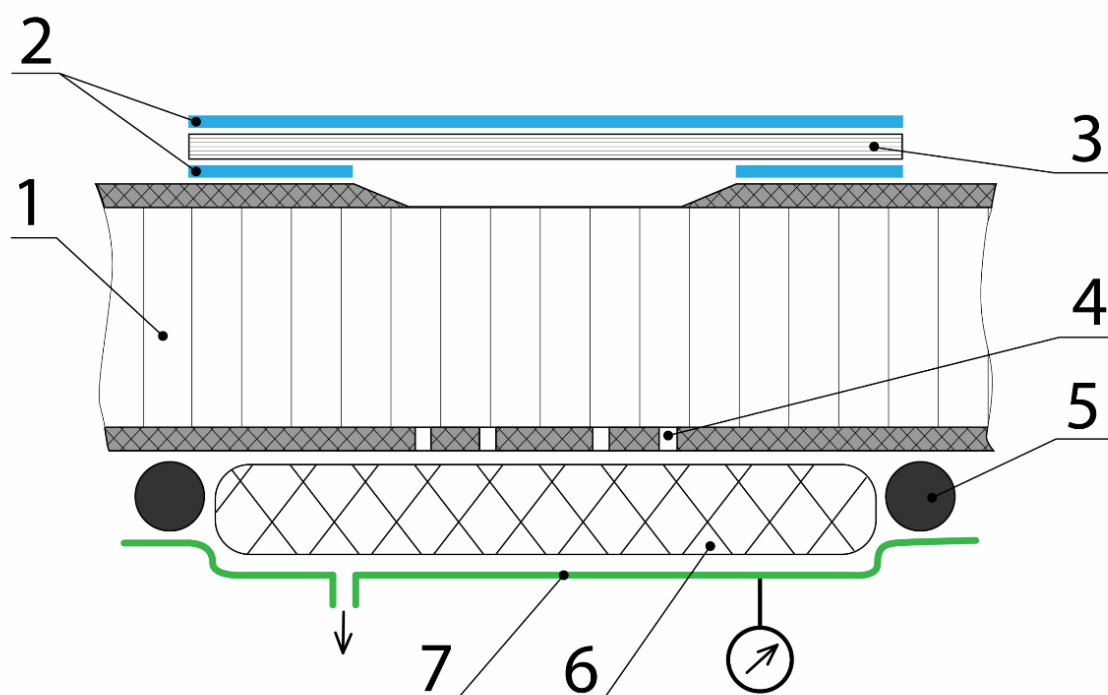


Рисунок 2 – схема проведения эксперимента для оценки проницаемости обшивок из различных полуфабрикатов (1 - сотовая панель, 2 – пленочный клей, 3 – исследуемая заготовка, 4 – перфорация в обшивке, 5 – жгут-герметик, 6 – дренажный материал, 7 – вакуумный мешок).

В ходе эксперимента проводилось исследование проницаемости следующих комбинаций материалов:

1. Пленочный клей ВК-105 + 2 слоя препрега стеклопластика ВПС-53/Т64(ВМП).
2. Пленочный клей ВК-105 + 4 слоя препрега углепластика ВКУ-45Ж/УМТ-12К.ОЖН.34 (схема укладки 0/90).

3. Пленочный клей ВК-105 + 2 слоя препрега углепластика ВКУ-45/УМТ-3К.РТН (схема укладки 0/+45).

Для указанных комбинаций материалов оценивалось максимально достигнутый уровень разрежения и время, за которое происходила разгерметизация мешка, что являлось маркером стравливания избыточного давления применительно к случаю вакуумного формования детали трехслойной конструкции. В ходе проведения эксперимента производился разогрев испытуемых материалов для снижения вязкости связующего до температуры ниже температуры отверждения.

Графики зависимости уровня разрежения от времени выдержки и температуры обшивок приведены на рисунках 3-5.



Рисунок 3 – графики уровней разрежения и температуры от времени для равнопрочного углепластика



Рисунок 4 – графики уровней разрезания и температуры от времени для одностороннего углепластика



Рисунок 5 – графики уровней разрезания и температуры от времени для стеклопластика

Из приведенных графиков видно, что препреги стеклопластика при проведении вакуумного формования обеспечивают удаление избыточного

количества воздуха из сотового заполнителя при повышении температуры. При изготовлении деталей сотовой конструкции с обшивками из углепластиков методом вакуумного формования, независимо от структуры наполнителя, необходимо предусматривать дополнительные мероприятия, обеспечивающие прилегание обшивок к сотовому заполнителю.

Заключение

Проведено технологическое опробование и подтверждена реализуемость технологии вакуумного формования применительно к опробованным материалам. Установлено, что свойства углепластиков с одинаковой схемой армирования, изготовленных как вакуум-автоклавным, так и вакуумным способом, обладают близкими механическими характеристиками.

Проведена оценка возможности изготовления деталей сотовой конструкции с обшивками из углепластика методом совмещенного вакуумного формования. Показано, что препреги углепластика обладают проницаемостью для перемещения связующего, недостаточной для удаления избыточного количества воздуха из сотового заполнителя только за счет выдержки при повышенной температуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hexcel Innovative Marine Prepreg Technologies Offer Lightweighting and Reduce Total Manufacturing Cost / Hexcel Corporation. – Stamford (Conn., USA), 29 Oct. 2021. – Режим доступа: <https://hexcel.com/News/News-Releases/3361/hexcel-innovative-marine-prepreg-technologies-offer-lightweighting-and-reduce-tot> (дата обращения: 01.10.2025).

2. Авиационные материалы: справочник в 13 т. 7-е изд., перераб. и доп. / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2010. Т. 7: Полимерные композиционные материалы.
3. Вешкин Е. А., Сатдинов Р. А., Баранников А. А. Современные материалы для салона самолёта // Труды ВИАМ. Электронный научный журнал. 2021. № 9. С. 33-42. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-33-42.
4. Куцевич К.Е., Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф. Свойства и назначение полимерных композиционных материалов на основе клеевых препрегов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. — 2016. № 8 (44). С. 52-59. DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-7-7.
5. Bitzer T. N. Honeycomb Technology: Materials, Design, Manufacturing, Applications and Testing. — London: Chapman & Hall, 1997. — 246 p.
6. Gibson R. F. Principles of Composite Material Mechanics. — 4th ed. — Boca Raton: CRC Press, 2016. — 683 p.
7. Hexcel Corporation. Manufacturing Technology – Honeycomb Structures. — Hexcel Technical Manual No. CM06, 2020. — 42 p.
8. NASA Contractor Report 191499. Analysis of Co-Cure Bonding of Honeycomb Sandwich Structures. — Washington: NASA, 1993. — 118 p.
9. Villarraga Gómez H., Kotwal N., Zarnetta R. Comparison of out-of-plane permeability values for four different textiles [Электронный ресурс] // ResearchGate. — 2024. — Режим доступа: https://www.researchgate.net/publication/303744611_An_evaluation_of_the_reproducibility_of_ultrasonic_sensor-based_out-of-plane_permeability_measurements_a_benchmarking_study (дата обращения: 01.10.2025).

УДК 678.021

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

С. И. Шалгунов¹, Д. А. Ермолаев^{1,2}, Д. А. Трофимов¹

¹АО «НПО Стеклопластик», п. Андреевка, Московская обл., Россия

²МИРЭА - Российский технологический университет, (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова)

e-mail: d.trofimov@npostek.ru

Аннотация. Проанализированы известные подходы для расчета упругих характеристик анизотропных структур, их история и направления развития.

Определено место предложенной методики в ряду известных подходов для решения обозначенной задачи.

Подтверждено соответствие результатов расчетов по предложенной методике и известным решениям.

Сформулирована методика расчета изделий из анизотропных материалов, определены ее преимущества и перспективные направления использования.

Ключевые слова: упругие характеристики, армированные полимерные композиционные материалы, САЕ, МКЭ.

A METHOD FOR STUDYING THE STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF COMPOSITE MATERIALS

S. I. Shalgunov¹, D. A. Ermolaev^{1,2}, D. A. Trofimov¹

¹JSC «NPO Stekloplastik», Moscow Region, Solnechnogorsk, Andreevka, 3A

²MIREA-Russian Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov), Moscow, Russia

e-mail: d.trofimov@npostek.ru

Abstract

Existing approaches for calculating the elastic properties of anisotropic structures, their history, and development trends are analyzed.

The place of the proposed method among existing approaches for solving this problem is determined.

The consistency of the calculation results obtained using the proposed method with existing solutions is confirmed.

A calculation method for products made from anisotropic materials is formulated, its advantages and promising applications are identified.

Key words: *Elastic properties, reinforced polymer composite materials, CAE, FEM.*

Попыткам получить аналитическое выражение для задачи математически точного определения эффективных характеристик структур, составленных из нескольких материалов с различными упруго-прочностными свойствами уже более ста лет.

Безусловными родоначальниками, и до сих пор цитируемыми авторитетами в этой области, являются Фойгт и Рейсс. Уравнения, полученные ими, до сих пор являются практически единственными такими аналитическими решениями.

Оба решения получены при определенных допущениях, выполняющихся только для некоторых типов геометрии рассматриваемой структуры.

Так, решение, полученное Фойгтом, предполагает допущение, что во всех элементах структуры относительные деформации равны. Такие допущения справедливы для множества геометрий структур, образованных вытяжкой любого произвольного сечения при нагружении структуры вдоль линии вытяжки.

Решение Рейсса базируется на предположении равенства напряжений во всех элементах, составляющих исследуемую структуру. Такие допущения справедливы для слоистых структур при нагружении вдоль нормали слоев.

На рисунке 1 представлены типовые виды структур, для которых выполняются принятые допущения.

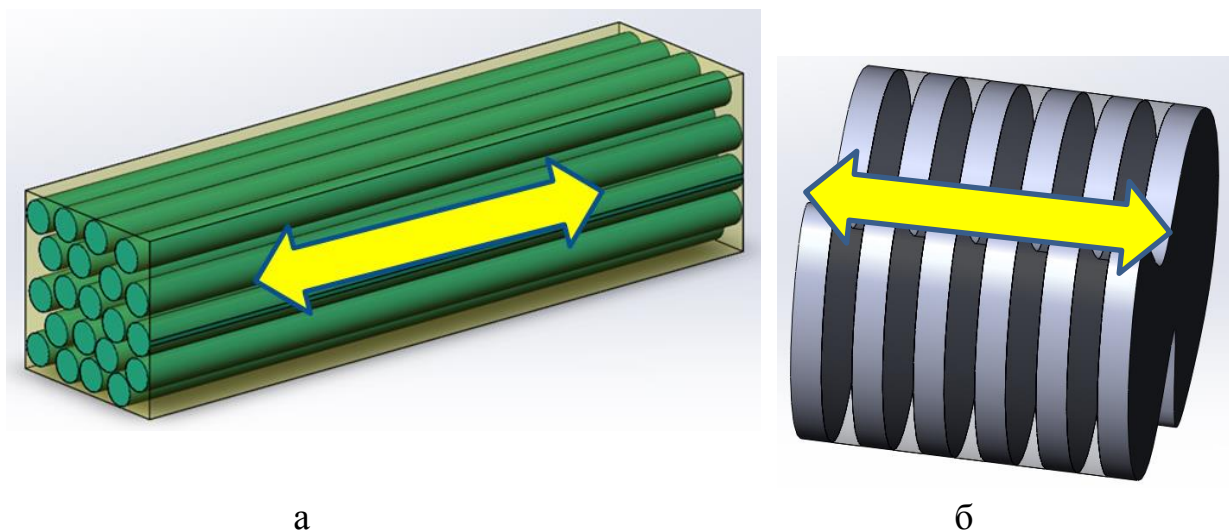


Рисунок 1. Типовые структуры и направления их нагружения, когда выполняются допущения уравнений Фойгта (а) и Рейсса (б).

В течение нескольких десятилетий новых значимых аналитических решений для других типов структур получено не было.

В результате в 60-е годы XX века принципиально сменился подход к решению данной задачи. От рассмотрения конкретной геометрии исследуемой структуры отказались, а, в общем математически строгие решения Фойгта и Рейсса, стали рассматривать как верхнюю и нижнюю оценку упругих характеристик структуры, рассматриваемой уже как смесь.

Разница между этими верхней и нижней оценками получила название вилки Хилла. Вариационный метод Лагранжа стал основным инструментом для сужения этой вилки. Наиболее эффективным явился метод, разработанный Хашиным и Штрикманом, известный как одноименная вилка [1].

С этого времени и по настоящее время, совершенствование вариационных методов является основным инструментом получения более точных оценок усредненных характеристик смесей [1].

Реализуя известный принцип «все новое – хорошо забытое старое», современный уровень развития вычислительных средств и

Справедливость предложенного подхода может быть продемонстрирована примером расчета упругих характеристик структурного элемента, по геометрическим условиям, соответствующего условиям уравнений и Фойгта и Рейсса, при различных направлениях его нагружения. Результаты такого сопоставления представлены на рисунке 3.

Как видно из приведенных данных, результаты расчета по предложенному методу, количественно и качественно совпадают с известными аналитическими решениями с точностью, которая определяется точностью примененного метода конечных элементов, и которая для современных программ инженерных расчетов очень высока.

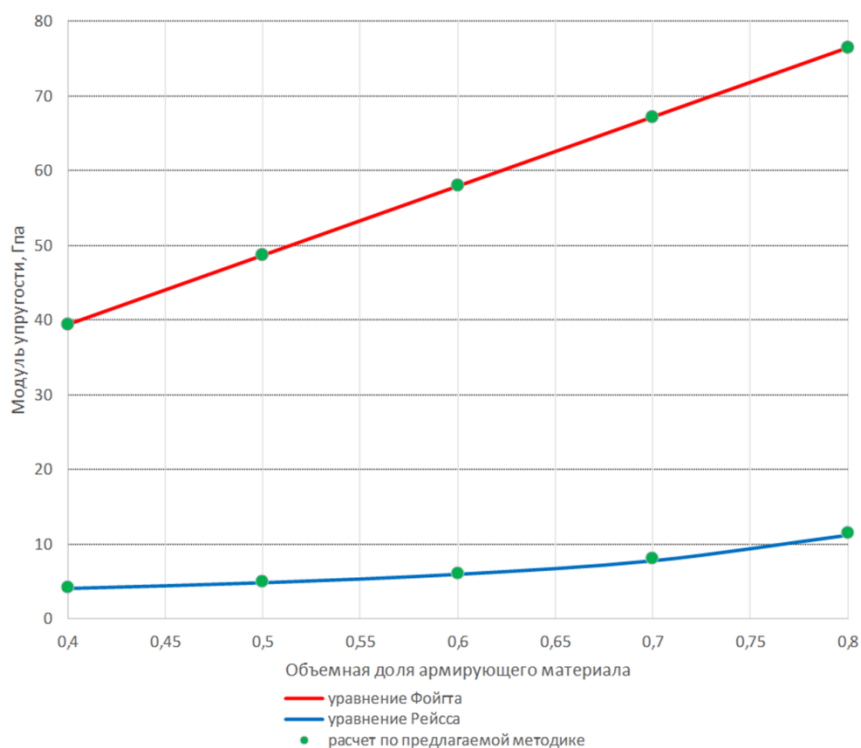
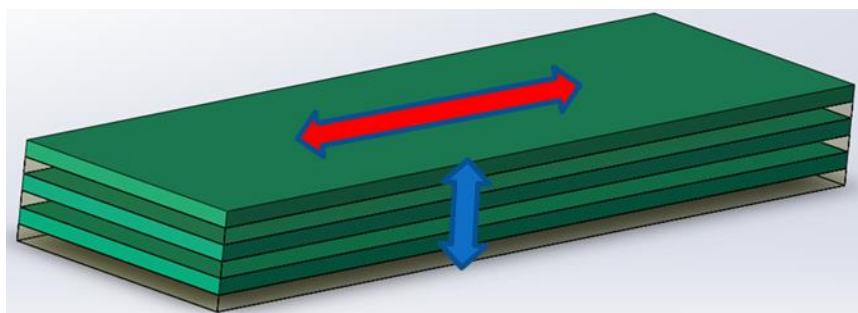


Рисунок 3. Структурный элемент слоистой структуры и результаты расчета его упругих характеристик по известным уравнениям и предложенной методике.

Дальнейшее совершенствование данного подхода позволило развить его не только для расчета одноосных нагрузений, позволяющих определять эффективные характеристики данной структуры, но и для расчета напряженно-деформированного состояния данной структуры при произвольном тензоре напряжений.

Это усовершенствование метода открывает целый ряд новых возможностей для исследователей композиционных структур.

Первой, и самой главной возможностью, является возможность вложения структур друг в друга, достигая любой степени вложенности и возможности учета анизотропных свойств вложенных элементов, что особенно важно для композиционных материалов.

Так, самый обычный конструктивный элемент, выполненный из композиционного материала, представляет собой сложную, глубоко вложенную структуру, примерные уровни которой представлены на рисунке 4.

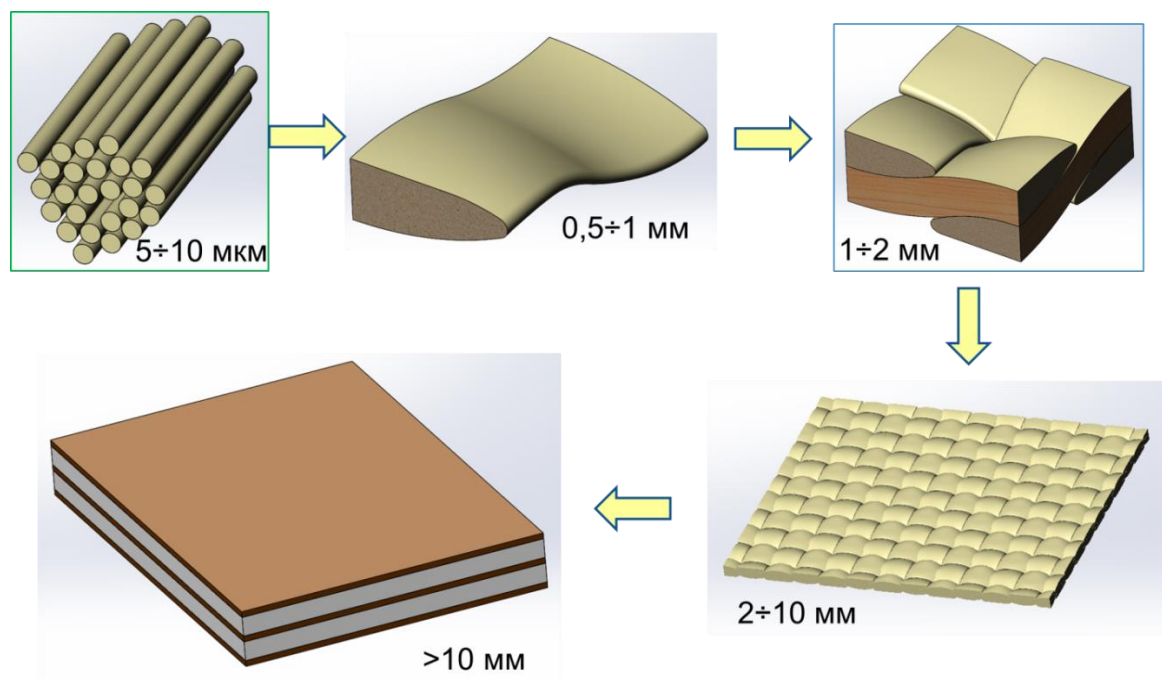


Рисунок 4. Уровни вложений подструктур типичного изделия из композиционного материала с указанием характерного размера подструктуры.

На любой стадии вложения подструктур, предлагаемая методика позволяет определить весь набор характеристик ортотропной модели анизотропного тела, используемой всеми современными САЕ программами.

В каждой следующей стадии вложения анизотропной подструктуры необходимо учитывать систему координат анизотропии ее и системы координат составляющих ее элементов.

Второй, и не менее важной, особенностью предлагаемого метода является возможность, недоступная для методов вариационных оценок, но неотъемлемая для закона Гука, это - возможность решать уравнения в любую сторону.

Эта возможность позволяет получить полную картину напряженно-деформированного состояния (НДС) подструктуры, эффективные характеристики которой были заложены в расчеты по тензору напряжений, полученному в результате расчетов изделия.

Ровно такое же решение можно получить и из анализа напряженного состояния любой из вложенных структур.

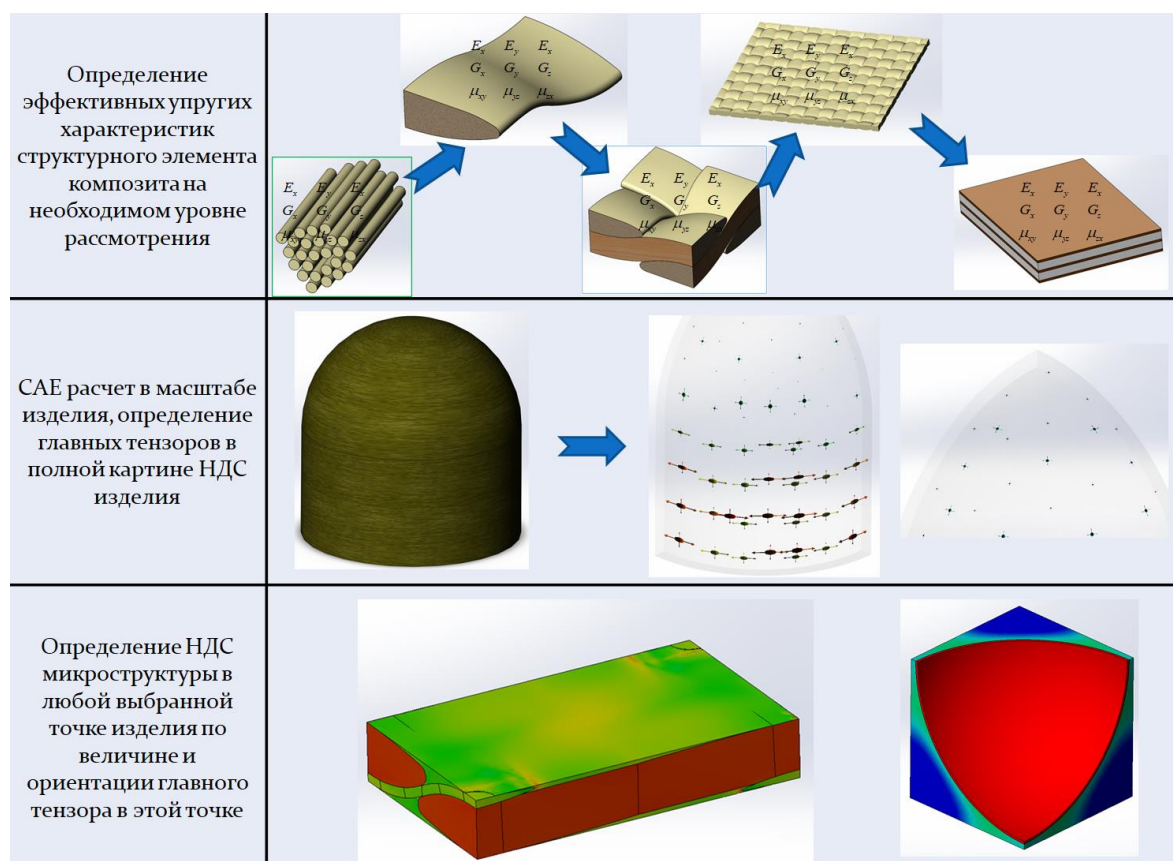


Рисунок 5. Схема методики исследования поведения структуры композиционного материала в изделии.

Эти особенности позволяют сформулировать новый подход к исследованию упруго-прочностных свойств изделий, изготовленных из сложных композитных структур, отображенный на рисунке 5.

Данный подход позволяет не только определять эффективные характеристики композиционной структуры любой вложенности, но и определять полную картину напряженно-деформированного состояния данной структуры и составляющих ее элементов в любой, интересующей исследователя точке изделия, как это показано на схеме, приведенной на рисунке 5.

Возможность анализа напряженно-деформированного состояния структурного элемента и его составляющих элементов может также явиться основой и, возможно, инструментом для решения чисто

академической задачи определения критериев прочности различных исследуемых структур.

Могут взять на вооружение данный подход и разработчики программного обеспечения, введя в библиотеке материалов запись о структуре характерного объема этого материала, что автоматически определит все анизотропные характеристики данного материала и даст возможность видеть полную картину НДС данного характерного объема при расчетах изделия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Победря Б.Е. Механика композиционных материалов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. 336с.
2. Шалгунов С.И., Трофимов Д.А., Соколов В.И., Симонов-Емельянов И.Д. Модель, анализ 3D-структуры и метод расчета физико-механических характеристик армированных полимерных композиционных материалов конструкции из композиционных материалов – Конструкции из композиционных материалов – 2022. - №.3. – С.10-14.
3. Шалгунов С.И., Трофимов Д.А., Симонов-Емельянов И.Д., Соколов В.И. Алгоритм расчета эффективных упругих характеристик анизотропных структур армированных пластиков с использованием программных комплексов САЕ // Конструкции из композиционных материалов. 2023. № 4 (172). С. 22-27.

УДК 620.22

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА И СЛОИСТОГО ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ЕГО ОСНОВЕ

Иванов М. С., Павлюкович Н.Г., Мекалина И.В.,
Гусева М.А., Морозова В.С.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

***Аннотация:** Проведены исследования влияния температуры на свойства полиэфирэфиркетона и слоистого термопластичного полимерного композиционного материала на его основе. По результатам исследований установлено, что ПЭЭК благодаря высокой термостабильности без доступа кислорода может быть переработан не менее 5 раз без потери текучести, однако с доступом кислорода происходит термодеструкция приводящая к сшивке поверхностных слоев с низкой диффузией кислорода и адгезией. Нагревание углепластика на основе ПЭЭК выше температуры плавления приводит к чрезвычайному расширению матрицы и его деконсолидации, однако по результатам исследования температуры изгиба под нагрузкой он сохраняет прочность вплоть до начала плавления матрицы.*

***Ключевые слова:** термопластичный полимерный композиционный материал, полиэфирэфиркетон, термостойкость, сшивка, температура изгиба под нагрузкой.*

THE EFFECT OF TEMPERATURE ON THE PROPERTIES OF PEEK AND LAYERED THERMOPLASTIC POLYMER COMPOSITE MATERIALS BASED ON IT

Ivanov Michail, Pavlukovich Nadezhda, Mekalina Irina,
Guseva Marina, Morozova Veronika

Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. *Studies have been conducted on the effect of temperature on the properties of PEEK and layered thermoplastic polymer composite materials based on it.*

Keywords: *thermoplastic polymer composite material, PEEK, heat resistance, cross-linking.*

Введение.

Слоистые термопластичные полимерные композиционные материалы (ТПКМ) – углепластики, созданные на основе высокотемпературных полимеров, таких как полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), являются перспективными материалами для современного авиастроения, предлагая уникальное сочетание технологичности, эксплуатационной надежности и устойчивости к воздействию внешних факторов. Технологии термоформования и автоматизированной укладки, обеспечивают высокую скорость производства, минимизацию отходов и возможность создания деталей с переменной толщиной и сложной геометрией. Их применение позволяет сократить массу конструкций не менее чем на 40% по сравнению с алюминиевыми и титановыми сплавами, что напрямую влияет на топливную эффективность воздушных судов.

ПЭЭК находится на вершине пирамиды термопластов, обладает превосходной термоокислительной стабильностью, возможностью длительной эксплуатации под нагрузкой а также превосходной химстойкостью, сравнимой только с фторопластами.

ПЭЭК относится к суперконструкционным полимерам, температура изгиба которых превышает 200 °С, у ПЭЭК и армированных углеволокном (УВ) ТПКМ на его основе эта температура достигает 250 и 315 °С соответственно, он может сохранять эксплуатационные характеристики вплоть до температур близких к началу плавления полимерной матрицы [1, 2].

Температура стеклования ПЭЭК 143 °С, позволяет долговременно применять его и ТПКМ на его основе в нагруженных конструкциях с рабочей температурой 120 °С и не нагруженных до 250 °С [1-3].

Исследована [4] возможность многократной переработки изделий из ПЭЭК литьем под давлением путем сравнения их механических свойств после каждого цикла. Установлено, что свойства материала остаются неизменными после трех циклов литья и дробления. рентгеноструктурный анализ и ДСК образцов подтверждают отсутствие деградации кристаллического строения в результате многократной переработки. Отходы ТПКМ на основе ПЭЭК и УВ подвергаются вторичной переработке по ВМС (bulk molding compounds) LDF (long discontinuous fiber composite, длина УВ 5 см) или ROS (randomly oriented strands) технологиям.

Изучены процессы сшивки (структурирования) ПЭЭК и ТПКМ на его основе, например, при введении 0,25-2,0 % элементарной серы уменьшается время кристаллизации, также появляется возможность сшивки при температуре ниже температуры плавления ($T_{пл}$), что приводит к повышению физико-механических свойств ПЭЭК, однако его степень кристалличности при этом не изменяется и составляет 40 % [1-3]. Синтезированы самосшивающиеся гиперразветвленные (степень разветвления 0,666) полиэфирэфиркетоны (ГПЭЭК) с фенилэтинильными фторсодержащими концевыми группами. Сшивание полимера приводит к улучшению его свойств. Обнаружена частичная сшивка кардовых ПЭЭК при термообработке 260 °С [3].

Дейс сотр. провели исследование [5] влияния циклов термической обработки на физические и механические свойства ПЭЭК. В частности, в среде азота ПЭЭК относительно стабилен в течение 6 часов при 400 °С, а обработка в воздушной среде приводит изменению цвета полимера и снижению кристалличности в результате реакций разложения,

разветвления и сшивки, которые могут происходить на ранней стадии процесса термообработки.

Джаром и Кауш [6] изучено влияние отжига на поведение при растяжении пленок ПЭЭК, закристаллизованного из высокоэластического или расплавленного состояния. Установлено, что отжиг в течение 1,5 часов при 250 °С вызывает рост вторичных кристаллитов.

Фьюлерат с коллегами [7] изучали влияние разложения ПЭЭК на консолидацию смешанных квадроаксиальных тканых преформ на основе УВ и ПЭЭК волокон, сравнивая их с классическими углеродными тканями (УТ) покрытыми оплавленным порошкообразным ПЭЭК. Отмечена высокая пористость до 10 % при консолидации смешанных преформ за счет окисления поверхности ПЭЭК волокна из-за его небольшого диаметра (высокое отношение поверхности к объему) во время экструдирования при 400 °С, присутствия замасливателя на основе эпоксидных и полиэтиленгликолевых групп на поверхности ПЭЭК волокна, а также т.н. эффект подготовки преформы - присутствие воздушных полостей.

Паскуаль и др. [8] показали, что кратковременная (не более 300 с) высокотемпературная ~ 400 °С обработка ПЭЭК в воздушной среде (воспроизведены условия ИК нагрева консолидированной заготовки УП перед термоформованием) вызывает образование барьерного слоя с более низкой диффузией кислорода. Отмечено, что при температуре менее 400 °С толщина граничного слоя (темно-коричневого) постоянно увеличивается, а выше 400 °С привели к образованию концентрированного (образованного из черных графитоподобных слоев) барьерного слоя, который действовал как защитное покрытие (рис. 1). Хотя этот слой защищает внутреннюю часть полимера от термоокислительного разложения, но полимер из-за сшивки теряет способность к текучести и, соответственно, адгезии и дальнейшей консолидации. Также образуется промежуточный аморфный слой частично-сшитого полимера.

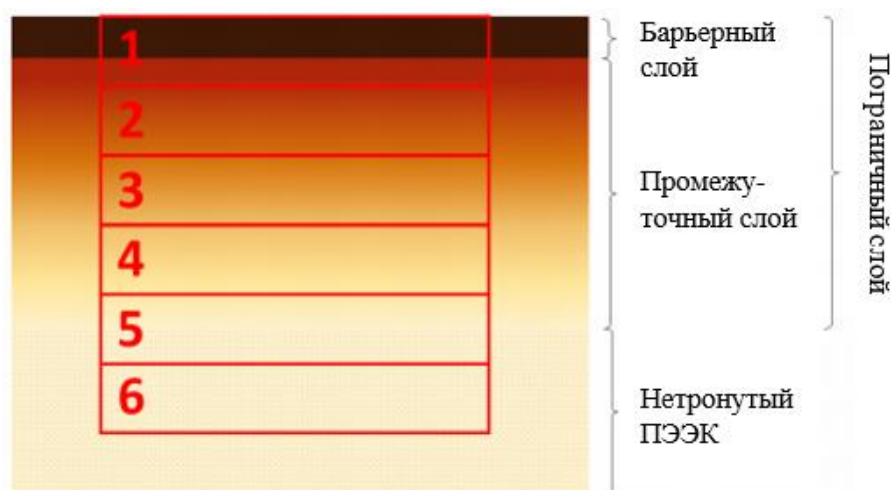


Рис. 1 Схематичное изображение слоев сечения образца ПЭЭК, подвергнутого термоокислительному воздействию.

При этом с увеличением температуры и времени воздействия снижается температура плавления ($T_{пл}$) и степень кристалличности (α), а температура стеклования (T_c) растет в общем объеме полимера.

Полимеры, имеющие в основной цепи ароматические или гетероциклические молекулы имеют тенденцию к графитообразованию, а термическая стабильность увеличивается с увеличением числа ароматических групп в структурном звене, разложение начинается с разрыва самых слабых – мостиковых связей между ароматическими молекулами, для ПЭЭК с эфирной группы. После сгорания ПЭЭК остается 70 % твердого остатка (угля) [9, 10]. ПЭЭК обладает чрезвычайно низким тепловыделением, а ПКМ с СВ или УВ 30 % еще на 75 % меньше.

Термодеструкция ПЭЭК и ПКМ на его основе определена методом ТГА и проходит в 2 этапа [9-11]. Активная потеря массы как в атмосфере азота, так и на воздухе начинается около 550-600 °С, что приводит в атмосфере азота к улетучиванию 30-45 % массы ПЭЭК в газовую фазу за счет случайного разрыва цепей и потери эфирных и карбонильных групп

оставляя большую часть ароматического остатка для сшивания и дальнейшего разложения до графитизированного материала после 600 °С.

Присутствие наполнителя увеличивает термостойкость ПЭЭК. Для ПКМ с наполнением 30 % стекловолокном (СВ) или УВ падение массы в атмосфере азота не такое большое 25 и 20 %, а при 1000 °С остается 65 и 70 % массы соответственно. На воздухе наименьшей термостойкостью обладает ТПКМ с УВ 30 % из-за влияния разложения УВ с термостойкостью около 450 °С, после разложения ТПКМ с СВ, остается 30 % массы соответствующей содержанию СВ [10].

Разложение определенное сопряженными методами термогравиметрия/масс-спектрометрия и пиролитическая газовая хроматография/масс-спектрометрия начинается при температуре 450 °С с выделения 1,4-дифеноксibenзола и 4-феноксифенола, при 650 °С выделяются СО и СО₂, при 750 °С образуются дибензофуран, бифенил и нафтаден, заканчивается все графитизацией материала через флуоренон (рис. 2) протекающей от 650 до 1100 °С. [11, 12].

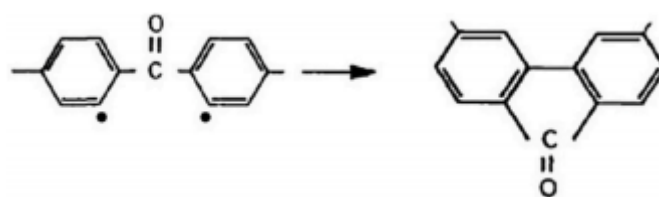


Рис. 2– Процесс образования флуоренона [11]

Гайтанелис с сотр. [13] изучали влияние быстрой высокотемпературной обработки ПЭЭК и ТПКМ УВ/ПЭЭК на его деградацию. Предварительную термообработку проводили методом ТГА скорость нагрева 5-100 °С/мин до потери массы 5-15 % для чистого ПЭЭК и 0,25-6,7 % для УВ/ПЭЭК. Далее методом ИК-Фурье также обнаружен

пик флуоренона при 1711 см^3 , который по степени его интенсивности связан с ходом деградации ПЭЭК. Установлено отсутствие Тпл и температуры кристаллизации (Ткрист.) по ДСК образца ПЭЭК потерявшего 15 % и УВ/ПЭЭК 6,7 % массы. Отмечено, что увеличение скорости нагрева дает меньше времени для сшивания полимера и ухудшения его степени кристалличности.

Чжаном с коллегой [14] изучено влияние температуры около Тпл. ($332\text{-}347\text{ }^{\circ}\text{C}$) и времени (1-72 часа) термообработки на воздухе на свойства ПЭЭК и ПКМ на его основе и установил, что при отжиге происходит как кристаллизация, так и сшивание, при этом появляются два максимума плавления по ДСК: низкотемпературный при $280\text{-}345\text{ }^{\circ}\text{C}$ связан со сшиванием и кристаллизацией аморфной расплавленной части, а высокотемпературный выше $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ с докристаллизацией и увеличением толщины нерасплавленных ламелей при отжиге. С увеличением времени отжига низкотемпературный пик снижается и исчезает из-за сшивки, а высокотемпературный растет до $416\text{ }^{\circ}\text{C}$ при отжиге 72 ч при $342\text{ }^{\circ}\text{C}$, при этом снижается итоговая степень кристалличности из-за сшивки.

Тардиф [15] также указывал на появление двойного пика плавления при изотермической кристаллизации (отжиг ниже $260\text{ }^{\circ}\text{C}$), который является следствием процесса реорганизации при нагревании.

При очень большой скорости охлаждения, например при AFP, и повторном нагреве появляется экзотермический пик т.н. «холодной кристаллизации» в районе $180\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Филлипс с сотр. [16] изучали влияние термообработки на консолидацию УП на основе ПЭЭК (PEEK/CF, APC2/AS4 производства ICI) и обнаружили сшивание ПЭЭК матрицы при температурах переработки $360\text{-}420\text{ }^{\circ}\text{C}$ и временах выдержки на воздухе 5-30 сек. При этом с увеличением температуры и времени выдержки увеличивается Тст. и снижается Тпл, особенно при $420\text{ }^{\circ}\text{C}$. Также установлено значение

коэффициента динамического модуля сдвига ($1 \leq \xi \leq 2$) (рис. 3), связанного с увеличением вязкости матрицы из-за ее термического окисления, для удовлетворительной консолидации препрега УП на основе ПЭЭК.

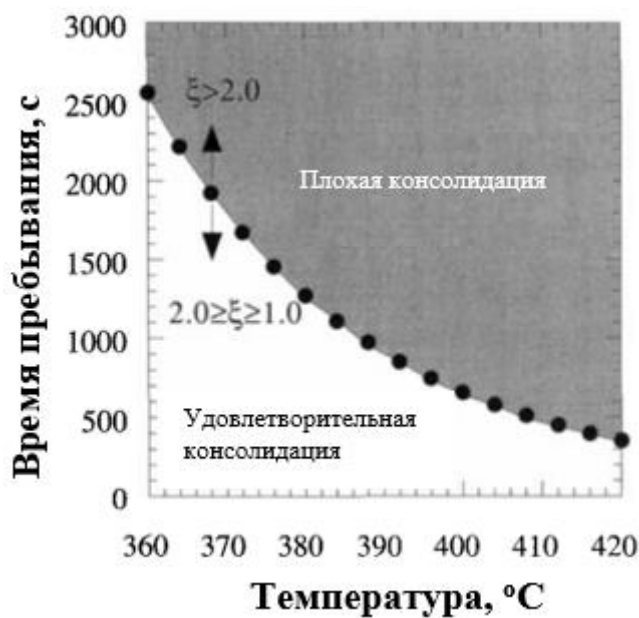


Рис. 3 – Предел термического разложения (при $\xi = 2$), определяющего термо-окислительные условия (время и температура) которые гарантируют качественную консолидацию ТПКМ на основе ПЭЭК/УВ (при $\xi \leq 2$) [16].

ПЭЭК относится к хорошо перерабатываемым полимерам т.к. имеет широкую температурно-временную область переработки $T_{\min} - T_{\max} \geq 50$ К (рис. 4) благодаря высокой термостабильности в экструзионной камере (без доступа кислорода) не менее 120 минут при температурах 360 - 380 °C и еще лучшей термостойкости, установленной методом ТГА, когда активная потеря массы начинается при температуре не менее 550 °C. Однако, с доступом кислорода происходит термоокислительная деструкция, приводящая к образованию поперечных связей и, соответственно, повышению вязкости.

Поэтому для процесса консолидации слоистого ТПКМ при удельном

давлении прессования, обеспечивающим требуемую толщину монослоя и, соответственно, содержание связующего необходимо установление оптимальной температурно-временной области переработки, при которой будет обеспечиваться эффективная пропитка, но не происходить активной термодеструкции ПЭЭК матрицы, что определяется показателем текучести расплава (ПТР) ПЭЭК связующего при определенной температуре, а также лимитирующей стадии консолидации – охлаждения т.е. температуры снятия давления и извлечения из оснастки, при этом сокращается время нагрева и охлаждения плит пресса, поэтому вязкость связующего и температура прессования находятся в тесной взаимосвязи. ТПКМ на основе ПЭЭК перерабатывают методом термоформования, при котором консолидированная заготовка ТПКМ нагревается методом ИК-нагрева на воздухе выше $T_{пл.}$, при этом происходит фазовый переход и ПЭЭК матрица переходит в вязко-текучее состояние, а из-за различия коэффициентов линейного теплового расширения (КЛТР) ПЭЭК и УВ, а также на расширение влияет упругая энергия запасенная в переплетениях волокна в тканом углеродном наполнителе при расплавлении матрицы, в результате чего происходит чрезвычайное расширение ТПКМ, образуется множество пор, в которые попадает кислород и активно взаимодействует с расплавленной ПЭЭК матрицей, происходят реакции деструкции и структурирования. Однако матрица должна сохранять текучесть до повторного прессования, поэтому необходимо определить влияние термо-окислительного воздействия на свойства ТПКМ в т.ч температуру при которой возможно извлечь плиту ТПКМ из оснастки без ее деконсолидации [17].

Обсуждение результатов

Исследование термостабильности вязкости и текучести расплава ПЭЭК

На ротационном вискозиметре плоскость-плоскость марки AR2000ex для образца ПЭЭК с ПТР 92 г/10 мин при 380 °С проведено исследование динамической вязкости (рис. 5), определена $T_{пл}$ 350 °С с интервалом 347-355 °С. При исследовании зависимости вязкости от температуры обнаружено возрастание вязкости с 200 до 700 Па*с, в диапазоне 354-390 °С.

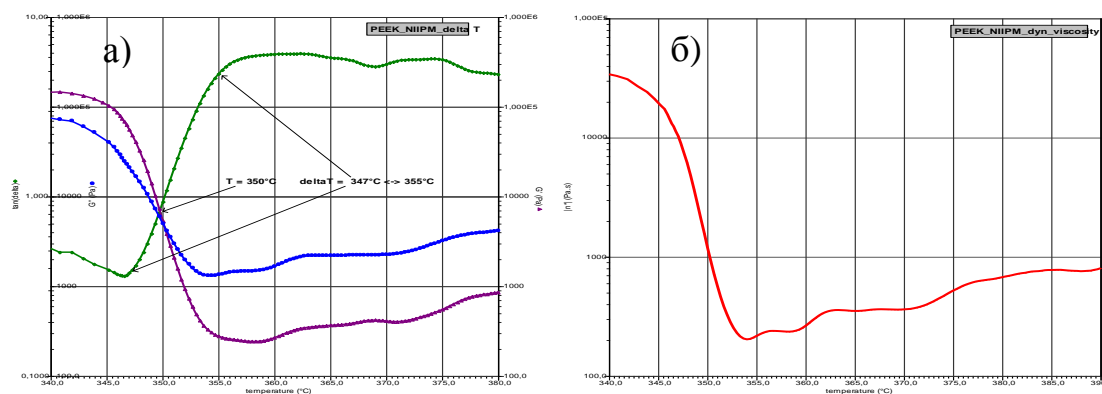


Рис. 5 Исследование реологии образца ПЭЭК с ПТР 92 г/10 мин (а) Определение $T_{пл}$ и интервала $T_{пл}$ по пересечению G' , G'' , $\tan \delta$; (б) Динамика изменения комплексной вязкости от температуры.

Однако при исследовании ПТР того же образца ПЭЭК при температурах 360, 380 и 400 °С (рис. 6) обнаружена обратная зависимость т.е увеличение ПТР (снижение вязкости) с 69 до 100 г/10 мин в диапазоне 360-390 °С. Это может быть связано с тем, что ПТР определяют при нахождении расплава в материальном цилиндре без доступа кислорода, а при испытании на ротационном вискозиметре он присутствует, поэтому происходит термоокислительная деструкция и сшивка, приводящая к повышению вязкости.

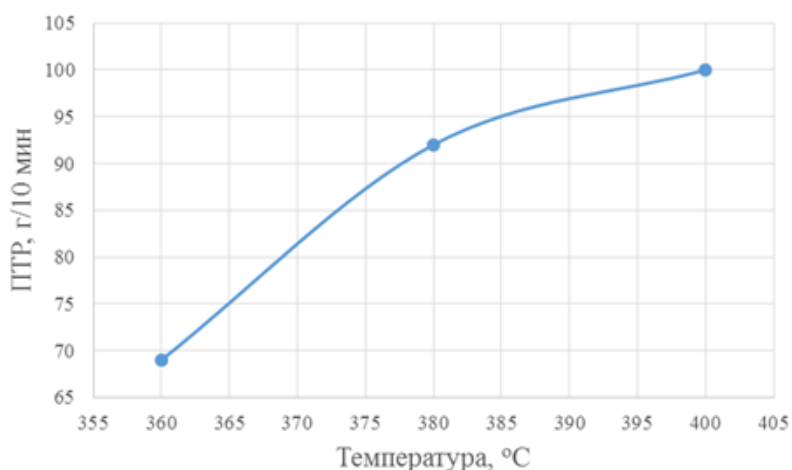


Рис. 6 Зависимость ПТР ПЭЭК от температуры.

Для оценки термостабильности расплава ПЭЭК были определены ПТР при различном времени выдержки расплава в экструзионной камере прибора под нагрузкой в 5,0 кг при температурах 360 и 380 °C, а также рассчитаны коэффициенты термостабильности расплава при этих температурах. Шаг изменения времени выдержки расплава ПЭЭК в камере, равный 30 мин, был выбран исходя из времени одного цикла термоформования УП. Полученные значения ПТР и рассчитанные коэффициенты термостабильности приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения ПТР ПЭЭК при различной продолжительности выдержки расплава в камере под нагрузкой при 360 и 380 °C.

Время выдержки расплава в камере	Показатель текучести расплава, г/10 мин		Коэффициент термостабильности	
	при 360 °C	при 380 °C	при 360 °C	при 380 °C
10	69	92	—	—
30	69	92	$K_{30} = 1,00$	$K_{30} = 1,00$
60	69	92	$K_{60} = 1,00$	$K_{60} = 1,00$
90	69	91	$K_{90} = 1,00$	$K_{90} = 1,01$
120	69	90	$K_{120} = 1,00$	$K_{120} = 1,02$

Полученные данные показывают высокую (не менее 2-х час) термостабильность расплава ПЭЭК при температурах до 380 °С без доступа кислорода. Коэффициент термостабильности не превышал 1,02 даже со временем выдержки в экструзионной камере прибора при 380 °С в течение 120 мин. Таким образом, можно заключить, что ПЭЭК обладает высокой термостабильностью без доступа кислорода, более 120 мин при 380 °С и УП на его основе может быть переработан до 5 раз без потери текучести матрицы.

Влияние кислорода на термостойкость - термодеструкция ПЭЭК

По сообщению [16] для удовлетворительной консолидации слоистого ТПКМ вязкость термопластичного связующего должна возрастать не более чем в 2 раза. Для определения «времени жизни» ПЭЭК связующего при доступе кислорода было проведено исследование вязкости расплава при изотермической выдержке при температурах 360 °С 40 мин и 380 °С 30 мин.

При изотермической выдержке ПЭЭК при 360 °С в течение 40 мин вязкость возрастает с 800 до 2500 Па*с – более чем в 3 раза, но материал не чернеет и сохраняет текучесть (рис. 7 (а)) для выполнения ПЭЭК условий удовлетворительной консолидации [16] время выдержки должно составлять не более 15 мин.

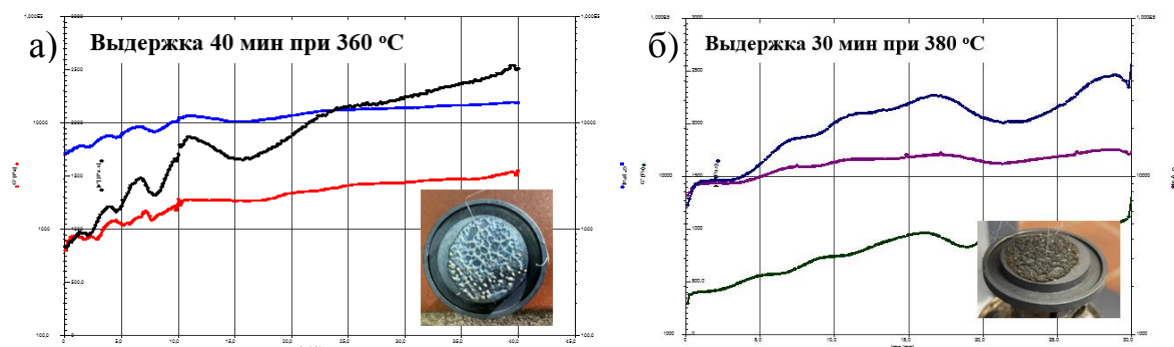


Рис. 7 Исследование комплексной вязкости, модулей упругости и потерь при изотермической выдержке ПЭК при: (а) 360 °С 40 мин.; (б) 380 °С 30 мин.

При изотермической выдержке ПЭК при 380 °С 30 мин (рис. 7 (б)) вязкость возрастает с 1200 до 2350 Па*с – в 2 раза, при этом после 30 мин происходит резкое повышение вязкости и модулей (стремится в бесконечность) и падение тангенса (рис. 8 черная кривая) материал чернеет и перестает течь (рис. 7 (б)), при этом выполняется условие [16].

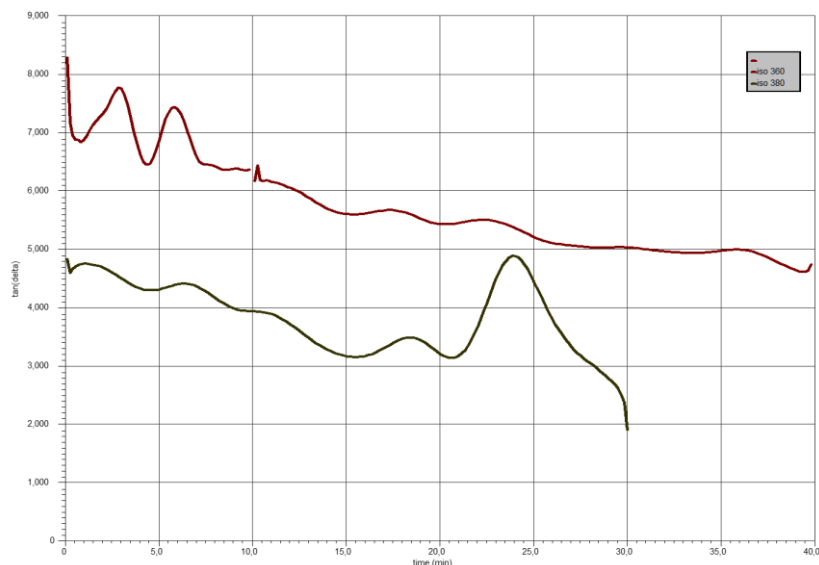


Рис. 8 Изменение тангенса механических потерь при изотермической выдержки при 360 и 380 °С.

Проведена выдержка образцов ПЭК-50П с ПТР 90 г/10 мин в муфеле при температурах 380, 400 ,450 °С от 10 до 180 мин. Обнаружено изменение цвета поверхности образцов контактирующей с воздухом, что

особенно хорошо видно при выдержке 30 мин. от темно-бежевого при 380 °С, коричневого при 400 °С, до черного при 450 °С (рис. 9). При этом в массе образца наблюдается градиент изменения цвета от черного, обазованного сшитым граничным слоем, темно-бежевого - промежуточный аморфный слой частично-сшитого полимера и далее светло-бежевый – нетронутый ПЭЭК (рис. 10).



Рис. 9 Изменение цвета образцов ПЭЭК при высокотемпературной термообработке.

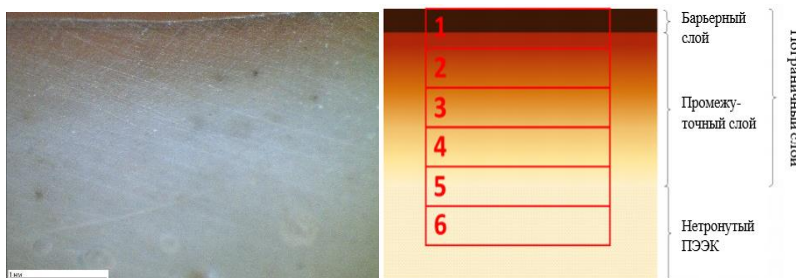


Рис. 10 Сечение образца ПЭЭК, выдерживеогося в муфеле при 380 °С 150 мин.

Проведено ДСК исследование корки ПЭЭК после термообработки при 380 °С 30 мин, обнаружено практически полное отсутствие пика плавления и его снижение до 302 °С, при этом появилась выраженная ступенька Тс, которая повысилась со стандартных 143 до 160 °С (рис. 11).

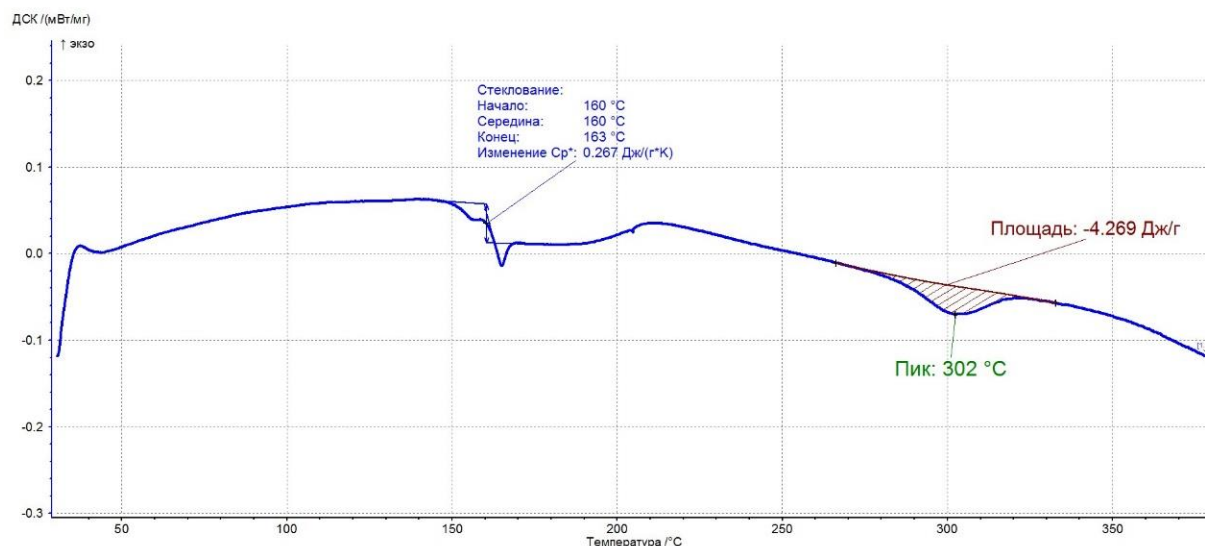


Рис. 11 ДСК корки ПЭЭК после изотермической выдержки при 380 °C 30 мин.

Термодеструкция и термическое расширение ТПКМ на основе ПЭЭК.

Проведено исследование КЛТР ТПКМ на основе ПЭЭК, установлено что КЛТР в перпендикулярном направлении от 15 до 25 раз выше, чем в продольном/поперечном направлениях (рис. 12), связанный с расширением матрицы. На кривой КЛТР по оси (z) обнаружен перегиб при температуре 100 °C, после которой начинается значительное расширение материала в 2 раза по сравнению с диапазоном -65/+100 °C, а при дальнейшем нагревании, особенно выше температуры плавления происходит еще более значительное расширение материала.

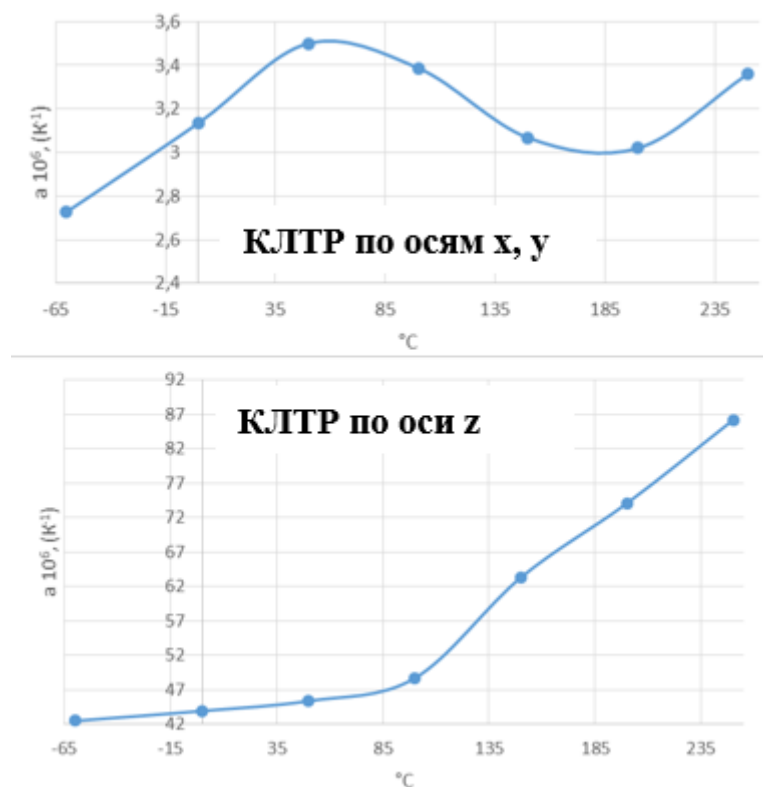


Рис. 12 – КТР ТПКМ на основе равнопрочной УТ и ПЭЭК по осям x, y, z, определенным по ГОСТ 32618.2-2014 (метод Б).

Проведено исследование влияния воздействия температуры выше $T_{пл}$ на свойства ТПКМ. Для этого проводили выдержку образцов в виде квадратов 100x100 мм с укладкой $[0/90]_{15}$ в муфеле при температуре 380 °C и выдержке 30 и 60 мин с дальнейшим повторным прессованием при 380 °C, с удельным давлением 1 МПа. Определен КТР термообработанных образцов, обнаружено, что наибольшему термическому расширению КТР $1064 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ подвергся образец № 3, выдержавшийся в муфеле при 380 °C 60 минут без защитного герметизирующего слоя из фольги, наименьший для образца выдержавшегося 30 минут с защитным слоем из фольги. После повторной консолидации также определена толщина образцов, КТР образца №3 увеличился до $1204 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, толщина двух других термообработанных образцов также увеличилась. Сравнение результатов исследований представлено в таблице 2.

Таблица 2. Сравнение результатов исследований термообработанных образцов ТПКМ.

Обр. №	Термообработка в муфеле при T °C/мин.	Толщина/КЛТР после выдержки, мм/ $\alpha \cdot 10^6$, (K^{-1})	Внешний вид после выдержки	Толщина/КЛТР после пресса, мм/ $\alpha \cdot 10^6$, (K^{-1})	Внешний вид после пресса	МСС, МПа	T_c , °C	$T_{пл.}$ °C
1	Исх.	3,52/-	-	3,48/-	вытекло связующее	83	151	315
2	380/60 в фольге	3,65/364	Цвет темно-коричневый, неглубокие дыры	3,68/448	дыры остались	73	149	305
3	380/60 без фольги	3,9/1064	Цвет черный, большие дыры	3,95/1204	дыры остались	23	164	нет
4	380/30 в фольге	3,56/112	Менее черный, размер и кол-во дыр меньше	3,58/168	вытекло связующее дыр практически нет	83	161	311

По результатам ДМА исследования термообработанных образцов ТПКМ (рис. 13) обнаружено отсутствие температуры плавления у образца №3 (зеленая кривая) – нет максимума $\tan \delta$, также он обладает самой высокой T_c и низким пределом прочности при межслойном сдвиге (МСС), что говорит о потере текучести матрицы - ее полной сшивке.

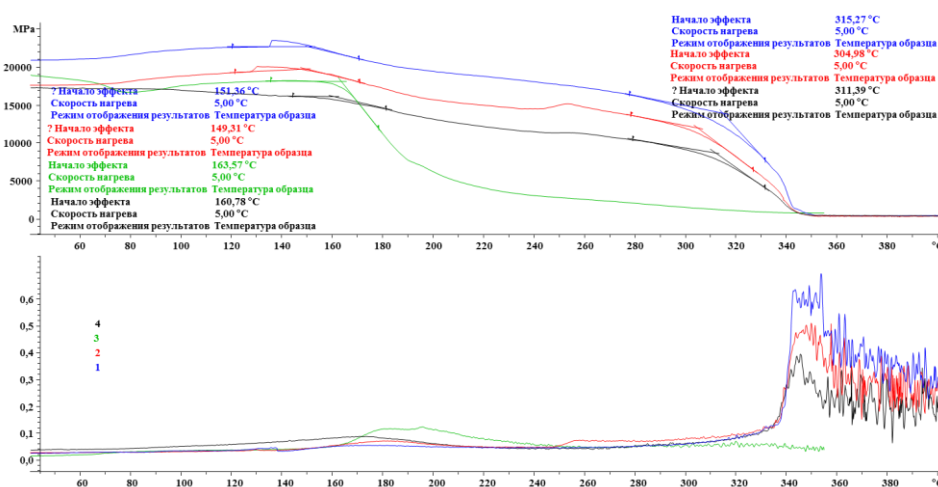


Рис. 13 – ДМА термообработанных образцов ТПКМ.

Температура изгиба под нагрузкой ТПКМ на основе ПЭЭК.

Проведено ДСК исследование ТПКМ на основе ПЭЭК со скоростью нагрева 10 °С/мин, после первого прогрева установлено влияние термической предыстории и УВ на диапазон Тс 170-187 °С и Тпл. 333-354 °С, а степень кристалличности с учетом массового содержания связующего в ТПКМ 43 % составляет 24 % (рис. 14)

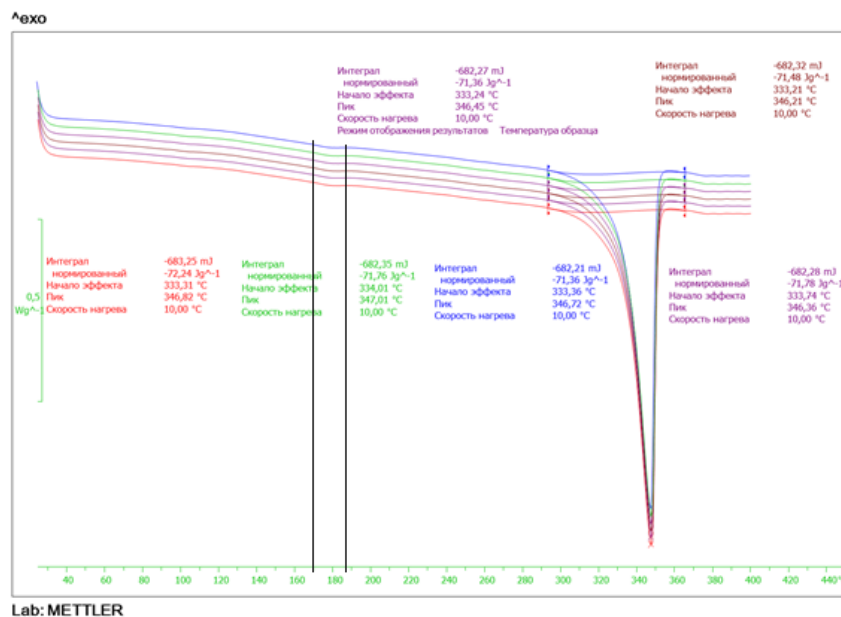


Рис. 14 – ДСК образцов ТПКМ на основе ПЭЭК.

Проведено также исследование температуры изгиба под нагрузкой по методам ГОСТ 57739 на приборе ДМА при осцилирующей с частотой 1 Гц нагрузке 6 Н (рис. 15) и ASTM E2092 на приборе ТМА при постоянной нагрузке 0,45 Н и 1,1 Н (рис. 16) определялась температура достижения относительной деформации 0,02; оба испытания проводили в воздушной среде при динамическом нагреве со скоростью 5 °С/мин в интервале температур от 25 до 400 °С.

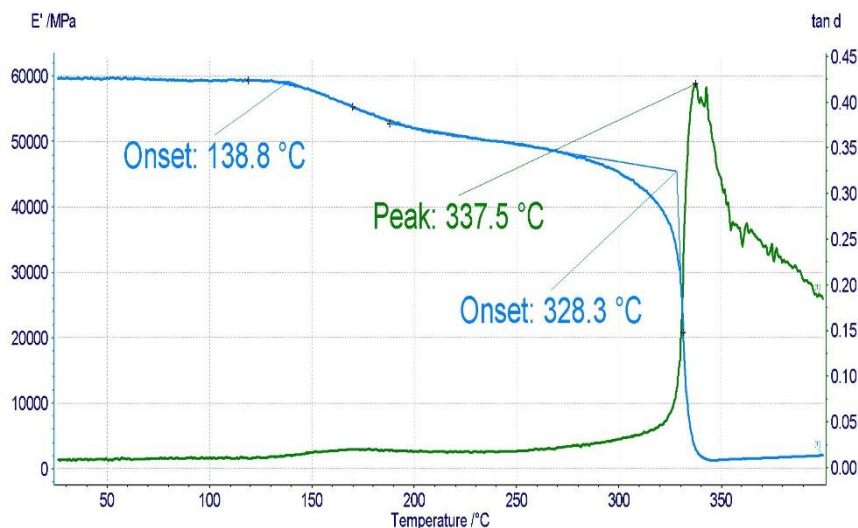


Рис. 15– Температура изгиба по ДМА образцов ТПКМ на основе ПЭЭК.

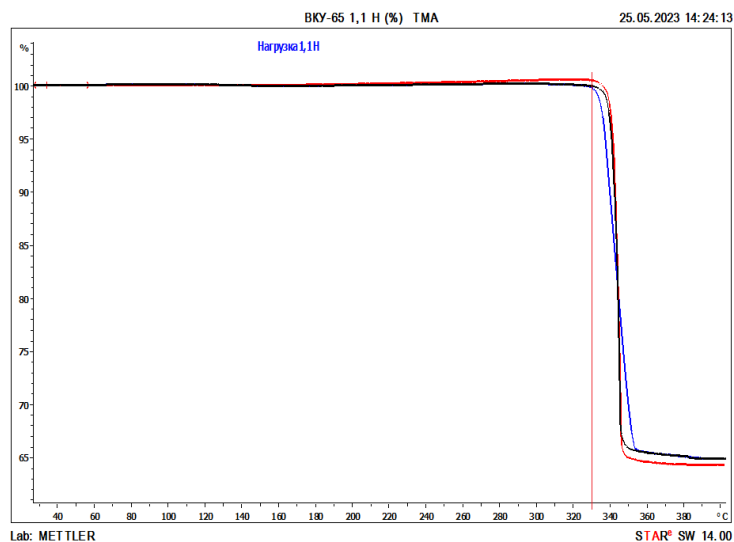


Рис. 16 – Температура изгиба по ТМА образцов ТПКМ на основе ПЭЭК.

Установлено, что температура изгиба под нагрузкой при напряжениях 1,3 и 0,5 МПа находится в диапазоне 330-339 °С, что соответствует интервалу температур плавления ПЭЭК, т.е. материал сохраняет прочность вплоть до температуры плавления за счет как непрерывного армирования тканым углеродным наполнителем, так и высокой кристалличности и жесткости сегментов ПЭЭК матрицы. Сравнение T_c , $T_{пл}$ и $T_{изг}$ ТПКМ

исследованных тремя различными методами термомеханического анализа представлено в таблице 3.

Таблица 3. Сравнение T_c , $T_{пл}$ и $T_{изг}$. ТПКМ, исследованных различными методами.

Метод	ДСК 10 °С/мин воздух	ДМА аргон 5 °С/мин	ТМА	
T_c , °С	170-187	139	-	-
$T_{пл}$, °С	347 пик 333-354 интервал	328 перегиб Е 337 макс tg	-	-
Нагрузка, Н/ Напряжение, МПа	-	6/17	1,1/1,3	0,45/0,5
$T_{изг}$, °С	-	315-328	330	339

Таким образом можно сделать вывод, что ТПКМ сохраняет прочность достаточную для извлечения из формы вплоть при начале расплавления ПЭЭК матрицы за счет непрерывного тканого армирующего каркаса.

Также проведено исследование влияния температуры извлечения (340, 310, 280 и 90 °С) из оснастки консолидированных пластин ТПКМ при прессовании, на их свойства. Полученные результаты исследований образцов углепластика представлены в таблице 4.

Таблица 4. Свойства образцов консолидированных пластин углепластика, извлеченных из оснастки при различной температуре

Характеристика	Температура извлечения, °С			
	340	310	280	90
Температура стеклования, °С	144	146	138	135
Предел прочности при изгибе, МПа	600	610	978	1090
Предел прочности при межслойном сдвиге, МПа	25	36	79,1	84,7

Установлено, что температура, при которой происходит извлечение углепластика из оснастки оказывает большое влияние на деформационно-прочностные свойства ТПКМ. При снижении температуры извлечения консолидированной плиты ТПКМ из пресса с 340 (предплавление) до 280 (окончание кристаллизации) °С предел прочности при изгибе и межслойном сдвиге увеличиваются в более чем 1,5 и 3 раза.

Выводы

- 1) ПЭЭК обладает высокой термостабильностью без доступа кислорода, более 120 мин при 380 °С и может быть переработан до 5 раз без потери текучести.
- 2) Обнаружена обратная зависимость вязкости (растет) от возрастания температуры, определенной на ротационном вискозиметре плоскость-плоскость и ПТР (снижается), что может быть связано с воздействием кислорода.
- 3) При изотермической выдержке ПЭЭК-50П при 380 °С в ротационном вискозиметре плоскость-плоскость после 30 мин происходит резкое повышение вязкости и модулей (стремится в бесконечность) материал чернеет и перестает течь (происходит сшивка). Высокотемпературная обработка ПЭЭК ~ 400 °С в воздушной среде (например ИК нагрев при термоформовании) вызывает образование сшитого барьерного слоя с низкой диффузией кислорода и адгезией. По результатам ДСК корки ПЭЭК-90П после выдержки 380 °С 30 мин обнаружено практически полное отсутствие пика плавления и его снижение до 302 °С, при этом T_c повысилась до 160 °С.
- 4) Нагревание ТПКМ на основе ПЭЭК выше $T_{пл}$ приводит к чрезвычайному расширению матрицы и деконсолидации ТПКМ. По результатам ДМА обнаружено отсутствие температуры плавления (нет перегиба модуля и максимума $tg\delta$) у образца термообработанного в течении 60 мин при 380 оС без фольги, также он обладает самой высокой T_c и низким МСС что говорит о потере текучести матрицы - ее полной сшивке.
- 5) Температура изгиба под нагрузкой соответствует интервалу $T_{пл}$. ПЭЭК, т.е. материал сохраняет прочность вплоть до $T_{пл}$ за счет как непрерывного армирования, так и высокой кристалличности и жесткости

сегментов ПЭЭК матрицы. При снижении температуры извлечения консолидированной плиты ТПКМ из пресса с 340 (предплавление) до 280 (окончание кристаллизации) °С предел прочности при изгибе и межслойном сдвиге увеличиваются в более чем 1,5 и 3 раза.

ЛИТЕРАТУРА

- 1) А.Х. Шаов, А.М. Хараев, А.К. Микитаев, Г.С. Матвелашвили, З.С. Хасбулатова. // Полимерные композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетонов// Пластические массы 1992 №3 с. 3-7.
- 2) А.К. Микитаев, А.Х. Саламов, А.А. Беев, Д.А. Беева. // Наполнение полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) как способ получения композитов с высокими эксплуатационными свойствами // Пластические массы 2017 №5-6 с. 6-9.
- 3) А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева // Полиэфирэфиркетоны: синтез, свойства, применение (обзор) // Пластические массы 2018 №7-8 с. 15-23.
- 4) McLauchlin A. R., Ghita O. R., Savage L. Studies on the reprocessability of poly(ether ether ketone) (PEEK). //J. Mater. Process. Technol. 2014. 214, №1. - P. 75-80
- 5) M. Day, D. Sally, D. M. Wiles Thermal Degradation of Polyaryl-EtherEther-Ketone: Experimental Evaluation of Crosslinking Reactions. Polym Phys 1990; C3-453-C3-458.
- 6) Jar P.-Y., Kausch H.-H. Annealing effect on mechanical behavior of PEEK //J. Polym. Sci. B. 1992. 30, № 7 . - P. 775-778.
- 7) L. Feuillerat, O. De Almeida, J.-C. Fontanier, F. Schmidt // Effect of poly(ether ether ketone) degradation on commingled fabrics consolidation // Composites: Part A 149 (2021) 106482
- 8) Pascual A, Toma M, Tsotra P, Grob MC. On the stability of PEEK for short processing cycles at high temperatures and oxygen-containing atmosphere.

Polym. Degrad. Stab. 2019; 165:161–9.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.04.025>.

9) P. Patel, T. R. Hull, R. W. McCabe, D. Flath, J. Grasmeder, M. Percy // Mechanism of thermal decomposition of poly(ether ether ketone) (PEEK) from a review of decomposition studies // Polymer Degradation and Stability 95 (2010) 709-718

10) P. Patel, T. R. Hull, R. E. Lyon, S. I. Stoliarov, R. N. Walters, S. Crowley, N. Safronava // Investigation of the thermal decomposition and flammability of PEEK and its carbon and glass-fibre composites // Polymer Degradation and Stability 96 (2011) 12-22.

11) Vasconcelos et al. Evaluation of Decomposition Kinetics of Poly (Ether-Ether-Ketone) by Thermogravimetric Analysis // Materials Research 2013

12) HE Jing DUAN Xue WANG Zuo – Xin // Study on the Kinetics and Mechanism of Thermal Degradation and Crosslinking of PEEK by Temperature Programmed Decomposition // ACTA CHIMICA SINICA 1997

13) D. Gaitanelis et al. // Detecting, characterising and assessing PEEK's and CF-PEEK's thermal degradation in rapid high-temperature processing // Polymer Degradation and Stability 204 (2022) 110096

14) Z. Zhang, H. Zeng // Effects of thermal treatment on poly(ether ether ketone) // Polymer, 1993, Volume 34, Number 17.

15) X. Tardif , B. Pignon, N. Boyard, J. W.P. Schmelzer, V. Sobotka, D. Delaunay, C. Schick // Experimental study of crystallization of PolyEtherEtherKetone (PEEK) over a large temperature range using a nano-calorimeter // Polymer Testing 36 (2014) 10–19 // <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.03.013>

16) R. Phillips, T. Glauser, J.-A. E. Manson // Thermal Stability of PEEK/Carbon Fiber in Air and Its Influence on Consolidation // POLYMER COMPOSITES, AUGUST 1997, Vol. 18, No. 4

17) Иванов М.С., Морозова В.С., Павлюкович Н.Г. Влияние технологических режимов изготовления на свойства консолидированных пластин углепластика на основе полиэфирэфиркетона // Труды ВИАМ. 2025. № 3 (145). С. 60-69. DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-3-60-69 // Дата обращения 29.10.2025.

УДК 678.8

ЭПОКСИДНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ ОБЛЕГЧЕННЫХ ПКМ С ВЫСОКИМИ ПРОЧНОСТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

М.С.Бурмицкий^{1,2}, Т.А. Гребенева^{1,2}

¹ АО “Препрег-СКМ”

Москва, Россия

² РХТУ им. Д.И. Менделеева

. Москва, Россия

e-mail: altermaks2@gmail.com, t.grebeneva@rosatom-composites.ru

Аннотация. В статье рассматривается новое модифицированное эпоксидное связующее с улучшенными технологическими свойствами, предназначенное для производства препрегов углепластиков и гибридных полимерных композиционных материалов со сверхнизкой поверхностной плотностью наполнителя (от 30 г/м²).

Ключевые слова: полимерные связующие, композиционные материалы, прочностные характеристики, модификаторы ударной прочности, полисульфоны, каучуки, сверхлегкие конструкции.

EPOXY BINDER WITH INCREASED STRENGTH CHARACTERISTICS FOR THE CREATION OF ULTRA-LIGHT STRUCTURES USED IN THE AVIATION AND ROCKET AND SPACE INDUSTRIES

M.S. Burmitsky^{1,2}, T.A. Grebeneva^{1,2}

Moscow, Russia

e-mail: altermaks2@gmail.com, t.grebeneva@rosatom-composites.ru

Annotation. The article discusses a new modified epoxy binder with improved technological properties, intended for the production of carbon fiber prepregs and hybrid polymer composite materials with ultra-low surface filler density (from 30 g / m²).

Key words: polymer binders, composite materials, strength characteristics, impact strength modifiers, polysulfones, rubbers, ultra-light structures.

Реферат. Разработка и создание полимерных связующих для композиционных материалов, а также разработка и исследование

характеристик нового материала являются комплексом сложных и связанных задач. Подход к решению таких задач заключается в выборе оптимального сочетания ожидаемых технологических и эксплуатационных характеристик создаваемых материалов и оценка свойств используемых исходных компонентов. Еще одна сложность заключается в стремительном увеличении объема и усложнении структуры данных о перспективных исходных материалах. Достаточно сложно определить и выбрать оптимальные по свойствам исходные материалы из быстро растущего сырьевого ассортимента. Это требует наличия опыта, хорошей базы данных, отражающей всю палитру характеристик этих материалов [1-3].

Данная статья посвящена созданию нового модифицированного эпоксидного связующего с улучшенными технологическими свойствами, пригодного для получения препрегов углепластиков и гибридных полимерных композиционных материалов со сверхнизкой поверхностной плотностью наполнителя (от 30 г/м²) [4].

Сверхлёгкие конструкции находят свое применение в авиакосмической и оборонной отрасли, в автомобиле- и судостроении, для создания железнодорожного транспорта, в энергетической промышленности, строительной индустрии, спорте, создания предметов роскоши и др. Аэрокосмический сектор является одним из более перспективным для будущего использования этих материалов, которые могут существенно снизить вес существующих самолетов и тем самым обеспечить значительную экономию затрат на топливо для авиакомпаний, одновременно способствуя созданию «зеленой» технологии [5-7].

Потребность в создании новых материалов со сверхнизкой поверхностной плотностью наполнителя (от 30 г/кв. м²) возникла по нескольким основным причинам:

- снижение веса деталей;

- развитие технологий и рост индустриализации;
- повышение механических и эксплуатационных характеристик гибридных ПКМ на основе сверхтонких препрегов;
- охрана окружающей среды;
- повышение экономической эффективности создаваемых материалов и изделий.

В качестве основы для химического конструирования экспериментальной полимерной матрицы была выбрана низковязкая высокомолекулярная эпоксидная смола с содержанием эпоксидных групп до 23 масс. % на основе бисфенола А и высоковязкая тетрафункциональная смола с содержанием эпоксидных групп до 35 масс. % [8].

Выбранные эпоксидные смолы с различными физико-химическими показателями и реологическими характеристиками дают возможность легкого регулирования конечных характеристик разрабатываемой экспериментальной композиции и будут способствовать созданию расплавленного эпоксидного связующего для препреговой технологии, обеспечивающего хорошую пропитку пакета наполнителя с оптимальными показателями вязкости, липкости, текучести и драпируемости, а также формирующее отвержденную полимерную матрицу с высокой плотностью поперечной связи с повышенными прочностными свойствами [9-12].

Для создания экспериментального образца эпоксидного связующего с улучшенными технологическими свойствами, стойкостью к разрушению, ударопрочностью к выбранной «смоляной составляющей», представляющей собой комбинацию эпоксидных смол, были введены эффективные модификаторы ударной прочности полисульфон, каучук содержащий компонент и комплексная отверждающая система, содержащая латентный отвердитель, а также соотвердитель ароматический амин.

С целью изучения реологического поведения были исследованы на реометре Anton Paar MCR 102 изменения вязкостных характеристик, синтезированных экспериментальных образцов расплавов эпоксидного препрегового связующего режиме при скорости нагрева 2 °С/мин и при изотермической выдержке при различных температурах в интервале 80 ÷ 110 °С (рис. 1,2).

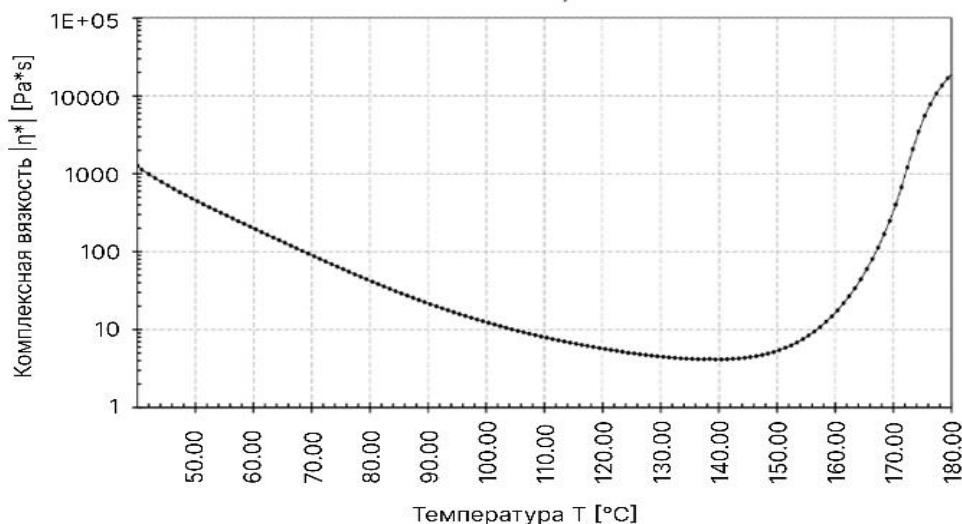


Рис. 1. Зависимость вязкости эпоксидного связующего от температуры в динамическом режиме нагрева при скорости нагрева 2 °С/мин. Исследования на реометре Anton Paar MCR 102.

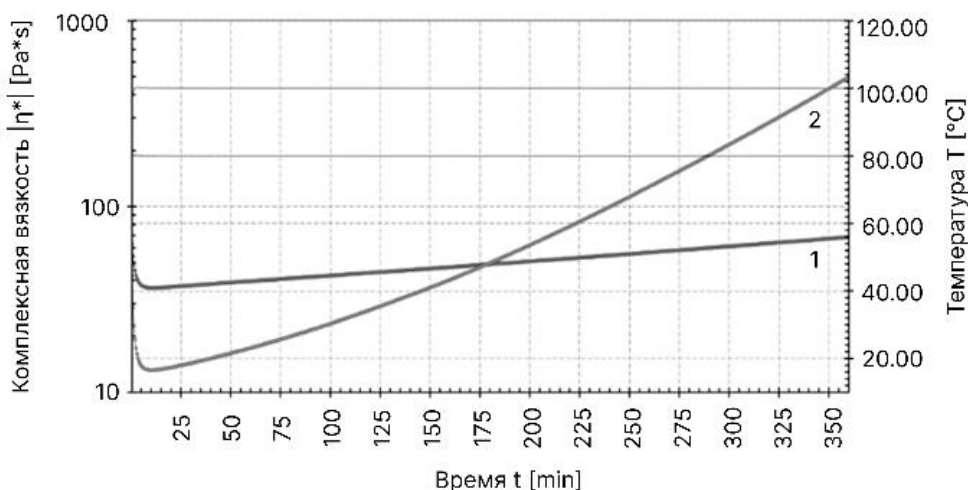


Рис. 2. Кривые изменения вязкости эпоксидного связующего во времени при изотермической выдержке при различных температурах: 1-80 °С; 2-100 °С. Исследования на реометре Anton Paar MCR 102.

Исследование изменения вязкости эпоксидного связующего от температуры при динамическом нагревании со скоростью $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (рис. 1) показало, что композиция при комнатной температуре достаточно вязкая, но при нагревании до температуры $68\text{ }^{\circ}\text{C}$ показатель вязкости снижается ниже $\eta=100\text{ Па}\cdot\text{с}$. При дальнейшем нагревании она продолжает снижаться, так что при температуре $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет $\eta=50\text{ Па}\cdot\text{с}$, а при температуре $142\text{ }^{\circ}\text{C}$ она достигает своего минимума – $35\text{ Па}\cdot\text{с}$. При дальнейшем повышении температуры свыше $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ она начинает расти (при температуре 150°C – $65\text{ Па}\cdot\text{с}$), так как начинается активный процесс гелеобразования связующего.

Установленный характер изменения реологических характеристик связующего во времени при изотермической выдержки при температурах $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (кривая 1, рис.2) и $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (кривая 2, рис.2) показывает, что вязкости композиции находится в прямой зависимости от температуры исследования: чем ниже температура исследования, тем меньше снижается вязкость, а чем выше температура, тем ниже минимальное значение вязкости для образца, но значительно активнее идет процесс ее нарастания во времени. Рост вязкости связующего при повышенной температуре происходит ввиду начала процесса гелеобразования и формирования разветвленного эпоксиаминного полимера.

Для определения температурных интервалов и тепловых эффектов релаксационных и фазовых переходов химических реакций эпоксидных связующих использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Данный метод очень важен при исследовании технологических свойств эпоксидных связующих, так как, зная температуру начала активной реакции, можно выбирать оптимальные температурно-временные режимы отверждения полимерного материала. Методом термического анализа (ДСК) со скоростью нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ была исследована жизнеспособность связующего. Рассматривались кривые

ДСК процесса отверждения образцов связующего в день изготовления (рис. 3, кривая 1) и спустя 45 суток хранения в условиях лаборатории (температура $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$) (рис. 3, кривая 2).

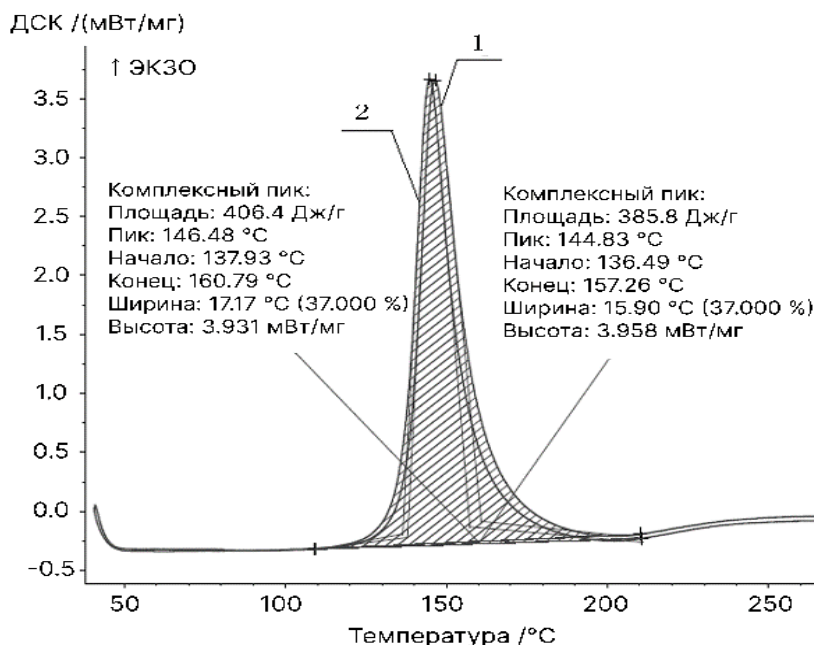


Рис. 3. Кривые ДСК отверждения эпоксидного связующего при различных сроках хранения при комнатной температуре: 1 - образец связующего в день изготовления; 2 - образец связующего после 45 суток хранения. Скорость нагрева образцов при испытании – $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, атмосфера – азот.

Результаты исследования показали, что наблюдается незначительное уменьшение теплового эффекта реакции отверждения связующего спустя 45 суток хранения: сохранение теплового эффекта составляет $\sim 95\%$ от исходной величины (рис. 3), при этом значения температур начала химических реакций отверждения и температурных пиков кривых ДСК, определяющих температуру, при которой идет максимальное тепловыделение ($145 \div 146^\circ\text{C}$), отличаются не более чем на $1 \div 3^\circ\text{C}$.

Для оценки поведения композитного материала при повышенных температурах необходимо располагать сведениями о температуре стеклования полимерного связующего, которая является верхней границей теплостойкости материала.

Были изготовлены отливки связующего, отвержденные по следующим температурно-временным режимам (таблица 1).

Таблица 1. Режимы отверждения образцов

Образец	Режим отверждения	Температура стеклования, T _{gdry} °C
1	120 °C – 3 ч	134
2	100 °C – 3 ч, 130 °C – 3 ч	141
3	130 °C – 3 ч	144
4	100 °C – 1 ч, 130 °C – 3 ч	148
5	140 °C – 3 ч	149

Методом ДМА (динамического механического анализа) были определены термомеханические свойства (T_g) связующего (табл. 1).

По результатам исследований был выбран оптимальный энергоэффективный температурно-временной режим отверждения образцов безрастворного эпоксидного связующего: 100 °C – 1 ч, 130 °C – 3 ч, который способствует формированию отвержденной полимерной матрицы со значением температуры стеклования T_g = 146,0 °C.

Для оценки применимости разработанного связующего для сверхлегких ПКМ были изготовлены экспериментальные образцы углепластика (волокно UMT 49S) и определены их физико-механические характеристики. Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты физико-механических испытаний

ПКМ со сверхнизкой поверхностной плотностью наполнителя		
Методы испытаний	Прочность, МПа	Модуль упругости, ГПа
Метод испытания на растяжение плоских образцов	<u>2183</u> 2015-2308	<u>128</u> 125-130
Определение механических характеристик при комбинированной сжимающей нагрузке, σ , МПа	<u>638</u> 577-678	<u>109</u> 100-116
Предел прочности при сжатии после удара	<u>210</u> 199-223	-

Показаны достаточно высокие значения композитов со сверхнизкой поверхностной плотностью наполнителя.

Заключение

В мире замечен рост спроса на ПКМ со сверхнизкой поверхностной плотностью, поскольку данные материалы позволяют получать изделия, не уступающие по прочности стандартным материалам и одновременно выигрывающие у них в весе, что является важным преимуществом для целого ряда промышленных отраслей. Полученные результаты подтверждают, что разработанное эпоксидное связующее позволяет получать ПКМ со сверхнизкой поверхностной плотностью с повышенными прочностными характеристиками и применять их в авиационной и ракетно-космической промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Гребенева Т.А., Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Орлов А.В. Эпоксидные связующие для создания трудногорючих и пожаробезопасных

- полимерных композиционных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2022. № 11. С. 14-23.
2. Эпоксидные связующие для конструкционных полимерных композиционных материалов, [Электронный ресурс]: научное электронное издание комбинированного распространения / Л. В. Чурсова, Н. Н. Панина, Т. А. Гребенева. - Москва: ФГУП "ВИАМ" ГНЦ РФ, 2018. - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM): ил.; 12 см.; ISBN 978-5-905217-31-9.
 3. Л. В. Чурсова, Н. Н. Панина, Т.А. Гребенева, И.Ю. Кутергина. «Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующее на их основе», Санкт-Петербург, ЦОП Профессия, 2020, 574 с.
 4. Тимошков П.Н., Коган Д.И. Современные технологии производства полимерных композиционных материалов нового поколения // Труды ВИАМ. 2013. № 4. С. 7. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sovremennyye-tehnologii-proizvodstva-polimernyh-kompozitsionnyh-materialov-novogo-pokoleniya> (дата обращения: 20.12.2024).
 5. 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.
 6. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. – М.: ООО Пэйнт-Медиа, 2016. 200 с.
 7. Коган Д.И., Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Голиков Е.И., Уткина Т.С., Баторова Ю.А. Полимерные композиционные материалы на основе эпоксидного связующего с ускоренным режимом отверждения для спортивной индустрии // Пластические массы. 2019. № 3-4. С. 39-42. DOI:10.35164/0554-2901-2019-3-4-39-42.

8. Мишкин С.И., Малаховский С.С. Быстроотверждаемые связующие и препреги: получение, свойства и области применения (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 5 (77). С. 32-40.
9. Чурсова Л.В., Бабин А. Н., Панина Н.Н., Ткачук А.И., Терехов И.В. Использование ароматических аминных отвердителей для создания эпоксидных связующих для ПКМ конструкционного назначения // Труды ВИАМ. 2016. № 6 (42). С. 22-35.
10. Чурсова Л.В., Ткачук А.И., Панина Н.Н., Гуревич Я.М., Бабин А.Н., Малков Г.В. Изучение отверждения системы дициандиамида - эпоксидиановый олигомер в присутствии несимметричной мочевины методом импульсного ЯМР // Клеи. Герметики. Технологии. 2015. № 3. С. 35-39.
11. Железняк В.Г., Чурсова Л.В. Модификация связующих и матриц на их основе с целью повышения вязкости разрушения // Авиационные материалы и технологии. 2014. № 1. С. 47-50.
12. Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Гуревич Я.М. «Основные способы модификации эпоксидных полимерных материалов в России» // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2014. № 9. С. 10-17.

УДК 691.175.3

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С НАПРАВЛЕННОЙ РЕЛАКСАЦИЕЙ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ

Е.А. Косенко. Н.И. Баурова. Е.Д. Миронова

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)»

Москва, Россия

e-mail: kosenkokate@mail.ru, nbaurova@mail.ru, labutinaed@mail.ru

Аннотация: Предложен новый подход к структурообразованию полимерных композиционных материалов на основе волокнистых наполнителей и эпоксидных матриц, заключающийся в использовании при их формировании известными технологическими методами модификаторов, формирующих в структуре композита самостоятельную жидкую (гелеобразную), высокоэластическую или пластичную фазу. Расположенный в структуре композита по заданным схемам материал модификатора обеспечивает релаксацию напряжений и подавление нежелательных механизмов разрушения, благодаря чему достигается одновременное повышение статической и динамической прочности композитных конструкций.

Ключевые слова: модификация, прочность, стеклопластик, углепластик, эпоксидная матрица.

POLYMER COMPOSITE MATERIALS WITH DIRECTED STRESS RELAXATION DURING DEFORMATION

E.A. Kosenko, N.I. Baurova, E.D. Mironova

Moscow, Russia

e-mail: kosenkokate@mail.ru, nbaurova@mail.ru, labutinaed@mail.ru

Abstract: A new approach to structure formation of polymer composite materials based on fibrous fillers and epoxy matrices is proposed. This approach involves the use of modifiers in the formation of composites by known techniques. Modifiers used are an independent liquid (gel-like), highly elastic or plastic phase in the composite structure. Modifier material located in the structure of the composite according to the specified schemes provides stress relaxation and suppression of undesirable destruction mechanisms. Formation

of such structure of composite makes it possible to achieve simultaneous increase of static and dynamic strength of structures.

Key words: *modification, strength, glass fiber reinforced plastic, carbon fiber reinforced plastic, epoxy matrix.*

Реферат.

Работа посвящена решению актуальной межотраслевой проблемы создания высокоэффективных полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе волокнистых наполнителей и эпоксидных матриц, обеспечивающих достижение комплекса трудно сочетаемых свойств конструкций за счет применения при их формовании наравне с жесткими армирующими материалами, материалов модификаторов, находящихся в жидком (гелеобразном), высокоэластическом или пластичном состоянии и расположенных в структуре композита по заданным схемам, направление которых определяется направлением и характером действия нагрузок на конструкцию. В работе выполнен анализ влияния трех типов модификаторов (диметакрилат триэтиленгликоля, силиконовый эластомер и синтетический воск) на изменение упругих характеристик, ударной прочности, прочности при растяжении и изгибе как в условиях статического, так и циклического нагружения образцов ПКМ. Исследовано влияние модификаторов на показатели прочности ПКМ при статическом растяжении и ударном нагружении после выдержки в условиях низких отрицательных температур (-30 и -50°C). Проанализировано влияние модификаторов в составе эпоксидной матрицы на изменение адгезионной прочности, работы разрушения и остаточных напряжений. Предложен способ создания высокоэффективных многослойных композитов с направленной релаксацией напряжений на основе нетканых наполнителей, содержащих в качестве материалов модификаторов диметакрилат триэтиленгликоля и силиконовый эластомер. Представлены результаты их механических испытаний на статическую прочность при растяжении и

изгибе, а также ударную прочность. Установлено, что применение в качестве материалов модификаторов ПКМ диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового эластомера позволяет достигнуть комплекса трудно сочетаемых свойств, в том числе в условиях влияния низких отрицательных температур.

Введение.

В настоящее время создание новых полимерных композиционных материалов (ПКМ) в основном развивается по пути гибридизации полимерных матриц и армирующих материалов и использования наноразмерных наполнителей и добавок. Эти принципы структурообразования направлены на компенсацию или нивелирование определенных недостатков входящих в ПКМ компонентов, чем обеспечивается достижение требуемых для установленных условий эксплуатации показателей их качества. Одним из наиболее распространенных методов достижения заданных эксплуатационных характеристик при изготовлении изделий из ПКМ является модификация связующего введением в его состав совместимых или ограниченно совместимых с ним добавок различной химической природы, целенаправленно изменяющих структуру полимеров [1, 2]. Несмотря на высокую эффективность применения модифицированных связующих при изготовлении композитных конструкций, их использование зачастую требует изменения технологических приемов и режимов формования [3, 4].

Таким образом, в области технологии и переработки полимерных композиционных материалов существует актуальная проблема, заключающаяся в необходимости разработки составов и структур ПКМ, обеспечивающих высокие показатели комплекса трудно сочетаемых свойств при реализации существующих экономически эффективных технологических методов производства.

Перспективным направлением развития композитного материаловедения является создание ПКМ, обладающих структурой, подобной структуре природных материалов, например, древесины. Дерево обладает уникальными деформационно-прочностными свойствами и высокой усталостной прочностью, что во многом связано с наличием в его ветвях жидкого сока, который, по-видимому, принимает на себя большие изгибные деформации [5-7] и обеспечивает релаксацию напряжений.

Создание структуры ПКМ, подобной структуре древесины, позволит получить высокоэффективные материалы, обладающие комплексом трудно сочетаемых свойств.

Принцип структурообразования таких ПКМ заключается в использовании при формовании изделий известными технологическими методами наравне с жесткими армирующими материалами специальных материалов, сохраняющих жидкое (гелеобразное), высокоэластическое или пластичное состояние и обеспечивающих релаксацию напряжений и подавление нежелательных механизмов разрушения.

В рамках данной работы в качестве материала матрицы ПКМ были использованы эпоксидные связующие различных марок, которые благодаря широким технологическим возможностям и высоким эксплуатационным свойствам нашли наибольшее распространение при формовании композитных изделий из углепластиков и стеклопластиков.

В качестве материалов модификаторов в работе используются диметакрилат триэтиленгликоля, двухкомпонентный силиконовый эластомер (силоксановый винилсодержащий каучук (один компонент) и платиновый катализатор (второй компонент)) и синтетический воск. Среди многообразия потенциально пригодных для модификации ПКМ материалов, выбор именно этих материалов обусловлен их физическо-химическими свойствами, отсутствием химического взаимодействия с

материалом матрицы ПКМ [8], технологической простотой применения и коммерческой доступностью.

Полимерные композиционные материалы с направленной релаксацией напряжений при деформировании на основе волосистых наполнителей. Технология создания ПКМ с направленной релаксацией напряжений на основе волокнистых наполнителей при деформировании заключается в том, что в процессе формования на внутренний слой пакета в соответствии с заданной схемой наносится материал модификатора (рис. 1, а), при этом пакет собирается из слоев препрега (предварительно пропитанного связующим армирующего материала). Схема нанесения материала определяется типом, направлением и характером действующих на конструкцию нагрузок. Формование осуществляется методом вакуумного формования. Температурные режимы отверждения не должны приводить к отверждению материала модификатора, в частности диметакрилата триэтиленгликоля.

На рис. 1, б, в и г представлены результаты структурного анализа углепластиков, содержащих исследуемые материалы модификатора.

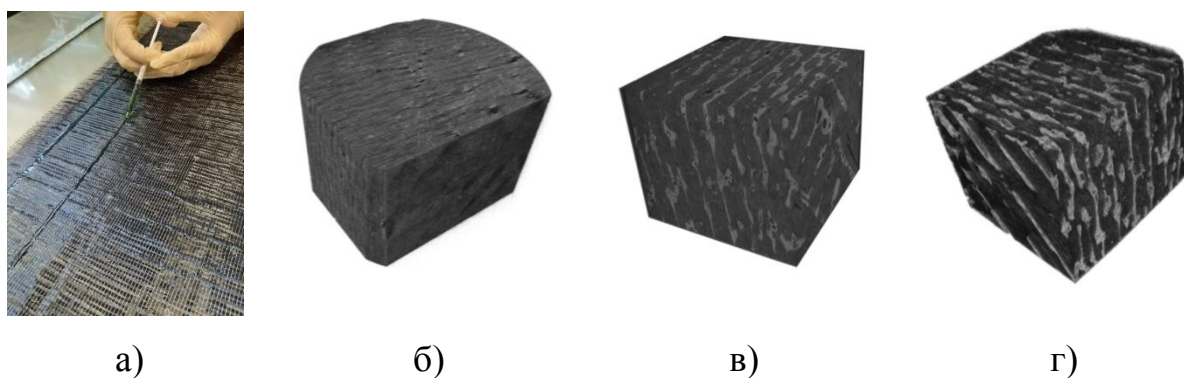


Рис. 1 – Процесс нанесения материала модификатора на поверхность препрега (а); структура углепластика, содержащего в качестве материала модификатора диметакрилат триэтиленгликоля (б), силиконовый эластомер (в) и синтетический воск (г)

Комплекс проведенных исследований данного типа ПКМ, изготовленных на основе углеродных и базальтовых тканей с применением эпоксидных связующих, показал возможность достижения высоких показателей механических свойств композитов при использовании всех трех рассматриваемых в работе материалов модификаторов, в том числе в условиях низких отрицательных температур (-30 и -50°C). Для выполнения испытаний материал модификатора наносился вдоль образцов.

По результатам экспериментальных исследований [9] установлено, что наибольшие значения прочности углепластиков, изготовленных из 4-х слоев углеродной ленты FibArmTape-230/300, пропитанных эпоксидным связующим марки Elan-Tech EC 57 + отвердитель W61, при растяжении достигаются при минимальном содержании материала модификатора (1-5 мас. ч). При использовании в качестве модификатора диметакрилата триэтиленгликоля прочность при растяжении, в том числе при отрицательных температурах, повышается на $\sim 8\%$ по сравнению с образцами без модификаторов. Использование в качестве модификатора силиконового эластомера приводит к снижению прочности при растяжении при $+23\pm 2^{\circ}\text{C}$ и -30°C на 16% и 11% соответственно. Наибольшие потери прочности углепластиков наблюдаются у образцов, в которых в качестве материала модификатора содержался синтетический воск (на $60-80\%$).

Испытания по оценке ударной прочности этих же типов углепластиков показали, что использование в качестве модификатора диметакрилата триэтиленгликоля позволяет достигнуть наибольших значений ударной прочности среди всех изучаемых в работе типов образцов (рис. 2)

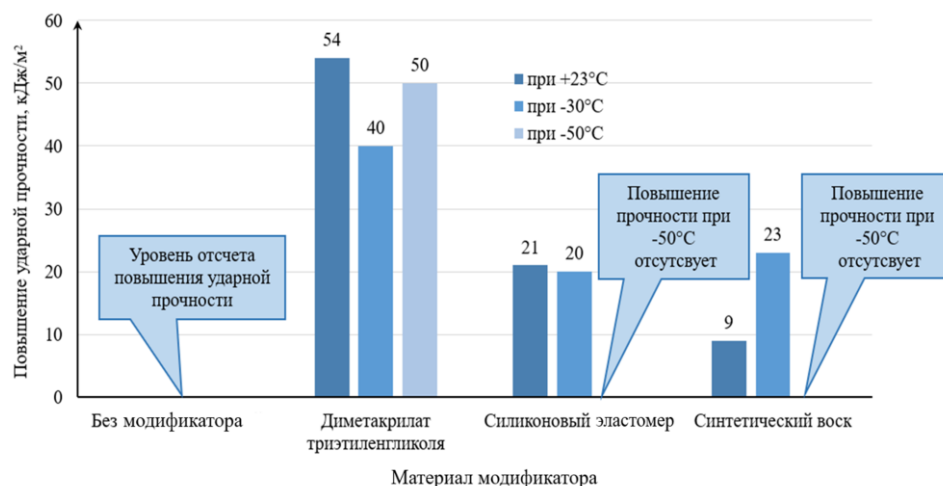


Рис. 2 – Повышение ударной прочности ПКМ с направленной релаксацией напряжений при деформировании при использовании модификаторов различной химической природы

Оценка влияния материалов модификаторов на изменение упругих характеристик осуществлялась методом динамического механического анализа на образцах базальтопластиков, изготовленных из 4-х слоев биаксиальной базальтовой ткани БТ-400 (0/90°), пропитанных эпоксидным связующим Elan-Tech EC 57 + отвердитель W61. По результатам испытаний установлено, что использование в качестве модификатора силиконового эластомера и синтетического воска в количестве до 5 мас. ч. практически не оказывает влияние на упругие свойства базальтопластиков, в то время как диметакрилат триэтиленгликоля способствует снижению модуля упругости на ~30% как при +30°C, так и +75°C. Увеличение содержания модификатора до 10 мас. ч. приводит к снижению модуля упругости при использовании диметакрилата триэтиленгликоля на ~41% и ~70%; силиконового эластомера – на ~6%, а синтетического воска – на 9,5% и 13% при температурах +30 °C и +75°C соответственно.

Исследования ПКМ с направленной релаксацией напряжений при деформировании в условиях циклического растягивающего нагружения осуществились на образцах углепластиков, изготовленных из 6 слоев

углеродной ткани саржевого плетения GG 200T A-38-3K-200 tex, пропитанной эпоксидным связующим марки EPR 320 + отвердитель EPH 943, а на циклический изгиб на образцах углепластиков, изготовленных из 4-х слоев углеродной ленты FibArmTape-230/300, пропитанных эпоксидным связующим марки Elan-Tech EC 57 + отвердитель W61. Количество модификатора в образцах составило 5 мас. ч. Результаты анализа потери прочности после циклического нагружения представлены на рис. 3 и 4 [10, 11].



Рис. 3 – Потери прочности после циклического растяжения ПКМ с направленной релаксацией напряжений при деформировании при использовании модификаторов различной химической природы

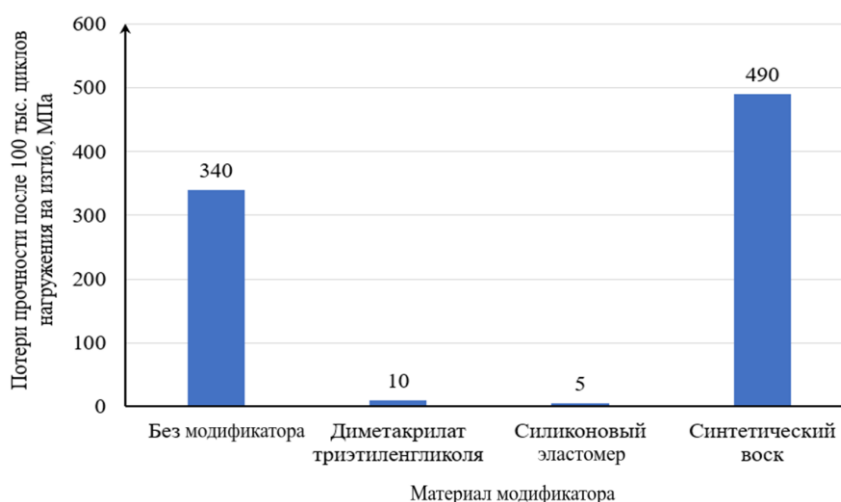


Рис. 4 – Потери прочности после 100 тыс. циклов нагружения на изгиб ПКМ с направленной релаксацией напряжений при деформировании при использовании модификаторов различной химической природы

Причинами повышения прочностных характеристик ПКМ, содержащих материалы модификаторов, в условиях действия динамических нагрузок, являются релаксация напряжений и снижение остаточных напряжений.

Качественно оценить релаксацию напряжений можно по разнице между прочностью до и после циклических испытаний на растяжение и изгиб (рис. 3 и 4).

Значения остаточных напряжений определялись консольным методом и для исследуемых составов эпоксидных матриц очень близки между собой (2,4 – 2,7 МПа). Введение в матрицу модификатора диметакрилата триэтиленгликоля приводит к снижению величины остаточных напряжений на 15 – 17 %, а при использовании силиконового эластомера значение остаточных напряжений снижается на 17 – 23%.

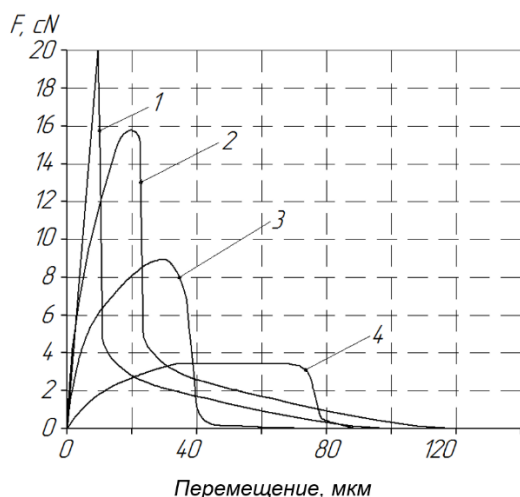
Исследования влияния диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового эластомера на изменение адгезионной прочности в системе «эпоксидная матрица-элементарное волокно» осуществилось методом pull-out с использованием оборудования Textechno FAVIMAT+ на образцах эпоксидной матрицы ЭД-20+ПЭПА. Результаты испытаний показали, что добавление в состав матрицы диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового эластомера даже в небольших количествах (1 мас. ч.) приводит к снижению адгезионной прочности. При этом установлено, что использование модификаторов приводит к повышению работы разрушения адгезионного соединения, что указывает на изменение механизма разрушения (табл. 1) [8].

Таблица 1 – Значения адгезионной прочности и работы разрушения системы базальтовое волокно – эпоксидная матрица, определенные методом pull-out

Модификатор	Содержание материала жидкой фазы, мас. ч.				
	0	1	5	10	20
Значения адгезионной прочности, определенное методом pull-out, МПа					
Диметакрилат триэтиленгликоля	30	26	21	15	4,5
Силиконовый эластомер		24	20	16	9
Работа разрушения, Дж					
Диметакрилат триэтиленгликоля	0,65	2,5	2,4	1,7	1,1
Силиконовый эластомер		3,8	3,6	2,5	2,3

На изменение механизма разрушения также указывает форма диаграммы напряжение-деформация в системе «эпоксидная матрица-элементарное волокно» (рис. 5, а). Деформационные кривые составов с диметакрилатом триэтиленгликоля имеют нехарактерные для эпоксидных матриц форму, характеризующую квазипластическое разрушение, в то время как для эпоксидных матриц без модифицирующих добавок деформационная кривая характеризует хрупкое разрушение.

Из приведенного фото образца (рис. 5, б), сделанного в процессе вытягивания базальтового волокна из эпоксидной матрицы, содержащей диметакрилат триэтиленгликоля видно, что в области контакта волокна с матрицей возникают незначительные пластические деформации.



а)



б)

Рис. 5. Типовые диаграммы напряжение – деформация для эпоксидного состава без модификаторов (1), с 1 мас. ч. (2), 5 мас. ч. (3) и 20 мас. ч. (4) диметакрилата триэтиленгликоля (а); фото смеси эпоксидного состава с диметакрилатом триэтиленгликоля в количестве 15 мас. ч. (б)

Таким образом, проведенные исследования показали, что предлагаемые технические решения позволяют получать полимерные композиционные материалы, обладающие способностью релаксировать напряжения при деформировании, что, в свою очередь, позволяет достигнуть высокой долговечности композитных изделий при действии статических и динамических нагрузок.

Полимерные композиционные материалы с направленной релаксацией напряжений при деформировании на основе нетканых наполнителей. Для повышения технологичности введения в структуру композита мономерных или эластомерных модифицирующих добавок, которые после формования будут находится в ней в гелеобразном или высокоэластическом состоянии, предлагается использовать нетканый полиэфирный материал с упорядоченной капиллярно-пористой сотовой структурой, в котором соты разделены каналами (рис. 6, а).

В рамках исследования были выполнены испытания по оценке влияния диметакрилата триэтиленгликоля и силиконового эластомера,

вводимых в структуру нетканого полиэфирного материала, на изменение показателей ударной прочности, прочности при статическом растяжении и статическом трехточечном изгибе стеклопластиков, изготовленных на его основе. Структуры образцов схематично представлены на рис. 6, б и в.

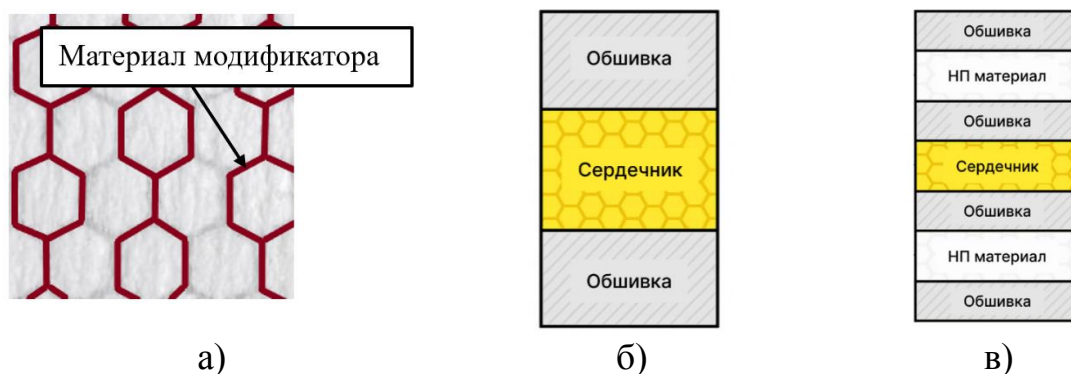


Рис. 6 – Схема введения материала модификатора в капиллярно-пористые каналы нетканого наполнителя (а) и схемы структуры образцов для испытаний на растяжение и изгиб (б) и ударную прочность (в)

Для пропитки армирующих наполнителей использовалась эпоксидная смола марки EPR 320 + отвердитель EPH 943, отверждение осуществлялось в вакуумном мешке при комнатной температуре в течение 24 часов с постотверждением в термошкафу при температуре $80 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 6 часов. Количество заполненных модификатором каналов в образцах на статическое растяжение составило 40%, в образцах на статический изгиб – 65%. Количество заполненных модификатором каналов в образцах на ударную прочность составило в расчете на один слой 65%, а от общего количества слоев нетканого материала – 20%.

Испытания на растяжение и трехточечный изгиб осуществлялись с использованием машины для испытаний конструкционных материалов «УТС 110М-50» со скоростью нагружения 10 мм/мин (при испытании на трёхточечный изгиб расстояние между опорами составило 80 мм).

Испытания по определению ударной прочности выполнялись методом Шарпи с использованием копра маятникового ТСКМ-300 при ударе ножа маятника копра плашмя.

Результаты испытаний представлены на рис. 7, из которых видно, что введение в каналы нетканого материала в качестве модификатора диметакрилата триэтиленгликоля позволяет повысить прочность как при растяжении, так и при трехточечном изгибе на 16 и 17% соответственно. При этом снижение ударной прочности составляет ~ 7,8%.

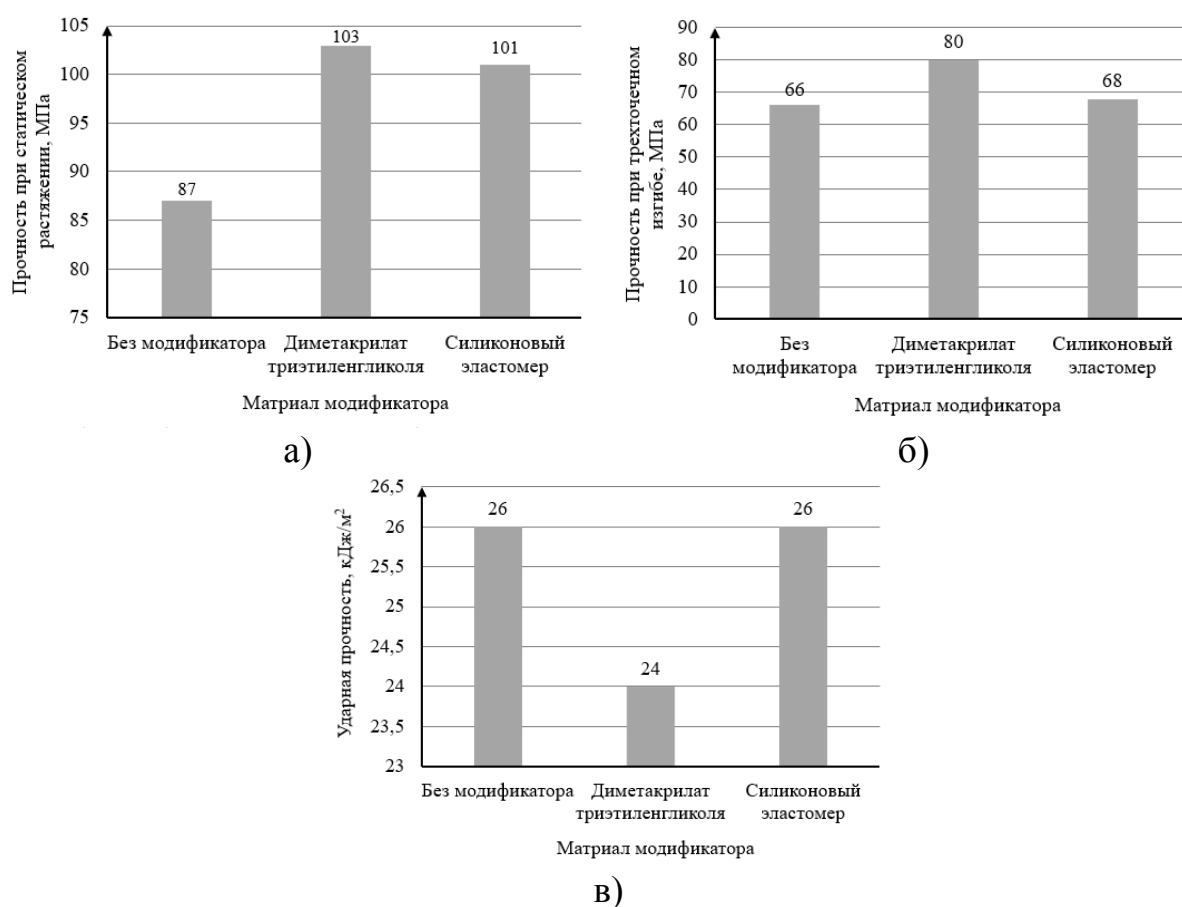


Рис. 7 – Результаты испытаний образцов ПКМ с направленной релаксацией напряжений при деформировании на основе нетканого наполнителя: а) на растяжение; б) на изгиб; в) на ударную прочность

Введение в структуру композита силиконового эластомера позволяет повысить прочность при растяжении на 13%, незначительно повысить прочность при изгибе (на 3%) и при этом обеспечить высокую ударную прочность.

Заключение

Направленное адаптивное действующим нагрузкам введения в структуру ПКМ модификаторов, находящихся в ней в гелеобразном или высокоэластическом состоянии, позволяет создать композиты с регулируемой жесткостью и обеспечить достижение высоких показателей комплекса трудно сочетаемых свойств: высокой прочности при ударном и статическом нагружении, в том числе в условиях низких отрицательных температур, а также при длительном воздействии циклических растягивающих и изгибных нагрузок.

Введение модификаторов в каналы нетканого армирующего материала позволяет обеспечить точность их дозирования и локации в структуре ПКМ, повысить технологичность создания композитов с направленной релаксацией напряжений при деформировании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Костромина, Н.В. Разработка эпоксидных связующих, модифицированных термостойкими термопластами, для создания армированных композиционных материалов / Н.В. Костромина, Ю.В. Олихова, С.С. Малаховский [и др.] // Пластические массы. – 2022. – №9-10. – С. 17-19.
2. Крючков, И.А. Изучение закономерностей структурирования модифицированных эпоксидных олигомеров / И.А. Крючков, И.Ю. Горбунова, С.И. Казаков [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2009. – Т.23. – №5(98). – С. 51-56.
3. Сидоров, О.И. Исследование реокинетики отверждения эпоксидных связующих / О.И. Сидоров, Ю.М. Милехин // Пластические массы. – 2013. – №9. – С. 14-17.

4. Сидоров, О.И. Модификация эпоксиполимеров наноуглеродом / О.И. Сидоров, А.Н. Осавчук, А.А. Матвеев [и др.] // Пластические массы. – 2013. – №10. – С. 42-45.
5. Берлин, Ал. Ал. Загадки химической физики / Ал. Ал. Берлин // Горение и взрыв. 2020. Т.13. №3. С. 3-18.
6. Берлин, А.А. Об усталостной прочности природных материалов / А.А. Берлин // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2019. №7. С. 2–3. 10.
7. Полилов, А.Н. Технологическая механика композитов, основанная на изучении опыта природы в создании прочных биологических материалов-конструкций / А.Н. Полилов, Н.А. Татусь // Проблемы машиностроения и автоматизации. – 2021. – №1. – С. 59–85.
8. Kosenko, E.A. Study of the kinetics of the interaction process of material of “liquid” phase and epoxy binder / E.A. Kosenko, V.A. Nelyub, N.I. Baurova // Polymer Science - Series D. – 2023. – Vol.16. – №4. – pp. 924–927.
9. Kosenko, E.A. A study of the strength properties of carbon-fiber-reinforced plastics with a two-phase reinforcement scheme / E.A. Kosenko, V.A. Nelyub, N.I. Baurova // Polymer Science - Series D. – 2024. – Vol. 17. – № 1. – pp. 106-109.
10. Косенко, Е.А. Оценка усталостной прочности полимерных композиционных материалов с двухфазной схемой армирования в условиях циклического растяжения / Е.А. Косенко, В.А. Нелюб, Н.И. Баурова // Вестник Технологического университета. – 2023. – Т.26. – №10. – С. 75-79.
11. Косенко, Е.А. Оценка усталостной прочности углепластиков с двухфазной схемой армирования при циклическом изгибающем нагружении / Е.А. Косенко, Н.И. Баурова, В.А. Нелюб // Химическая промышленность сегодня. – 2023. – №4. – С. 37-42.

УДК 691.175

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА РЕМОНТА РАССЛОЕНИЙ В УГЛЕПЛАСТИКОВЫХ КОНСТРУКЦИЯХ

Е.Ю. Куприкова, В.О. Петров, М.В. Ерёмин, Н.В. Степанов

АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина»

Обнинск, Россия

*e-mail: info@technologiya.ru, vadimpetrov.bal@yandex.ru,
info@technologiya.ru, info@technologiya.ru*

Аннотация

В работе представлены исследования влияния технологических параметров на повышение качества ремонтируемых зон расслоений в толстостенных углепластиковых конструкциях. Показаны эффективные решения по устранению пустот между слоями с использованием клеевой композиции на эпоксидной основе. Даны рекомендации по рациональным режимам проведения ремонтных работ изделий из углепластика.

Ключевые слова: *ремонт расслоений, углепластиковые конструкции, восстановление поврежденных конструкций, нагрев клеевой композиции, вязкость клея.*

IMPROVING THE METHOD FOR REPAIRING DELAMINATIONS IN CARBON FIBER REINFORCED PLASTIC STRUCTURES

E.U. Kuprikova, V.O. Petrov, M.V. Eremin, N.V. Stepanov

*Corporation «Obninsk Scientific Production Enterprise «Technology» name
A.G. Romashina»*

Obninsk, Russia

*e-mail: info@technologiya.ru, vadimpetrov.bal@yandex.ru,
info@technologiya.ru, info@technologiya.ru*

Annotation

Researches of influence of technological parameters on improvement of quality of the repaired zones of stratifications in thick-walled carbon fiber constructions are presented in work. Effective decisions on elimination of

emptiness between layers with use of glue composition on an epoxy basis are shown. Recommendations about the rational modes of carrying out repair work of products from a coal plastic are made.

Key words: *delamination repair, carbon fiber structures, restoration of damaged structures, heating the adhesive composition, glue viscosity.*

Реферат

Основное внимание в работе уделено совершенствованию стандартного метода ремонта расслоения за счет изменения свойств клеевой композиции, повышающих ее возможность проникновения в труднодоступные места дефектной зоны. Кратко рассмотрены дефекты в слоистой структуре, описаны основные этапы проведения ремонтных работ и критерии оценки их качества. Приведены исследования зависимости вязкости клея ВК-9 от температуры нагрева, на основании зависимости и условий ремонта выбран температурный диапазон для проведения ремонта клеевой композицией минимальной вязкости, сделан акцент на временные ограничения применения такой клеевой композиции, описан ремонт дефектной структуры совершенствованным методом и показан результат такого подхода по сравнению со стандартным.

Введение

С ростом доли конструкций из полимерных композиционных материалов (ПКМ) в различных отраслях промышленности, расширением их применения при эксплуатационных нагрузках, а также совершенствованием методов неразрушающего контроля (НК) по определению скрытых дефектов, одним из важнейших направлений становится развитие ремонтных технологий и восстановление поврежденных изделий из ПКМ.

Несоблюдение основных параметров технологического процесса при изготовлении деталей из ПКМ, повреждения изделий при транспортировке или эксплуатации могут стать причиной появления дефектов в

конструкции [1]. В монолитных конструкциях, полученных из слоев препрега, наиболее распространенными являются расслоения, характеризующиеся локальным отсутствием соединения отдельных смежных слоев. Наличие таких дефектов опасно для нагруженных изделий из ПКМ, так как приводит к снижению несущей способности конструкции [2]. Например, последствия ударного воздействия могут быть снаружи практически незаметными, тогда как снижение прочности из-за внутренних расслоений может оказаться значительным [3].

Ведущие отечественные и зарубежные фирмы активно ведут исследования в области создания новых технологических процессов ремонта конструкций, позволяющих восстанавливать первоначальную прочность конструкции [4]. Разрабатываются новые и совершенствуются существующие методики проведения ремонта и методы контроля дефектных зон.

Стандартный способ ремонта предусматривает сверление в зоне дефекта отверстий \varnothing (2-3) мм на глубину фактического залегания расслоения, через которые *затем* закачивают клеевую композицию [3, 5]. Вследствие малых (до нескольких микрон) размеров пустот между слоями, проникновение клея внутрь затруднено, поэтому ремонт обычно проводится в несколько этапов с сокращением шага отверстий и увеличением их количества, снижая тем самым остаточную прочность в зоне ремонта. В некоторых случаях отремонтировать расслоение стандартными способами не удастся из-за сложности проникновения вязкой клеевой композиции в микропустоты между слоями.

Основные этапы проведения ремонтных работ в зоне расслоения

Ремонт конструкций из ПКМ можно условно разделить на 5 этапов:

1. Определение методами НК локальной зоны расслоения и очерчивание ее границ. Определение глубины залегания расслоения;
2. Сверление отверстий в зоне расслоения

3. Приготовление клеевой композиции и внедрение ее в зону расслоения через отверстия;

4. Отверждение клеевой композиции и снятие наплывов клея в зоне отверстий;

5. Контроль зоны ремонта на отсутствие расслоения.

Ремонт расслоений в толстостенных (толщиной более 4 мм) углепластиковых конструкциях требует тщательного подхода как при определении границ дефектной зоны, так и глубины залегания дефекта. При этом следует учитывать возможную многослойность дефекта, то есть возникновение расслоения сразу на нескольких глубинах залегания. Наиболее распространенными методами НК глубина залегания расслоений определяется с погрешностью $\pm 15\%$, поэтому при выполнении отверстий для внедрения клеевой композиции сверление производят на глубину, превышающую залегание расслоения. При этом сквозное сверление не допускается (см. рис. 1).

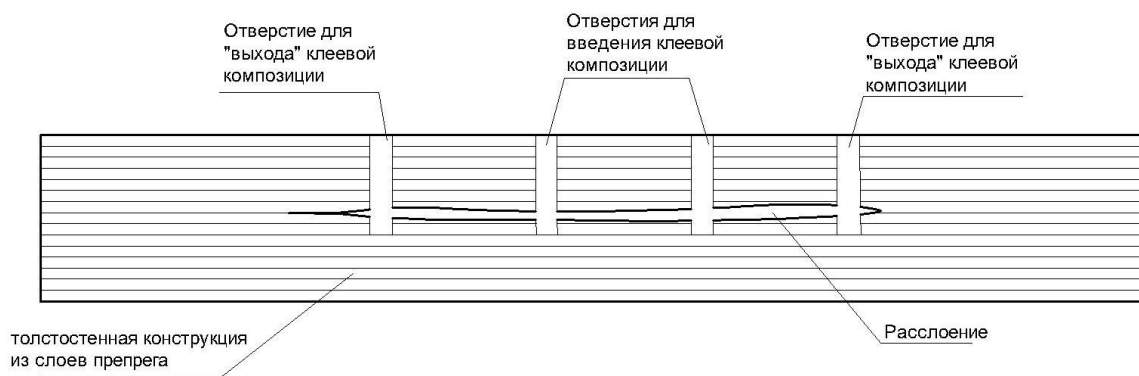


Рис.1 – Схема расположения отверстий при ремонтных работах

В качестве клеевой композиции в основном используют эпоксидные клеи холодного отверждения, которые являются незаменимыми материалами при ремонтных работах углепластиковых конструкций [6]. Эти материалы обладают повышенной способностью заполнения зазоров

(полостей), не требуют дополнительного оборудования для проведения режима отверждения и обладают высокими прочностными свойствами.

Основным критерием качества ремонта расслоения считается степень заполнения пустот между слоями клеевой композицией, что может быть достигнуто путем доработки клеевого состава за счет повышения его текучести и клеевых свойств [7].

В данной работе рассматривается способ устранения расслоений с использованием клеевой композиции ВК-9 и мероприятий, направленных на снижение вязкости композиции на этапе ее внедрения в зону дефекта. Качество проведенного ремонта оценивалось методами НК зоны ремонта с определением остаточной площади расслоения. С целью повышения эффективности заполнения пустот между слоями, были проведены исследования, направленные на повышение текучести клеевого состава.

Материалы и методы исследований

Для ремонтных работ конструкций из ПКМ традиционно используется клей ВК-9. В зависимости от функционального назначения, ВК-9 может применяться как с наполнителем, повышающим вязкость клеевой композиции, так и без него [8, 9]. В данном исследовании наполнитель был исключен из состава клеевой композиции для снижения вязкости и повышения эффективности заполнения пустот между слоями.

Другим эффективным методом управления реологическими свойствами клеевой композиции является нагрев. Согласно уравнению Аррениуса [10, 11], вязкость (η) экспоненциально зависит от температуры (Т):

$$\eta \sim \exp(E/RT),$$

где E - энергия активации,

R-газовая постоянная.

Это подчеркивает значимость температурного режима в регулировании реологических свойств. На рис. 2 представлена экспериментальная зависимость изменения вязкости клеевой композиции ВК-9 при нагреве со скоростью $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

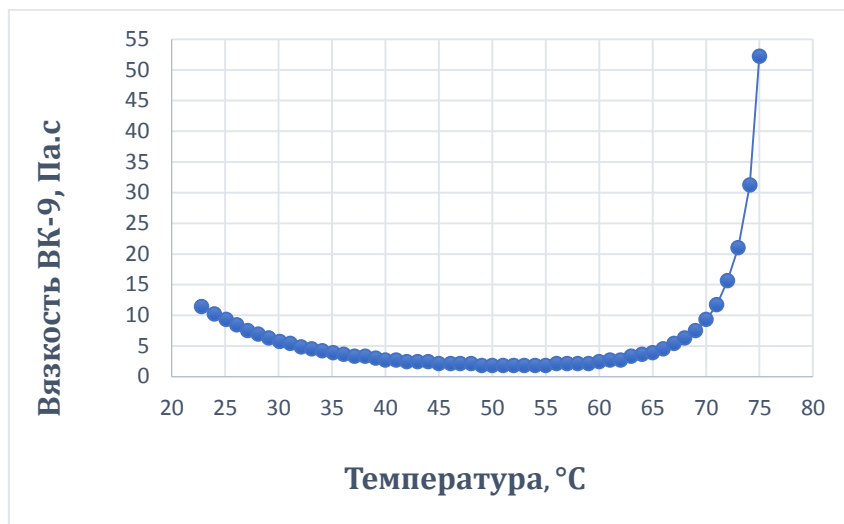


Рис.2 – Зависимость вязкости клеевой композиции ВК-9 от температуры

Скорость нагрева также является важным параметром. При других значениях скоростей показатели вязкости и вид кривой несколько изменяется. Из представленной на рис. 2 зависимости удалось определить, что вязкость нагретой клеевой композиции почти на порядок ниже по сравнению с находящейся при нормальных условиях.

При проведении ремонтных работ сложно поддерживать заданную скорость нагрева, к тому же работать с изделием в прогреваемой зоне небезопасно и, как показали дальнейшие исследования, нецелесообразно. Исходя из опыта, наиболее технологичным является использование прогретой клеевой композиции и работа с ней при нормальных условиях. Чтобы определить эффективный метод ремонта расслоений, были проведены экспериментальные исследования изменения вязкости прогретой клеевой композиции с течением времени, учитывая, что после прогрева она находится при температуре $20\pm 3^{\circ}\text{C}$ (рис. 3, 4, 5).

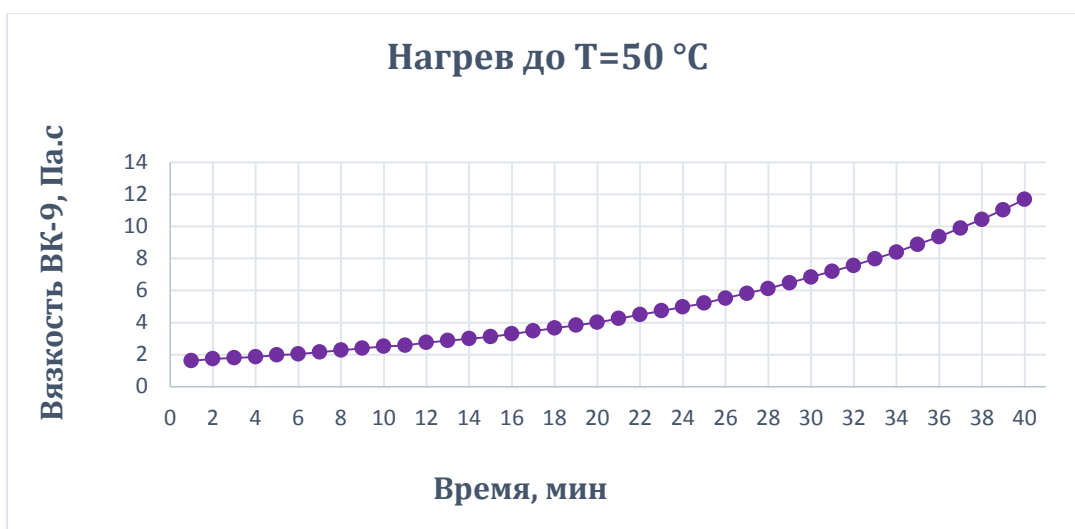


Рис. 3 – Зависимость вязкости прогретого до 50°C ВК-9 от времени

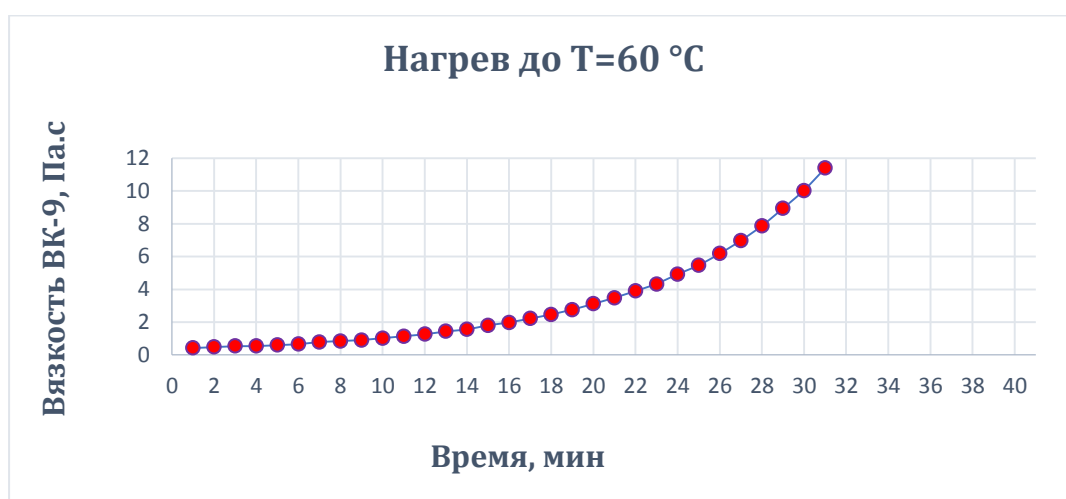


Рис. 4 – Зависимость вязкости прогретого до 60°C ВК-9 от времени

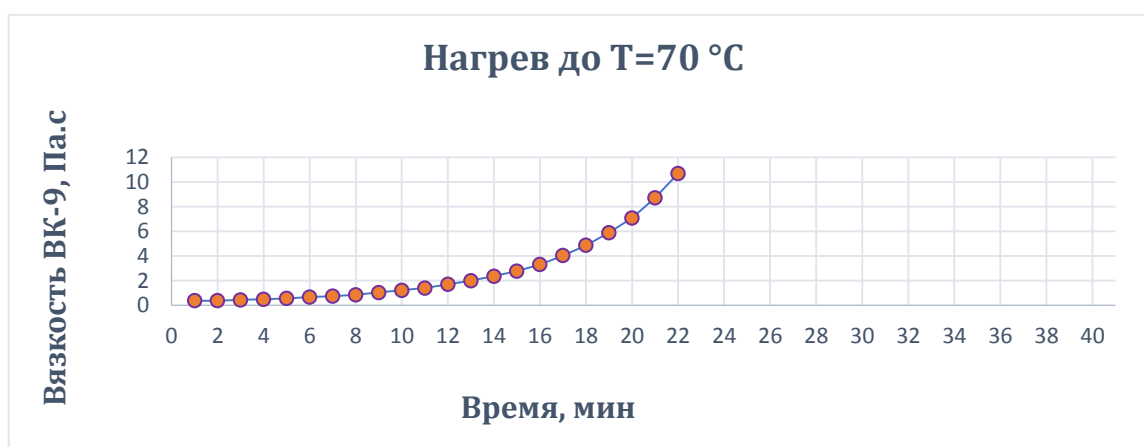


Рис. 5 – Зависимость вязкости прогретого до 70°C ВК-9 от времени

Для исследования использовалась свежеприготовленная (не более 10 мин после смешивания компонентов) клеевая композиция, которую помещали в прогретую до заданной температуры печь и выдерживали в течение 15-20 минут, после чего с шагом в 1 минуту проводили измерения вязкости.

Анализ полученных результатов показывает, что при данном способе нагрева падение вязкости ВК-9 достигает значений 1.62, 0.42 и 0.36 Па.с при температурах выдержки 50, 60 и 70 °С соответственно (минимальное значение при нагреве со скоростью 1 °С/мин составило 1.8 Па.с). При этом в дальнейшем было установлено, что, чем выше температура прогрева, тем выше рост вязкости остывающего при нормальных условиях клея (см. рис. 3, 4, 5). Исходя из того, что продолжительность введение клеевой композиции в зону расслоения, как правило, составляет 10-20 минут (в зависимости от размеров дефекта), исследовался именно этот временной интервал, для которого наиболее приемлемым является прогрев клеевой композиции до температуры (60 ± 5) °С.

На практике это позволяет заметно улучшить проникновение клеевой композиции в пустоты между слоями. Однако при этом следует учитывать временные рамки проведения ремонта, поскольку использование повышенных температур снижает время живучести клеевой композиции и уменьшает период ее минимальной вязкости.

Экспериментальная часть

С учетом влияния повышенных температур на вязкость клеевой композиции и временных рамок поддержания заданного уровня вязкости был выбран нагрев в диапазоне температур от 55 до 65 °С. При этом нагрев клеевой композиции проводился в емкости, используемой для введения в зону расслоения (шприц).

При проведении ремонта дефектной зоны с использованием клеевой композиции минимальной вязкости, повышающейся с течением времени,

до начала работ проводилась подготовка ремонтируемой зоны и необходимых инструментов для обеспечения процесса заполнения пустот в течение не более 15 мин. Контроль заполняемости расслоений осуществлялся по использованному объему клеевой композиции и проникновению клея в самые дальние от места закачивания отверстия (по краям дефектной зоны).

Опыт проведения ремонта расслоений с использованием нагрева показал свою эффективность по сравнению со стандартным методом. Площадь дефекта после ремонта сокращалась до минимальных (допускаемых КД) значений за один цикл ремонтных работ. Следует также отметить, что при одинаково смоделированных дефектах, на которых стандартный метод не устранил расслоение, предложенная методика ремонта позволяла успешно заполнить пустоты между слоями.

Заключение

На основании проведенных исследований с использованием клеевой композиции ВК-9 определены технологические параметры, повышающие качество ремонта расслоений в слоистых конструкциях из ПКМ. В ходе проведения работ:

- получены зависимости изменения вязкости от температуры и времени,
- выявлен диапазон нагрева клеевой композиции ВК-9 - от 55 до 65 °С, при котором повышается эффективность проникновения клея в зону расслоения;
- определены временные рамки проведения ремонта с использованием прогретой клеевой композиции (до 15 минут).

Полученные данные могут быть использованы при ремонте расслоений с применением других клеевых композиций на эпоксидной основе после проведения указанных в работе исследований для конкретной клеевой композиции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Садыков У.А., Шмеер В.А. Исследование дефектности силовой оболочки крупногабаритных изделий из композиционного материала //Заметки ученого: Южный университет (ИУБиП). – 2017. – №. 2(18). – С. 78.
2. Фарафонов В.Ф., Балыкина Т.А., Кречка С.А. Способ ремонта расслоений в изделии из композиционного материала. Патент РФ №2742992, 2020
3. Шатов М.С., Бохоева Л.А., Новосельцев П.В. Технология ремонта межслоевого расслоения в композиционных панелях // Материалы Национальной научно-практической конференции «ОБРАЗОВАНИЕ И НАУКА», посвященной 50-летию Машиностроительного факультета ВСГУТУ. Улан-Удэ, 2023, С.92-107
4. Смирнов К.Л. Ремонт конструкций из полимерных композиционных материалов. М.: Изд-во МГТУ, 2020. С.210.
5. ОСТ 92-5154-90. Конструкции трехслойные с обшивками из полимерных композиционных материалов клееные. Типовой технологический процесс ремонта: утвержден и введен Приказом ГТУ Министерства от 02.01.1991 г. № 2: дата введения 1991-07-01, 1991- С. 8-12, 15.
6. Шарова И.А. Эпоксидные клеи холодного отверждения для авиационной техники: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2018. С.24.
7. Стуров А.А., Чащин Н.С., Иванов Ю.Н., Макарук А.А. Оценка влияния расслоений на ресурс деталей из углепластика / /Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. 2020. №4 (68). С.32-40.
8. ОСТ 92-0949-2013. Клеи. Типовые технологические процессы склеивания материалов: утвержден и введен ЦКБС ФГУП ЦНИИмаш от 17.07.2013 г. № 20237: дата введения 2014-01-01/ разработан ОАО «Композит». - Москва: Стандартинформ, 2013- 138 с.

9. Исаев А.Ю., Рубцова Е.В., Котова Е.В, Сутягин М.Н. Исследование свойств клеев и клеевых связующих, изготовленных с использованием современной отечественной компонентой базы// Труды ВИАМ.2021 №3 (97). URL:<http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.04.2023) DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-58-67
10. Mallamace, F. Transport properties of glass-forming liquids suggest that dynamic crossover temperature is as important as the glass transition temperature / F. Mallamacea, C. Brancaa, C. Corsaroa, N. Leonea, J. Spoorena, S. Chenb, H. E. Stanleyс // PNAS. – 2010. – Vol. 107. – P. 22457-22462.
11. Семиохин И.А. Физическая химия: Учебник. - Изд-во МГУ, 2001. С.175.

УДК: 661.174

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ ПКМ

А.А. Евдокимов, М.А. Венедиктова, Д.Д. Котельникова, А.С. Пушница

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация: *Описан опыт использования огнезащитного покрытия марки ВЗО-9х при строительстве автомобильного арочного моста из ПКМ. Приведены значения характеристик материала, в том числе и после проведения стендовых испытаний, а также намечены основные перспективы дальнейших разработок данного класса материалов.*

Ключевые слова: *Огнезащитные покрытия, арочный мост, ПКМ.*

EXPERIENCE IN USING FIRE-RESISTANT COATINGS TO PROTECT PCM STRUCTURES

A.A. Evdokimov, M.A. Venediktova,
D.D. Kotelnikova, A.S. Pushnitsa

Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. *The experience of using a fire-resistant coating of the VZO-9 brand in the construction of an automobile arch bridge made of PCM is described. The values of the material characteristics are given, including after bench tests, and the main prospects for further development of this class of materials are outlined.*

Keywords: *flame-retardant coatings, arch bridge, PCM.*

Реферат

Статья посвящена описанию опыта применения огнезащитного материала вспенивающегося типа марки ВЗО-9х для защиты несущих строительных конструкций от воздействия открытого пламени температурой $(1100 \pm 50) ^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. В качестве защищаемых

конструкций использованы арочные элементы из углепластика диаметром 300 мм, длиной 12,5 м и стрелой подъема 1,7 м и листы профилированного настила из стеклопластика длиной 3 м и шириной 1,5 м. Проведенные испытания показали, что при использовании огнезащитной пасты на поверхности ПКМ горючесть конструкции снижается с показателя Г4 до Г1 (по строительной методике). Разработанные материалы были использованы при строительстве мостового автомобильного сооружения в Ульяновской области.

Введение

В настоящее время проблеме создания несущих конструкций из полимерных композиционных материалов (ПКМ) для применения в различных отраслях промышленности таких как авиация, судостроение, строительство и другие уделяется повышенное внимание [1]. Ключевыми факторами внедрения разрабатываемых ПКМ для изготовления ответственных конструкций являются упруго-прочностные и эксплуатационные характеристики, такие как стойкость к воздействию климатических факторов внешней воздействующей среды, а также стоимость изготовления конечного изделия.

С целью диверсификации применения авиационных материалов опыт разработки и использования, которых в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ составляет около 50 лет, было предложено использование комплекса ПКМ для формования несущих строительных конструкций быстровозводимого мостового сооружения [2-4]. Отличительной особенностью предлагаемой технологии является то, что изготовление из ПКМ конструкций с необходимым уровнем прочностных характеристик возможно провести в непосредственной близости от места строительства или на нем. Это, в свою очередь, сокращает стоимость строительства, сводя затраты на монтаж к минимуму. Кроме того,

применение безрастворного связующего холодного отверждения для изготовления ПКМ и крупногабаритных изделий из них позволяет не только обеспечить необходимые физико-механические характеристики, но и изготавливать конструкции без выделения вредных побочных продуктов [5].

В рамках реализации данной работы были разработаны ПКМ для изготовления несущих конструкций: углепластик марки ВКУ-51 для формирования арочных полых элементов, внутрь которых заливалась бетонная смесь с образованием трубобетонного основания сооружения и стеклопластик марки ВПС-58 для профилированного настила, используемого в качестве распределительного слоя и в качестве порталной стенки. Изготовленные с помощью разработанной технологии конструкции использованы при строительстве мостового сооружения в р.п. Языково Ульяновской области (рис. 1) [6].



Рис.1 – Двухполосный автомобильный мост в Ульяновской области длиной 20 м, шириной 12 м с максимальной нагрузкой – до 100 тонн

К разрабатываемым материалам выдвигался ряд требований, необходимых для возможности их применения в строительной отрасли:

1) Прочность углепластика при растяжении должна быть не ниже 500 МПа, а модуль упругости не ниже 40 ГПа. Это обусловлено тем, что для

создания эффекта пространственно-сжатого состояния (эффект трубобетона) в арочной трубобетонной конструкции, требуется компенсировать образующиеся в бетоне в процессе нагружения поперечные напряжения. Для этого материал оболочки должен обладать упруго-прочностными характеристиками, превышающими характеристики бетона. Причём арочная оболочка при данном типе нагружения будет воспринимать растягивающие нагрузки, вызванные расширением бетона при сжатии, а поскольку коэффициент Пуассона при сжатии бетона составляет 0,17-0,2, то они могут достигать значительных величин. Прочность бетона на сжатие достигает 45 МПа, а модуль упругости 36 ГПа [7-9] и чтобы арочная оболочка была способна обеспечить эффект трубобетона, углепластик должен иметь модуль упругости при растяжении не ниже 36 ГПа, а прочность при растяжении при этом, с учетом удлинения при разрушении углепластиков порядка 1,2% по закону Гука не ниже 432 МПа [10, 11]. Исходя из этого и с учётом коэффициента запаса упруго-прочностных характеристик на 10-15%, были установлены минимальные требования к прочности при растяжении – 500 МПа и модулю упругости при растяжении – 40 ГПа.

2) Прочность стеклопластика при растяжении должна быть не ниже 250 МПа, а прочность при сжатии – не ниже 125 МПа. Данные характеристики установлены проектировщиками и необходимы для компенсации распорных напряжений, вызываемых проезжающим транспортом, а также передачи нагрузки на несущие трубобетонные арочные элементы и являются минимально допустимыми для применения в мостовых сооружениях с повышенной проектной нагрузкой [12].

3) Обеспечение пожаробезопасности конструкций из ПКМ на случай возникновения пожара и их защита от воздействия открытого пламени температурой до 1100 °С в течение не менее 10 минут. Данное требование предъявлено специализированным органом Министерства строительства Российской Федерации – Федеральным центром нормирования,

стандартизации и технической оценки соответствия в строительстве (ФАУ «ФЦС») на основании ГОСТ 33119-2014.

Полученному опыту по подбору наиболее подходящего огнезащитного материала для выполнения последнего требования и исследованию его основных характеристик посвящена настоящая статья.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования выступали следующие материалы: углепластик марки ВКУ-51, стеклопластик марки ВПС-58, огнезащитные покрытия марок ВЗО-9х и ВЗО-11.

Методами исследования являлись соответствующие стандарты на проведение испытаний по требуемым характеристикам:

- Плотность измеряли при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ в соответствии с ГОСТ 267-73 гидростатическим методом;
- Твердость по Шору А определяли при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ в соответствии с ГОСТ 263-75;
- Предел прочности и относительное удлинение при разрыве определяли при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ в соответствии с ГОСТ 270-75;
- Измерения коэффициента теплопроводности образцов проводились в соответствии с ГОСТ Р 57943-2017 в диапазоне температур от -60 до 120°C в среде аргона (расход газа 70 мл/мин.). Нагрев осуществлялся в печи с рабочим диапазоном температур от минус 125 до 500°C , тип используемого детектора МСТ (HgCdTe). Длина волны лазера 1064 нм, длительность импульса 0,3 мс.
- Адгезию к подложке исследовали определяя предел прочности при равномерном отрыве от алюминиевого сплава марки Д16АТ при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ в соответствии с ГОСТ 14760-69.

- Определение огнестойкости и огнестойкости материала проводили на образцах огнезащитного материала нанесенного на подложки из сплава марки Д16АТ толщиной $(2,0 \pm 0,2)$ мм и размерами (250×250) мм и ПКМ толщиной 2,5 мм в соответствии с СТО 1-595-20-532-2017.

- Определение горючести материалов проводили в соответствии с АП-25 п.853(а) Приложение F часть I на газовой горелке с температурой пламени – 840 °С. Ориентация образца при испытании – вертикальная. Продолжительность экспозиции пламенем горелки – 60 с.

- Кислородный индекс образцов материала определяли в соответствии с ГОСТ 21793-76.

- Коэффициент вспенивания рассчитывали по отношению измеренной толщины контрольных образцов после воздействия температуры (600 ± 15) °С в течение 15 мин к исходной толщине образцов измеренной при температуре (23 ± 2) °С в соответствии с ГОСТ Р ИСО 2477-2011.

- Стойкость материала к воздействию агрессивных жидкостей определяли при периодическом обливе образцов соответствующей технической средой при температуре (23 ± 2) °С в течение 30 суток для поддержания поверхности в мокром состоянии по ГОСТ 12020-2018. Затем взвешивали на аналитических весах до испытаний и после облива технической средой в течение 1, 5, 10, 20, 30 суток. Измерение массы образцов проводили, извлекая образцы после облива и удаляя жидкость с поверхности фильтровальной бумагой.

- Стойкость к воздействию факторов тропического климата определяли путем выдержки в камере тропиков в течение 3 месяцев при относительной влажности 98 % при температуре 55 ± 2 °С по СТП 1-595-20-100-2002.

- Термоциклирование проводили по режиму от -60 °С до 120 °С при выдержке при температурах в течение 1 часа в количестве 10 циклов по ГОСТ 9.707-81.

- Термическое старение проводили в термокамере путем выдержки при температурах 100°C, 120 °C, 150 °C в течение заданного времени по ГОСТ 9.024-74.

- Натурную экспозицию проводили в условиях умеренного климата промышленной атмосферы г. Москва (МЦКИ им. Г.В. Акимова) под навесом в течение 1 года по СТО 1-595-591-499-2015.

Экспериментальная часть

Для наиболее корректного подбора огнезащитного материала, применяемого для строительных конструкций, были проанализированы материалы, применяемые в авиационной технике. Они предназначены, прежде всего, для защиты приборных блоков, конструктивных элементов двигателей, внутренних перегородок летательных аппаратов от воздействия пламени. Защита подразумевает обработку защищаемой поверхности специальными огнезащитными составами, задерживающими распространение пламени и увеличивающими время достижения критической температуры на ней. Для этого используются как огнезащитные краски, различные лаки, пропиточные составы, так и покрытия вспенивающегося типа. Опыт использования огнезащитных материалов показал, что для защиты от перегрева конструктивных элементов последние являются наиболее эффективными типами покрытия. Такие материалы наносятся на защищаемую поверхность в виде пасты толщиной 2-5 мм и увеличивают свой объём при воздействии пламени или повышенной температуры до 10 раз. Образующийся в процессе вспенивания таких покрытий кокс обладает достаточной прочностью, чтобы противостоять газодинамическому потоку продуктов горения, и тем самым защищает части конструкции довольно длительное время. Схематично механизм действия таких материалов представлен на рисунке 2.

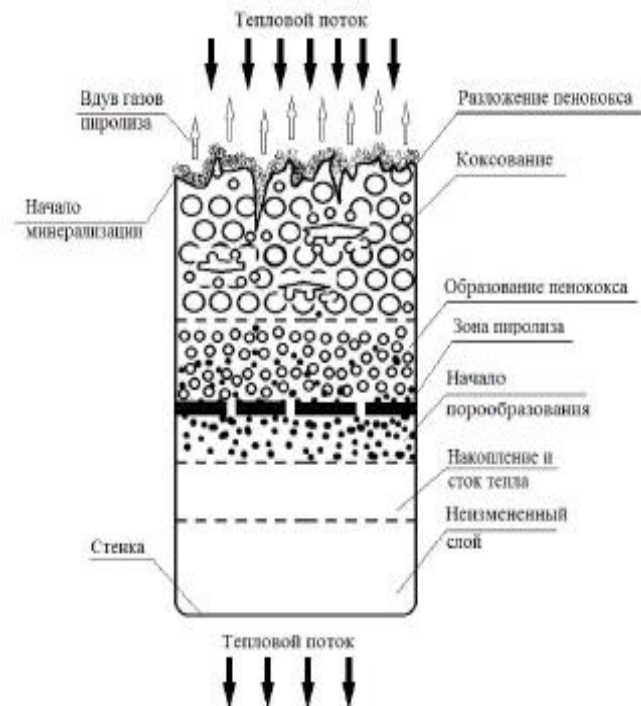


Рис. 2 – Процессы, протекающие в огнезащитных материалах вспенивающегося типа.

С учётом особенностей применения огнезащитного покрытия при строительстве мостового сооружения, были выявлены также дополнительные требования к материалу:

- Возможность нанесения на крупногабаритные конструкции в полевых условиях;
- Стойкость к топливу и маслу;
- Высокие адгезионные характеристики к поверхности ПКМ;
- Ремонтопригодность в полевых условиях.

Среди разработанных в НИЦ «Курчатовский институт»-ВИАМ огнезащитных покрытий вспенивающегося типа наиболее удовлетворяющими данным требованиям являются ремонтпригодные материалы марок ВЗО-9х и ВОЗП-1 характеристики которых представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики огнезащитных покрытий вспенивающегося типа марок ВЗО-9х и ВОЗП-1

Показатель	ВЗО-9х	ВОЗП-1
Плотность материала, г/см ³ , не более	1,00	1,20
Предел прочности при разрыве, МПа (20±2)°С	2,4	1,6
Относительное удлинение, %	4	1
Максимальное значение температуры воздуха с тыльной стороны образца при воздействии пламени с температурой (1100 ±50) °С в течение 15 минут	193	202
Горючесть	Продолжительность остаточного горения – 0 сек	
Кратность изменения объема при воздействия температуры 600 °С в течение 15 мин	10	8
Теплопроводность, Вт/м·К	0,18	0,27

Значения, представленные в таблице 1 демонстрируют превосходство материала марки ВЗО-9х по сравнению с ВОЗП-1 практически по всем основным характеристикам, предъявляемым к огнезащитным материалам: по плотности на 17%, пределу прочности при разрыве на 33%, относительному удлинению на 75%, максимальному значению температуры воздуха с тыльной стороны образца при воздействии пламени с температурой (1100 ±50) °С в течение 15 – на 23%, коэффициенту вспенивания на 20%, теплопроводности на 33%.

Материал ВЗО-9х наносится на подложку шпателем или краскопультом при условии введения в состав растворителя (толуола) для снижения вязкости. При соблюдении технологии нанесения покрытия на подложку влияние растворителя на эксплуатационные характеристики не выявлено. Данный метод более технологичен в случае обработки поверхности большой площади и способен к применению в полевых условиях. Для определения оптимальной толщины покрытия была определена зависимость температуры на тыльной стороне образца от

толщины нанесенного огнетеплозащитного материала и времени выдержки. Результаты исследований, а также фотографии образцов во время и после испытаний представлены на рисунке 3.

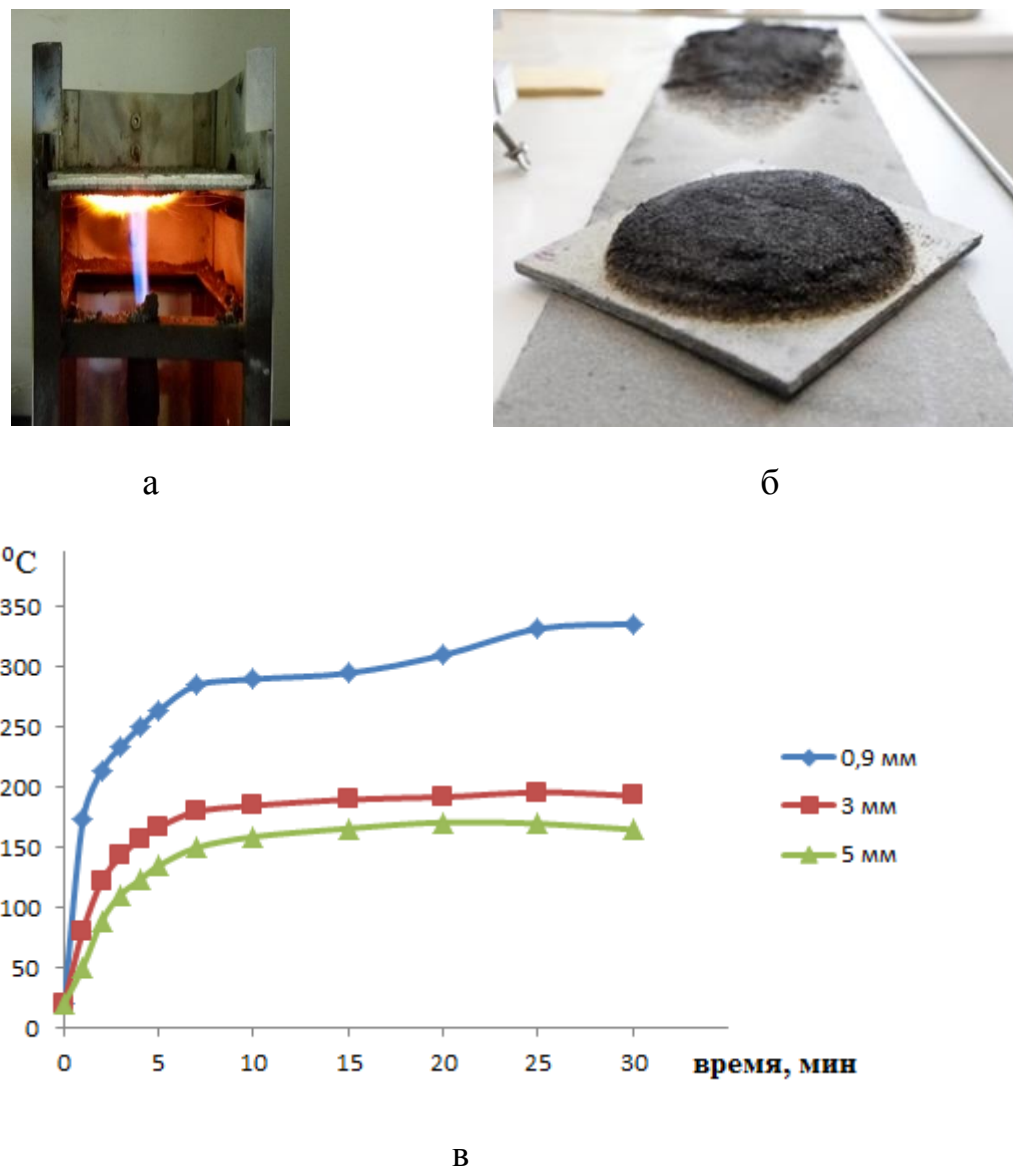


Рис. 3 – Исследования оптимальной толщины покрытия: а - во время проведения испытаний при воздействии пламени с температурой $(1100 \pm 50) ^\circ\text{C}$; б – вид образца после огневых испытаний; в – зависимость температуры на тыльной стороне образца от толщины нанесенного огнезащитного материала и времени выдержки.

Установлено, что значительного различия у образцов толщиной 3 мм и 5 мм не наблюдается (разница температуры на внутренней стороне подложки не превышает $10 ^\circ\text{C}$). Поэтому дальнейшие исследования стойкости образцов

на подложке из ПКМ проводились при толщине наносимого покрытия 3 мм. Результаты проведенных исследований представлены в таблицах 2 и 3 [13].

Таблица 2. Результаты испытаний на огнестойкость, огнестойкость материала ВЗО-9х на разных подложках

Материал подложки	Время испытаний, мин/температура испытаний, °С	Температура на тыльной поверхности образца, °С*	Сквозное прогорание
Сплав Д16АТ	5 / 1100	167	отсутствует
	15 / 1100	193	отсутствует
Углепластик марки ВКУ-51	5 / 1100	142	отсутствует
	15 / 1100	359	отсутствует
Стеклопластик марки ВПС-58	5 / 1100	148	отсутствует
	15 / 1100	304	прогар на 11 минуте
Стеклопластик ВПС-58 (после теплового ресурса 500 ч, T=100°С)	5 / 1100	177	отсутствует
	15 / 1100	209	отсутствует

*-приведено среднее значение характеристики из выборки

Представленные в таблице показатели материала ВЗО-9х на подложке из ПКМ удовлетворяют предъявляемым требованиям по пожаробезопасности, и с учетом превосходящих минимальные значения упруго-прочностных характеристик ПКМ (для углепластика прочность при растяжении – 729 МПа, модуль упругости – 61 ГПа; для стеклопластика прочность при растяжении – 500 МПа, при сжатии – 343 МПа) позволили получить положительное заключение и разрешение на применение разработанных материалов от ФАУ ФЦС.

Для определения стойкости материала к воздействию агрессивных жидкостей, контакт с которыми возможен при эксплуатации мостового сооружения, была проведена выдержка (облив) материала ВЗО-9х в топливах ТС-1, РТ, маслах МС-8П и ИМП-10, а также в воде и влаге. Результаты исследования представлены на рисунке 4.

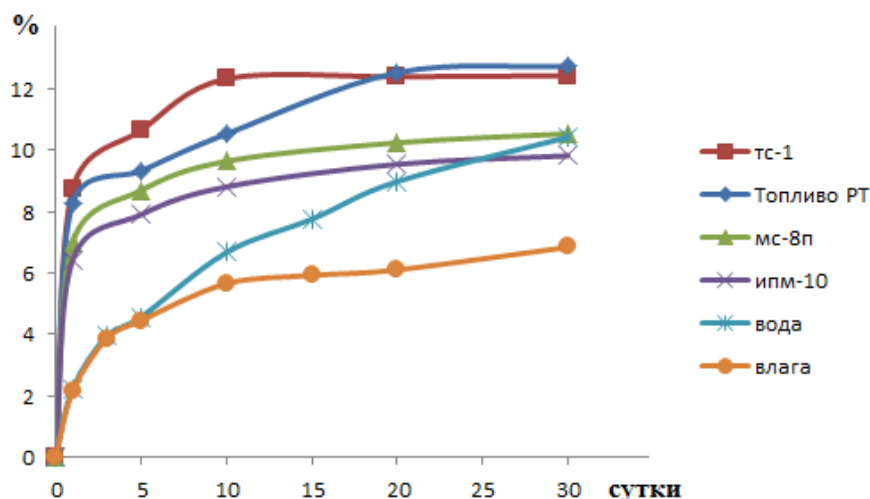


Рис. 4 – Зависимость изменения массы образцов ВЗО-9х от продолжительности выдержки в различных средах

Полученные данные свидетельствуют о достаточно значительном насыщении материала жидкостями. Максимальный привес образцов зафиксирован после ежедневного облива топливом – 12,73%, а минимальный – после выдержки во влажной среде – 5,92%, что может быть обусловлено высокой пористостью материала. Однако, уменьшения массы образцов в процессе выдержки не наблюдалось, что свидетельствует об отсутствии вымывания материала агрессивными жидкостями. Кроме того, не наблюдалось уменьшения коэффициента вспенивания материала после выдержки, что свидетельствует о стойкости материала к воздействию агрессивных жидкостей.

Кроме этого, были исследованы такие характеристики материала как твердость по Шору А, плотность, адгезия, теплопроводность и огнестойкость до и после выдержки при повышенных температурах (100 °С в течение 600ч, 192 ч, 144 ч; 120 °С в течение 72 ч.; 150 °С в течение 48 ч.), в тропической камере в течение 3 месяцев, термоциклирования и натурного экспонирования в промышленной атмосфере умеренного климата. Результаты исследований представлены в таблице 3.

Таблица 3. Влияние эксплуатационных факторов на свойства огнезащитного покрытия марки ВЗО-9х

Вид эксплуатационного фактора	Характеристика*				
	Твердость по Шору А, у.е.	Плотность, г/см ³	Адгезия, МПа	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Огнестойкость, °С**
Контрольные образцы	75	0,75	0,37	0,17	214
Термическое старение при 100 °С: 600 ч. 192 ч. 144 ч.	71	0,76	0,83	0,23	287
	73	0,75	0,89	0,17	243
	79	0,72	0,92	0,13	279
Температура 120 °С, 72 ч.	75	0,76	0,86	0,19	290
Температура 150 °С, 48 ч.	79	0,76	0,84	0,18	230
Тропическая камера, 3 мес.	76	0,75	0,48	0,22	194
Термоциклирование, 10 ц.	75	0,72	0,54	0,20	280
Экспозиция в МЦКИ	68	0,90	-	0,16	224

*-приведено среднее значение характеристики из выборки;

** - приведена температура внутренней стороны подложки из сплава Д16АТ при одностороннем воздействии пламени температурой (1100±50 °С).

Не смотря на имеющийся положительный опыт использования огнезащитной пасты ВЗО-9х для защиты конструкций как авиационной, так и строительной техники в НИЦ «Курчатовский институт»-ВИАМ проведены исследования по совершенствованию характеристик данного класса огнезащитных материалов. Для этого были сформулированы следующие задачи, решение которых позволило улучшить технические характеристики огнезащитного материала:

- увеличение интервала эксплуатации покрытия до 200 °С. Это обусловлено тем, что повышение мощности силовых установок авиационной техники неизбежно приводит к увеличению рабочей температуры защищаемых узлов и агрегатов. Поскольку увеличение объёма огнезащитного покрытия в составе конструкции силовой установки может существенно затруднить её работу, то температура начала процесса

коксообразования используемых материалов должна быть максимальной. Решение этой задачи возможно путем модификации состава огнезащитного материала и введение ингредиентов, вспучивание которых происходит при более высокой температуре.

- Увеличение прочности образуемого при инсуменисценции кокса. Это необходимо для создания прочного барьера для распространения пламени вглубь огнезащитного материала и повышения его огнестойкости.

- Упрощение технологии нанесения огнезащитного покрытия на защищаемое изделие для сокращения трудозатрат на производственной площадке.

- Увеличение срока годности полуфабрикатов огнезащитного покрытия.

- Уход от использования в составе покрытия легколетучих растворителей выделение которых в условиях воздействия пламени способно дополнительно поддерживать горение. Также это позволит улучшить культуру производства на предприятии-изготовителе конструкций.

С учетом этих требований был разработан огнезащитный материал марки ВЗО-11 в состав которого была включена система функциональных добавок (антипиренов) в комбинации с тугоплавкими оксидами металлов, обеспечивающий работоспособность в интервале температур $-60 \div +200^{\circ}\text{C}$. Отличительными особенностями данного материала по сравнению с другими материалами подобного класса является отсутствие в его составе растворителей, а также наличие огнезащитного, клеевого и теплостойкого слоя, расположенного между клеевым и огнезащитным слоями с целью увеличения адгезионной прочности материала к подложке и упрощения технологии его нанесения на защищаемую поверхность.

Разработанный материал ВЗО-11 был исследован по основным характеристикам для этого типа материалов, результаты которых представлены в таблице 4.

Таблица 4. Характеристики огнезащитного материала ВЗО-11

Наименование показателя	Значение характеристики
Плотность, г/см ³	1,15
Коэффициент теплопроводности в диапазоне температур (от -60 до +200 °С), Вт/м·К	0,22
Кратность изменения объема при воздействии температуры 1150 °С в течение 15 мин	9,0
Предел прочности при равномерном отрыве (адгезия) от алюминиевого сплава Д16АТ, МПа	1,28
Классификация	Огнестойкий, огнепроницаемый
Горючесть	Трудногорючий Продолжительность остаточного горения, 0 с
Температурный коэффициент линейного расширения в диапазоне температур (от -60 до +200 °С), $\alpha \cdot 10^6$ 1/К	128
Температурный предел хрупкости, °С	-68

После огневых испытаний материал классифицирован как трудногорючий, поскольку при испытании в вертикальном положении после удаления источника пламени не наблюдается остаточного горения и тления, а средняя длина прогоревшей части равна менее 170 мм и огнестойкий, так как материал сохранил свою структурную целостность. За счёт образования прочного кокса при воздействии пламени (1100 ± 50) °С в течение 15 мин, максимальная температура на необогреваемой поверхности составила 207°С.

Новый самоклеящийся огнезащитный материал марки ВЗО-11 обладает комплексом ценных свойств необходимых для материалов авиационного назначения, в том числе пониженной горючестью, огнестойкостью и огнестойкостью, что позволяет рекомендовать его к применению в конструкциях авиационной техники с целью повышения пожарной безопасности и обеспечения огнезащиты в пожароопасных зонах. Кроме того, на основе проведенных испытаний можно сделать вывод, что ВЗО-11 демонстрирует высокую стойкость к воздействию температур эксплуатации до 200 °С длительно и при (1100 ± 50) °С в течение 15 мин на

газовой и 5 мин на керосиновой горелке, что доказывает его огнезащитную эффективность.

Выводы и рекомендации

В результате проведенных исследований подтверждена возможность использования материала марки ВЗО-9х для применения при защите несущих конструкций из ПКМ – арочного элемента из углепластика марки ВКУ-51 и профилированного настила из стеклопластика марки ВПС-58 от воздействия открытого пламени температурой $(1100 \pm 50)^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. Проведенные исследования позволили получить разрешения на применение ПКМ при строительстве транспортных объектов. Огнезащитный материал марки ВЗО-9х применен в конструкции мостового сооружения, возведенного в р.п. Языково в 2016 в качестве огнезащиты листов профилированного настила, используемых при монтаже portalной стенки.

В результате проведенных работ по модификации огнезащитных покрытий вспенивающегося типа был разработан самоклеющийся материал марки ВЗО-11 отличительными особенностями которого является повышение рабочей температуры до 200°C , образование пенококса повышенной прочности благодаря чему удалось повысить огнестойкость, наличие клеевого слоя благодаря чему удалось значительно сократить время нанесения материала на защищаемую поверхность и отсутствие в составе растворителей, что повысила культуру производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.

2. Евдокимов А.А., Имаметдинов Э.Ш., Малаховский С.С. Усиление строительных конструкций из бетона системой внешнего армирования из углепластика // Труды ВИАМ. 2020. № 10 (92). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.12.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-73-80.
3. Евдокимов А.А., Венедиктова М.А., Вахрушева Я.А. и др. Опыт применения полимерных материалов при возведении арочных быстровозводимых мостовых сооружений // Мат. Междунар. науч.-практ. конф. «Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование». Симферополь: КФУ, 2024. С. 127–136.
4. Евдокимов А.А., Петрова А.П., Раскутин А.Е. и др. Полимерные композиционные материалы для применения в строительной индустрии // Сб. тез. VIII Всерос. молодежного научного форума «OpenScience 2021». Гатчина: НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, 2021. С. 124
5. Ткачук А.И., Донецкий К.И., Терехов И.В., Караваев Р.Ю. Применение термореактивных связующих для изготовления полимерных композиционных материалов методами безавтоклавного формования // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 1 (62). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 21.12.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
6. Евдокимов А.А., Раскутин А.Е., Мишкин С.И. и др. Арочные мосты с применением углепластиковых арочных элементов // Конструкции из композиционных материалов. 2019. № 2 (154). С. 22–29.
7. Ежов В.Б. Технология бетона, строительных изделий и конструкций / Электронное текстовое издание. Екатеринбург, 2014. 206 с. <http://www.ipbookshop.ru/23004.html> (дата обращения 08.02.2025).
8. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / под ред. Ал.Ал.Берлина. СПб.: Профессия, 2008. 557 с

9. Кербер М.Л., Виноградов В.М. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия. 2009. 560 с.
10. Евдокимов А.А. Полимерный композиционный материал с формообразованием при температурах до 40 °С // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва, ВИАМ. 2022. 116 С.
11. Румянцев А.Ф. Свойства конструкционных углепластиков, состав, структура армирования //Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. Москва, ВИАМ. 2002. 113 с.
12. Примененеие трубобетонных конструкций с оболочкой из полимерных композиционных материалов при строительстве малых мостов // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва, МАДИ. 2021. 111 С.
13. Венедиктова М.А., Краснов Л.Л., Евдокимов А.А., Петрова А.П. Исследование возможности применения огнезащитной пасты для повышения пожаробезопасности конструкций из ПКМ // Труды ВИАМ. 2021 г. № 9. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-67-75.

УДК 678.072

**РАЗРАБОТКА УДАРОПРОЧНОГО ЭПОКСИДНОГО
СВЯЗУЮЩЕГО, ОБЛАДАЮЩЕГО ПОВЫШЕННОЙ
ТЕПЛОСТОЙКОСТЬЮ И ВЯЗКОСТЬЮ РАЗРУШЕНИЯ И
ПРЕПРЕГИ НА ЕГО ОСНОВЕ**

С.И. Ходева^{1,2}, Т.А. Гребенева^{1,2}

¹ АО «Препрег СКМ»

² РХТУ им. Д.И. Менделеева

Москва, Россия

e-mail: s.khodeva@rosatom-composites.ru

e-mail: t.grebeneva@rosatom-composites.ru

Аннотация

Основной задачей работы стала разработка ПКМ с повышенной стойкостью к ударным нагрузкам за счет использования эпоксидного связующего, обладающего повышенной вязкостью разрушения и температурой стеклования.

Ключевые слова

Эпоксидное связующее, теплостойкость, вязкость разрушения, препрег, полимерный композиционный материал

**DEVELOPMENT OF AN IMPACT-RESISTANT EPOXY BINDING
RESISTANT WITH INCREASED HEAT RESISTANCE AND FAILURE
TITLE, AND PREPREGS BASED ON IT**

S. Khodeva^{1,2}, T. Grebeneva^{1,2}

Moscow, Russia

e-mail: s.khodeva@rosatom-composites.ru

e-mail: t.grebeneva@rosatom-composites.ru

Abstract. *The main objective of the work was to develop a polymer composite material with increased resistance to impact loads due to the use of an epoxy binder with increased fracture toughness and glass transition temperature.*

Keywords: *epoxy resin, heat resistance, fracture toughness, prepreg, polymer composite material.*

Реферат

В работе представлены основные этапы разработки ударопрочного связующего, предназначенного для получения композитных конструкций по препреговой технологии, способного улучшить термомеханические и физикомеханические прочностные характеристики создаваемых на их основе композитных материалов за счет использования современных модификаторов прочности и отсутствия органических растворителей, что является актуальной задачей и новизной данной работы. Разработанное связующее может быть использовано для создания полимерных композиционных материалов в составе несущих конструкций (деталей авиалайнеров: кессон крыла, силовой набор оперения, механизация крыла и оперения для самолетов, лопасти винтов и обтекатели, мотогондолы двигателей и др.).

Введение

Современный рынок полимерных композиционных материалов (ПКМ) насыщен инновационной продукцией и стремительно развивается. Новые композиты способствуют совершенствованию аэрокосмической отрасли, автомобиле- и судостроения, индустрии транспорта, ветроэнергетики и спорта, не только повышая качество продукции, но и создавая материалы с новыми технико-эксплуатационными характеристиками [6].

Значительный рост применения материалов из ПКМ, армированных углеродным волокном в составе несущих конструкций, усиливает требования к ударопрочностным характеристикам и недопустимости механических разрушений этих структур при возникновении критических нагрузок в процессе эксплуатации изделий. Одна из многих проблем в композитной промышленности, которая стала центром текущих исследований и разработок для многих специалистов является создание

ПКМ, которые не только легче и прочнее, но и долговечнее, так как в большинстве случаев пониженные характеристики прочности при сжатии волокнистых композитов сильно снижают их структурную эффективность и приводят к ограничению использования этих материалов в ответственных конструкциях.

Известно, что ударное воздействие может вызывать серьезные ухудшения прочности и несущей способности конструкции из ПКМ, вызванное растрескиванием матрицы, расслоением и разрушением волокна. Это может стать ограничивающим фактором для применений в конструкционных изделиях, поскольку прочность таких структур значительно снижается после удара, потому что нагруженные армирующие волокна разрушаются и/или перестают адекватно поддерживаться поврежденной матрицей. Расслоение, возможно, является наиболее критическим процессом разрушения в слоистых композитах, поскольку здесь особенно важно сохранение остаточной прочности материала на сжатие после удара. В связи с этими постоянно возникающие проблемы улучшения и адаптации новых композитных материалов для увеличения их устойчивости к ударным нагрузкам являются важной современной задачей для исследований в области полимерного материаловедения [2].

Анализ научно-технической и патентной литературы в области составов термореактивных связующих и изучение вопросов создания полимерных матриц с повышенной вязкостью разрушения и температурой стеклования показали, что повышение ударопрочности возможно за счет использования эффективных модификаторов для повышения ударной вязкости выбранных из числа: каучуковые компоненты, термопластичные смолы, блок-сополимеры, нанодобавки или их «синергетических» смесей, без ухудшения технологических и термомеханических характеристик связующих и ПКМ на их основе.

На мировом сырьевом рынке представлен широкий ассортимент высоко технологичных полимерных связующих различной химической природы и ценовой категории для создания композитных конструкций [3]. К достоинствам термореактивных связующих следует отнести: хорошие технологические свойства: контролируемая вязкость связующего, хорошая смачиваемость и пропитываемость волокнистого армирующего материала, сравнительно низкие температуры отверждения; хорошая адгезия к большинству волокон; повышенная теплостойкость; химическая, водо- и атмосферостойкость, низкая проницаемость для жидкостей и газов; возможность регулирования свойств в широком диапазоне путем варьирования компонентов, добавления модификаторов, катализаторов и изменения условий отверждения. Связующие на основе эпоксидных смол показали их существенные технологические и эксплуатационные преимущества по сравнению с известными термопластами при решении задач создания ПКМ конструкционного назначения [4].

Для оценки и выбора возможных путей упрочнения ПКМ с целью повышения его ударной стойкости важно знать и учитывать особенности механизмов ударного воздействия и то, как они определяют последующее поведение материала в процессе эксплуатации.

Устойчивость к удару материала состоит из двух аспектов: стойкости к повреждениям (количественная оценка при испытаниях на удар при падении груза на исследуемый материал) и сохранения прочности после повреждения (количественная оценка по результатам испытаний на сжатие после удара). Первый метод описывает способность материала выдерживать удар с минимальным повреждением, второй – способность сохранять конструкционные характеристики после повреждения. Поэтому для повышения ударной прочности ПКМ создаваемый материал должен быть не только устойчивым к образованию повреждений в результате

удара, но и сохранять конструкционные и прочностные характеристики после ударного воздействия.

При сжимающих воздействиях на композит главным образом активизируются адгезионные свойства и жесткость полимерной матрицы, поскольку ее роль заключается в том, чтобы поддерживать волокна в прямом расправленном виде и предотвращать их изгиб. Следовательно, использование эпоксидного связующего, обладающего повышенными физико-механическими характеристиками (вязкостью разрушения связующего), позволит повысить стойкость к ударным нагрузкам ПКМ на его основе. Однако известно, что в большинстве случаев повышенные характеристики прочности волокнистых композитов снижают их теплостойкость и приводят к ограничению использования этих материалов в ответственных конструкциях, эксплуатируемых при высоких температурах.

При решении задачи по созданию ПКМ, обладающих повышенной теплостойкостью, стойкостью к ударным нагрузкам и вязкостью разрушения должны быть учтены не только требования к эксплуатационным характеристикам материала, но и к технологическим параметрам эпоксидных связующих, способам их получения и переработки в изделия. Чтобы соответствовать современным требованиям по прочности свойства эпоксидных систем могут быть улучшены путем модификации эпоксидного связующего, при сохранении других важных характеристик, таких как теплостойкость и механические свойства, экологическая безопасность, отсутствие вредных воздействий на организм человека [1].

Методики исследования

Определение температуры стеклования эпоксидного связующего

Температуру стеклования отвержденного образца эпоксидного связующего методом динамического механического анализа определяли на

динамическом механическом анализаторе при нагревании от 25 °С до 250 °С со скоростью 5 °С/мин в атмосфере воздуха в соответствии с требованиями ГОСТ Р 57739-2017.

Определение реологических характеристик эпоксидного связующего

Профили вязкости образцов эпоксидного связующего определяли в динамическом режиме со скоростью нагрева 2 °С/мин на реометре Anton Paar MCR 102, в соответствии с ASTM D4473-08.

Определение физико-механических характеристик эпоксидного связующего

Вязкость разрушения связующего определяли в соответствии с ГОСТ Р 57994–2017, предел прочности при изгибе и модуль упругости в соответствии с ГОСТ Р 56805 (ISO 14125:1998) с помощью универсальной испытательной машины Zwick/Roell Z010 TN ProLine. Предел прочности при сжатии после удара определяли в соответствии с ГОСТ Р 33495 с помощью универсальной испытательной машины Instron 5985.

Экспериментальная часть

Определение оптимального соотношения эпоксидных смол на основе амина фенола

Одной из главных задач исследования является создание теплостойкого эпоксидного связующего, пригодного для изготовления ПКМ, обладающего повышенной стойкостью к ударным нагрузкам и вязкостью разрушения. Критериями оценки служили теплостойкость, оцениваемая по температуре стеклования, а также комплекс физико-механических свойств: предел прочности при изгибе, модуль упругости и вязкость разрушения связующего.

Широко распространенными эпоксидными смолами с повышенной теплостойкостью и улучшенными физико-механическими свойствами являются смолы на основе амина фенолов, в частности N,N-диглицидил-4-

глицидилоксианилин и N,N-диглицидил-3-глицидилоксианилин (рисунок 1 а, б).

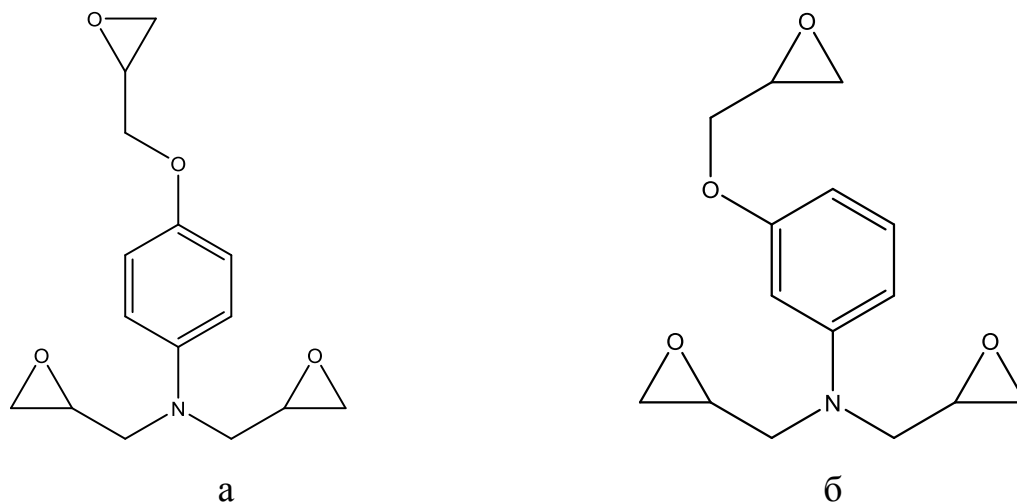


Рисунок 1 – Структурная формула триглицидиламинофенолов

а – на основе пара-аминофенола, б – на основе мета-аминофенола

Известно, что метаизомер является более реакционноспособным и обладает более высоким модулем упругости. Однако триглицидилпроизводные пара-аминофенола отличаются большей теплостойкостью отвержденного полимера и плотностью поперечных связей.

Используя N,N-диглицидил-4-глицидилоксианилин (ТГПА) и N,N-диглицидил-3-глицидилоксианилин (ТГМА) и ароматический аминный отвердитель 4,4'-диаминофенилсульфон были изготовлены эпоксидные связующие и исследованы их термомеханические и физико-механические характеристики с целью определения оптимального соотношения изомеров.

Установлено, что по мере увеличения содержания пара-изомера (N,N-диглицидил-4-глицидилоксианилина) возрастает температура стеклования композиции за счет образования более плотно сшитой пространственной сетки в ходе отверждения. В свою очередь по мере увеличения содержания мета-изомера (N,N-диглицидил-3-

глицидилоксианилина) увеличиваются прочностные свойства. За счет стерических затруднений у N,N-диглицидил-3-глицидилоксианилина образуется более линейная структура, в то время как у N,N-диглицидил-4-глицидилоксианилина разветвленная. Линейная структура отличается большей гибкостью, в следствие чего прочностные свойства связующего возрастают.

Оптимальное соотношение изомеров эпоксидных смол на основе аминифенола определяли графическим способом (рисунок 2) по пересечению зависимостей термомеханических и физико-механических свойств экспериментальных образцов ударопрочных эпоксидных связующих. Проведенные исследования показали, что наиболее оптимальным соотношением азотосодержащих эпоксидных олигомеров на основе пара- и метааминофенола для получения состава с наибольшей теплостойкостью (227 °С) и прочностью на изгиб (101 МПа) является соотношение ТГПА:ТГМА = 80:20.

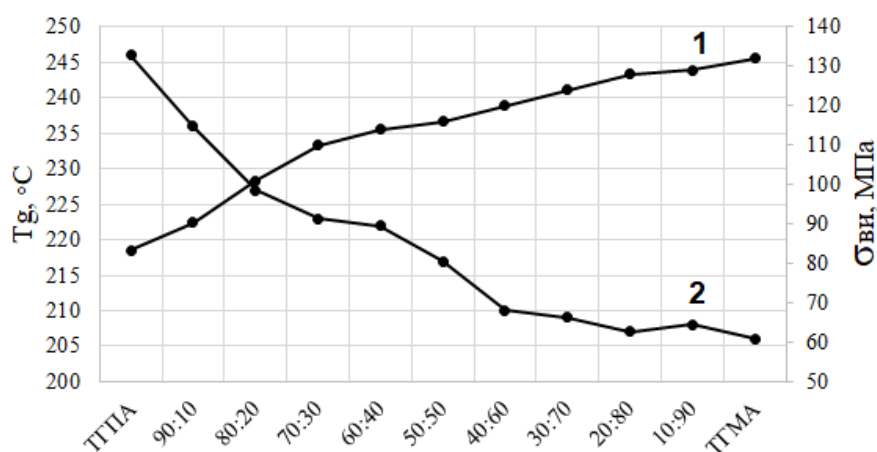


Рисунок 2 – Зависимость термомеханических и физико-механических свойств экспериментальных образцов ударопрочных эпоксидных связующих от соотношения изомеров эпоксидных смол на основе аминифенола: кривая 1 – температура стеклования, кривая 2 – предел прочности при статическом изгибе

Определение оптимальной концентрации модификаторов

Следующая задача заключалась в подборе оптимального количества модификаторов, которые характеризуют ударные свойства связующего, обеспечивающих возможность его переработки по препреговой технологии.

Использование полисульфонов вызывает большой интерес, так как отвержденные композиции, модифицированные ими, сочетают в себе не только высокие механические характеристики (стойкость к образованию трещин, прочность композитов при сдвиге при квазистатических скоростях нагружения), но и стойкость к воздействию окислителей, хорошую гидролитическую и термическую стабильность [1].

Многослойные структурированные частицы типа «ядро-оболочка» представляют собой второе поколение каучуковых модификаторов, которые эффективно упрочняют хрупкие от природы эпоксидные материалы.

Эти материалы сочетают в себе механизмы упрочнения аналогичные классическим каучуковым жидким модификаторам, например, кавитация, рост пластических пустот и последующая деформация сдвига с хорошей адгезией к полимерной матрице из-за специально подобранного материала оболочки этих частиц. Их наноразмеры снижают концентрацию напряжений модифицированного ПКМ и увеличивают площадь контакта поверхности наполнителя до оптимального объемного соотношения, а, следовательно, и межфазные взаимодействия частиц с окружающей сформированной полимерной матрицей.

Из-за особого строения оболочки и природы ядра эти сополимеры особенно эффективны в качестве модификаторов ударной вязкости в термореактивных полимерных матрицах, например, получаемых в результате отверждения эпоксидных смол, потому что звенья, полученные

из гидрофильных мономеров, хорошо совместимы с полярными матрицами, в особенности с эпоксидными материалами [5, 6].

На основе связующего с выбранным соотношением трифункциональных азотсодержащих олигомеров ТГПА:ТГМА = 80:20 были созданы экспериментальные составы ударопрочного эпоксидного связующего, модифицированные полиарилсульфоном и каучуковыми частицами «ядро-оболочка» в различном соотношении с целью определения оптимального содержания модификатора в системе. Свойства экспериментальных образцов ударопрочного эпоксидного связующего представлены в таблице 1 и на рисунках 3, 4.

Таблица 1 – Состав и свойства экспериментальных образцов ударопрочного эпоксидного связующего, полученных с использованием модификаторов

№ п/п	Содержание модификатора		Вязкость разрушения связующего G_{Ic} , кДж/м ^{2 1)}	Предел прочности при изгибе, Мпа ¹⁾	Модуль упругости, Гпа ¹⁾
1	Без модификатора	0	1,51	113,1	3,2
2	Полиарилсульфон	3	1,13	107,8	4,1
3		6	1,2	48,5	3,9
4		9	1,42	63,9	3,8
5		12	1,17	78,8	3,7
6	Каучуковые частицы «ядро-оболочка»	4	0,98	69,7	4,1
7		8	1,27	89,4	2,5
8		12	1,47	95,5	2,2

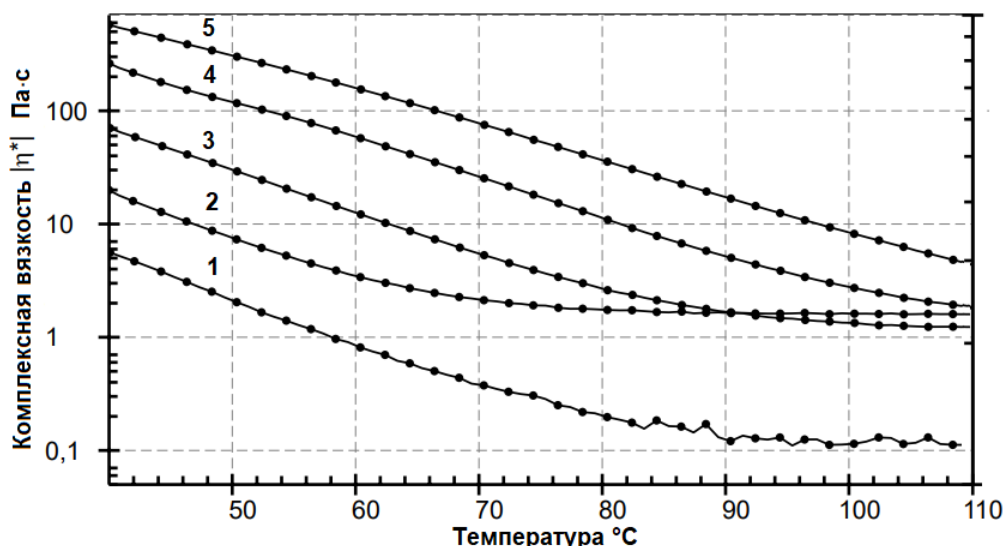


Рисунок 3 – Профили вязкости образцов ударопрочного эпоксидного связующего, модифицированных полиарилсульфоном
кривая 1 – 0 %, кривая 2 – 3 %, кривая 3 – 6 %, кривая 4 – 9 %, кривая 5 – 12 %

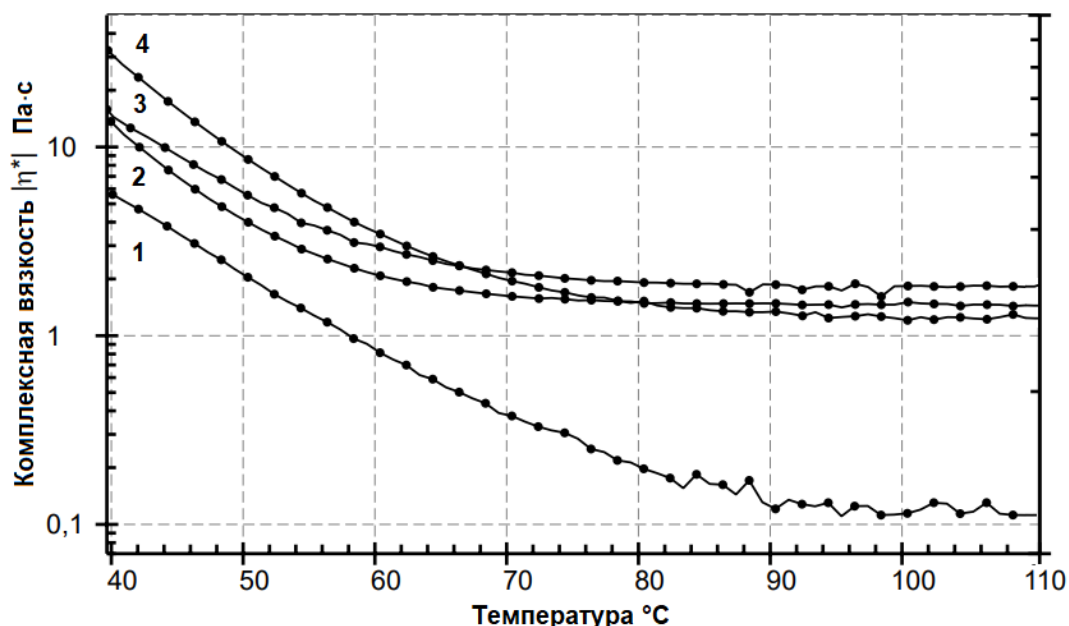


Рисунок 4 – Профили вязкости образцов ударопрочного эпоксидного связующего, модифицированных каучуковыми частицами «ядро-оболочка»
кривая 1 – 0 %, кривая 6 – 4 %, кривая 7 – 6 %, кривая 8 – 9 %

Реологические свойства связующих оказывают существенное влияние на выбор параметров формования и на организацию технологических процессов получения изделий из них. Под

реологическими свойствами понимают особенности текучести материала или его вязкость. При исследовании реологических характеристик следует учитывать, что необходимая вязкость связующего, для возможности переработки при конкретной технологии, зачастую достигается только при повышенных температурах. Поэтому изучение вязкостных характеристик следует проводить в широком интервале температур при динамическом нагревании образца связующего, моделируя реальный температурный режим его переработки в материал.

На рисунке 3 видно, что по мере увеличения содержания полиарилсульфона в составе экспериментальных образцов ударопрочного эпоксидного связующего вязкость образцов значительно возрастает, при этом разница значений вязкости образцов сохраняется в широком диапазоне температур.

По результатам испытаний прочностных свойств экспериментальных образцов ударопрочного эпоксидного связующего (композиции 2 – 5, таблица 1) видно, что по мере увеличения содержания полиарилсульфона с 3 % до 9 % в составе экспериментальных образцов ударопрочного эпоксидного связующего вязкость разрушения связующего возрастает с $G_{1c2} = 1,13 \text{ кДж/м}^2$ до $G_{1c4} = 1,42 \text{ кДж/м}^2$. При дальнейшем увеличении содержания полиарилсульфона замечено снижение вязкости разрушения до $G_{1c5} = 1,17 \text{ кДж/м}^2$, что может быть связано с выделением термопласта в отдельную фазу.

На рисунке 4 видно, что по мере увеличения содержания каучуковых частиц «ядро-частица» замечено незначительное возрастание вязкости экспериментальных образцов ударопрочного эпоксидного связующего, при этом значительное возрастание вязкости разрушения с $G_{1c2} = 0,98 \text{ кДж/м}^2$ до $G_{1c4} = 1,47 \text{ кДж/м}^2$

Таким образом, установлено, что для получения высоких прочностных характеристик оптимально использовать комбинированную

модифицирующую систему, состоящую из полиарилсульфона и каучуковых частиц «ядро-оболочка». По результатам исследования получено связующее с максимальной реализацией термомеханических ($T_{g\text{ dry}}=185\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{g\text{ wet}}=163\text{ }^{\circ}\text{C}$) и прочностных свойств ($G_{1c} = 1,51\text{ кДж/м}^2$).

На основе разработанного ударопрочного эпоксидного связующего было решено изготовить препреги. В качестве армирующих материалов на были выбраны отечественное волокно марки UMT49S-12K-EP и двунаправленная ткань саржевого плетения марки АСМ С200Т изготовленная на основе отечественного волокна UMT 42S-3K-EP. По результатам физико-механических испытаний образцов ПКМ на основе разработанного ударопрочного эпоксидного связующего (таблица 2) выявлено, что углепластики на основе одноправленном и тканном армирующем материале показывают высокие прочностные характеристики, в частности предел прочности при сжатии после удара.

Таблица 2 – Физико-механические характеристики ПКМ на основе разработанного ударопрочного эпоксидного связующего

№ п/п	Наименование показателя	Армирующий наполнитель	
		UMT49S-12K-EP	АСМ С200Т
1	Предел прочности при растяжении, МПа	2031	927
2	Модуль упругости при растяжении, ГПа	133	69
3	Предел прочности при сжатии, МПа	823	647
4	Модуль упругости при сжатии, ГПа	117	63
5	Межслоевой сдвиг, МПа	92	75
6	Предел прочности при сжатии после удара с удельной энергией удара 6,67 Дж/мм, МПа	273	286

Выводы

Таким образом, в ходе исследования выявлено оптимальное соотношение эпоксидных смол на основе изомеров аминифенола для получения эпоксидного связующего с максимальной реализацией термомеханических характеристик, определены оптимальные концентрации модификаторов для повышения ударных характеристик эпоксидного связующего, а также изготовлены препреги на основе разработанного ударопрочного эпоксидного связующего и оценены ударные характеристики ПКМ. Разработанное связующее может быть использовано для создания полимерных композиционных материалов в составе несущих конструкций (деталей авиалайнеров: кессон крыла, силовой набор оперения, механизация крыла и оперения для самолетов, лопасти винтов и обтекатели, мотогондолы двигателей и др.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А. и др. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующее на их основе. – Спб.: ЦОП Профессия, 2020. – 574 с.
2. Nash N. H., Young T. M., Mcgrail P. T. et. al. Inclusion of a thermoplastic phase to improve impact and post-impact performances of carbon fibre reinforced thermosetting composites-A review // *Materials & Design*. – 2015. – Vol.85– P. 582–597.
3. Petrie E.M. Epoxy adhesive formulations. – McGraw-Hill Professional, 2005. – 535 p.
4. Бобылев В.А. Специальные эпоксидные смолы для клеев и герметиков // *Клеи. Герметики. Технологии*. – 2005. – № 5. – С. 8–11.
5. Quan D., Ivankovic A. Effect of core-shell rubber (CSR) nanoparticles on me-chanical properties and fracture toughness of an epoxy polymer // *Polymer*. – 2015. – Vol. 66. – P. 16–28.

6. Becu L., Maazouz A., Sautereau H. et. al. Fracture behavior of epoxy polymers modified with core-shell rubber particles // Journal of Applied Polymer Science. – 1997. – Vol. 65. – № 12. – P. 2419–2431.

УДК 678.067:629.78

ТЕНДЕНЦИИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОДКРЕПЛЕННЫХ КОНСТРУКЦИЙ ИНТЕГРАЛЬНОГО ТИПА ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н.В. Берсекова¹; О.Г. Лайкова¹; А.В. Денисов¹

¹ООО «Специальное Конструкторско-Технологическое Бюро «Пластик»
(ООО «СКТБ «Пластик») г. Сызрань, Россия

¹LLC “Special Desing and Technological Bureau “Plastic”
(LLC “SKTB “Plastic”), Syzran, Russia
opriokr-prg@sktb-plastik.ru

Аннотация

Рассматриваются примеры применения технологического комплекса для изготовления силовых и размеростабильных конструкций интегрального типа из полимерных композиционных материалов. Отмечена технология изготовления, при которой совмещается термокомпрессионный метод с автоклавным формованием.

Ключевые слова:

полимерные композиционные материалы, размеростабильные и силовые конструкции интегрального типа, автоклавное формование, термокомпрессионный метод.

TRENDS IN THE APPLICATION OF INTEGRAL REINFORCED STRUCTURES MADE OF POLUMER COMPOSITE MATERIALS

N.V. Bersekova¹; O.G. Laikova¹, PhD; A.V. Denisov¹

Abstract. This paper examines the application parameters of a technological complex for the fabrication of integral, load-bearing, and dimensionally stable structures made of polymer composite materials. A manufacturing technology combining thermocompression with autoclave molding is highlighted.

Keywords:

polymer composite materials, dimensionally stable and integral-type power structures, autoclave molding, thermocompression method.

Введение

При проектировании и производстве несущих конструкций космического назначения, связанных с оптическими радиотехническими устройствами, помимо традиционных требований необходимой прочности и жесткости при минимуме массы добавляются требования размерной стабильности, которые в настоящее время практически недостижимы при применении традиционных материалов (металлов) [1].

Углепластики по ряду характеристик превосходят металлы и часто являются наиболее приемлемыми для создания несущих космических конструкций с требуемыми критериями размерной стабильности, прочности, минимальной массы [2].

Эффективность современных и перспективных космических аппаратов (КА) в значительной мере определяется степенью использования в их конструкциях высокопрочных высокомодульных и волокнистых композиционных материалов (КМ), высокий уровень конструкционных свойств которых позволяет проектировать и изготавливать КА с высокими эксплуатационными техническими характеристиками. Практика внедрения КМ в производство космических аппаратов, показала, что вопросы их применения для тех или иных деталей и узлов, должны решаться комплексно, на основе конструкционных решений при проектировании, расчетных данных о прочности в условиях эксплуатации и технологии переработки исходных полуфабрикатов [3].

Применение КМ в размеростабильных конструкциях неизбежно ставит задачу синтеза или конструирования самого материала, его качественного и количественного состава, схем армирования для обеспечения необходимых значений коэффициентов линейного температурного расширения при определенном уровне прочностных и жесткостных характеристик [4, 5].

Стремительное развитие полимерных композиционных материалов (ПКМ), обусловленное их свойствами и особенностями поведения, сделало их неотъемлемой частью космической техники [6]. В настоящее время наблюдается тенденция сдвига процентного соотношения в составе космических конструкций используемых металлических и полимерных композиционных материалов в сторону увеличения последних. Это связано с возможностью адаптации композитов, их лучшими удельными жесткостными и прочностными характеристиками, термоупругой устойчивостью по сравнению с традиционными материалами [7]. ПКМ обладают способностью проектирования параметров, которые необходимы для решения конкретной узкой задачи, что делает их практически универсальными и позволяет широко использовать в космической технике.

Принципы создания размеростабильных несущих конструкций

Проектирование конструкций из КМ основывается на традиционном подходе, другими словами, учитывается опыт создания металлических изделий с известными силовыми схемами. Поиск принципиально новых конструктивно-технологических решений при создании типовых элементов конструкции является основной задачей на этапе широкого внедрения композиционных материалов в силовые и размеростабильные конструкции [8].

В настоящее время разработано большое количество методов изготовления деталей из полимерных композиционных материалов, основными из которых являются следующие [9]:

- контактное формование;
- формование с эластичной диафрагмой;
- формование давлением;
- прессование в формах и др.

Основные технологические процессы формообразования изделий из ПКМ и рекомендуемые используемые компоненты для них, приведены в таблице 1 [10].

Таблица 1

Основные технологические процессы формообразования изделий из ПКМ и рекомендуемые компоненты для них

Технологический процесс	Рекомендуемые компоненты	
	Тип армирующего наполнителя	Тип полимера (связующего)
Контактное формование: - ручная выкладка - напыление - автоматизированная выкладка	Короткие волокна, ленты, ткани Маты Ленты	Полиэфирные Эпоксидные Фенольные Фурановые Термопластичные
Формование с эластичной диафрагмой: - вакуумное - вакуумно-автоклавное - вакуумно-пресс-камерное	Ткани, маты, ленты	Эпоксидные Полиэфирные Полиамидные Фенольные
Формообразование давлением: - пропитка под давлением	Ткани, маты, ленты, короткие волокна	Полиэфирные Эпоксидные Фенольные Фурановые Полиамидные
Прессование в формах: - прямое - литьевое - термокомпрессионное	Ткани, маты, ленты Короткие волокна Ткани, маты, ленты	Полиэфирные Эпоксидные Фенольные Силиконовые Термопластичные

Применение перечисленных выше методов зависит от множества факторов, таких как: форма и габариты изделий; возможности производства; количество производимых изделий; требования, которые предъявляются к изделиям (прочность, точность и т.д.).

Процесс проектирования размеростабильных конструкций по сравнению с традиционным проектированием композитных конструкций имеет некоторые отличительные особенности:

- ключевые элементы проектирования – это определение параметров структуры материала, т.е. схемы армирования (углов укладки монослоев) и организации многослойного пакета, что позволяет обеспечить минимальные деформации в условиях эксплуатации;

- расчетно-экспериментальные исследования влияния отклонений физико-механических характеристик материала на функциональные свойства конструкций;

- расчетно-экспериментальные исследования влияния эксплуатационных факторов на характеристики армированного пакета композиционного материала;

- определение допустимых полей отклонений конструктивных и технологических параметров при производстве конструкции [11].

Многоступенчатость традиционной технологии изготовления конструкций из КМ приводит к накоплению технологических дефектов, что влечет за собой значительный разброс прочностных и термомеханических свойств, усложнение расчетов в ходе проектирования, снижение коэффициентов запаса прочности. Традиционный метод создания конструкций из КМ не всегда в полной мере отвечает требованиям по обеспечению размерной стабильности, прочности и жесткости конструкций, а применение механических соединений снижает эффективность использования КМ [12].

С целью увеличения ресурса, обеспечения стабильности геометрических параметров и повышения прочностных характеристик размеростабильных конструкций в ООО «СКТБ «Пластик» активно используется проектирование и производство конструкций интегрального типа.

Основные преимущества таких конструкций:

- уменьшение массы за счет снижения количества механических соединений;

- снижение себестоимости благодаря исключению таких производственных операций, как подгонка, сверление, сборка;
- сокращение технологического цикла, т.к. детали, которые входят в конструкцию, формируются одновременно, уменьшая сборочные работы до минимума.

За основу разработки технологических способов изготовления интегральных конструкций взят принцип совмещенного по времени формования всех элементов изделия. Особенностью изготовления размеростабильных несущих конструкций интегрального типа из КМ является применение термокомпрессионного метода в комбинации с автоклавным формованием. Принцип такой комбинации заключается в том, что формование пакета композита и формирование элементов конструкции осуществляется избыточным давлением в автоклаве и упругой деформацией терморасширяющихся оправок, которые помещены во внутренних и внешних полостях изделия.

Следует отметить, что разработка и изготовление конструкций интегрального типа неразрывно связаны с разработкой, проектированием и изготовлением технологической оснастки. Качество и стоимость изготовленных деталей из КМ непосредственно зависят от материалов и конструкции технологической оснастки, с использованием которой они изготовлены. Для упрощения конструкции технологической оснастки и сокращения цикла подготовки опытного производства ее разработка проводится в рамках максимальной унификации типовых узлов, например узлов стыка продольных и поперечных ребер жесткости [8].

Единый технологический комплекс, адаптированный к опытному производству размеростабильных интегральных конструкций, составляют:

- технологический процесс изготовления изделия;
- разрабатываемый комплект формирующих оправок из силиконовой резины;

- специальные матрицы и приспособления для изготовления силиконовых оправок.

Необходимо отметить, что при изготовлении конструкций интегрального типа возможно проведение предварительного частичного отверждения некоторых элементов конструкции или ее частей.

Возможность проведения двухстадийного формования конструкции доказывает изготовленное центральное зеркало космического радиотелескопа «Спектр-Р» (рис. 1).

При изготовлении центрального зеркала космического радиотелескопа «Спектр-Р» ребра жесткости приформовывались на предварительно отформованную отражающую поверхность. Были проведены испытания на отрыв подкрепляющих ребер, которые доказали принципиальную возможность метода двустадийного формования.

Вертикальные стенки силового набора при двустадийном формовании формируются за счет термического расширения оправок и вкладышей из силиконовой резины. При изготовлении такой оснастки очень важно воспроизвести контур внешней полости изделия, который даст возможность сборки неотвержденной конструкции, и создать необходимое давление формования при нагреве оправок до температуры отверждения связующего композиционного материала. Гарантированную пропрессовку пакета обеспечивает правильный подбор геометрических размеров оправок и достижение необходимого коэффициента термического расширения в силиконовых оправках и вкладышах.



Рис. 1 – Фрагмент размеростабильной углепластиковой интегральной конструкции центрального зеркала диаметром 2,6 м радиотелескопа «Спектр-Р»

Отрабатывая технологию изготовления размеростабильных конструкций, необходимо проверять не только геометрические параметры конструкции и параметры технологического процесса, которые включают в себя содержание и последовательность операций, геометрические и физико-механические параметры, но и термоупругие характеристики получаемого композита в различных элементах. Объемное содержание связующего в композите и схемы армирования, являются основными параметрами материала, получаемого в процессе формования конструкции, которые влияют на термоупругие константы КМ.

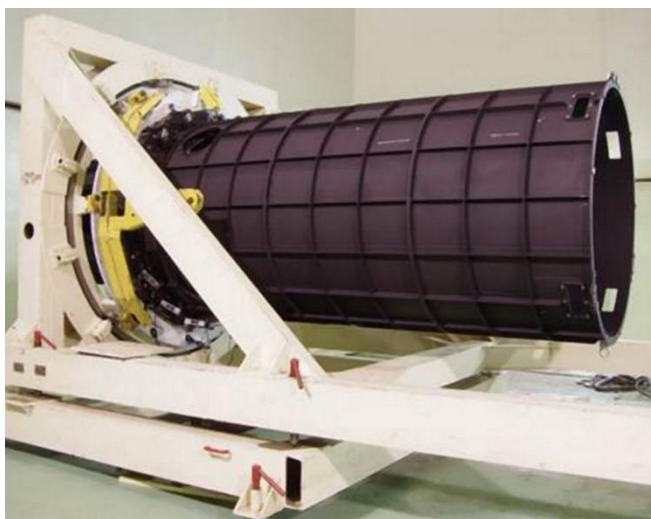
Примеры производства размеростабильных несущих конструкций из полимерных композиционных материалов

ООО «СКТБ «Пластик» проведена большая работа, благодаря которой разработан технологический комплекс, включающий оборудование для изготовления размеростабильных конструкций,

специальную термокомпрессионную оснастку в виде профилированных оправок и вкладышей из силиконовой резины, ограничительных и фиксирующих элементов, а также оборудование для изготовления оправок и оснастки.

С использованием технологического комплекса на предприятии изготавливается большая номенклатура размеростабильных изделий различного назначения. Некоторые из изделий интегрального типа, изготовленные с использованием автоклавной технологии в комбинации с термокомпрессионным формованием, показаны на рисунке 2.

Предприятие имеет опыт проектирования и изготовления интегральных размеростабильных конструкций из КМ по безавтоклавной технологии – с применением монотехнологии термокомпрессионного формования. Примеры изделий, изготовленных по термокомпрессионной технологии, показаны на рисунке 3.



а)

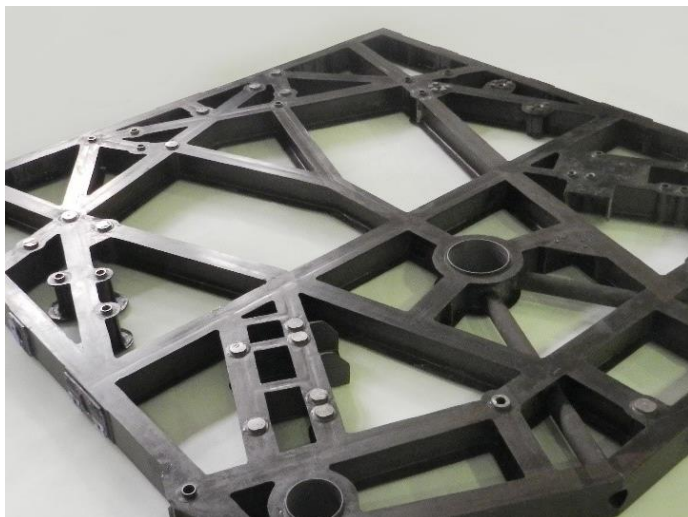


б)



в)

Рис. 2 – Конструкции интегрального типа, изготовленные комбинированным методом формования: а – размеростабильная несущая конструкция объектива оптико-электронного комплекса КА; б – зеркало многолучевой антенны, в – кронштейн фокального узла оптико-электронного комплекса



а)



б)

Рис. 3 – Конструкции интегрального типа, изготовленные с применением технологии термокомпрессионного формования: а – силовая рама размеростабильной несущей платформы оптико-электронного комплекса КА; б – основание для установки и обеспечения фиксированного положения зеркальной системы скаттерометра

Выводы

Современный подход к изготовлению размеростабильных несущих конструкций из композиционных материалов интегрального типа позволяет получать высокую размерную точность, массовую эффективность и стабильность размеров изделий при минимальных затратах в процессе изготовления.

Технологический комплекс, разработанный ООО «СКТБ «Пластик», относится к ресурсосберегающим, имеет гибкую структуру, что делает его перспективным при выборе технологий производства изделий из композиционных материалов.

Опыт изготовления размеростабильных несущих конструкций из композиционных материалов интегрального типа показывает, что принцип совмещенного по времени формования всех элементов конструкции, в основу которого входит применение термокомпрессионного метода в комбинации с автоклавным формованием, является универсальным для

изготовления композитных изделий различного назначения, в том числе применительно к изделиям ракетно-космической техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Молодцов Г.А., Биткин В.Е., Симонов В.Ф., Урмансов Ф.Ф. Формостабильные и интеллектуальные конструкции из композиционных материалов // М.: Машиностроение, 2000. – 352 с.

2. Лайкова О.Г., Берсекова Н.В., Денисова М.А. Особенности создания размеростабильных несущих конструкций на примере платформы фокального узла оптико-электронного комплекса космического аппарата / IV Международная молодежная конференция «Новые материалы, подходы и технологии проектирования, производства и эксплуатации ракетно-космической техники (Москва, 20 ноября 2020г): сб. докладов / под общ. ред. проф. А.Л. Галиновского. – М.: Издательский дом «Спектр», 2020. – 306 с.

3. Биткина Е.В., Денисов А.В., Биткин В.Е. Конструктивно – технологические методы создания размеростабильных космических композитных конструкций интегрального типа // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. Механика и машиностроение. 2012. Т. 14, №4(2). С. 555 – 560.

4. Макаров А.Л., Потапов А.М., Коваленко В.А., Кондратьев А.В. Анализ напряженно-деформированного состояния корпуса из углепластика сканера высокой разрешающей способности для космического аппарата / Авиационно-космическая техника и технология. 2013. №5(102). С. 32 – 39.

5. Биткин В.Е., Жидкова О.Г., Денисов А.В., Бородавин А.В., Митюшкина Д.В. Проектирование размеростабильной несущей конструкции корпуса оптико-электронного модуля из углепластика для космического аппарата / Известия Самарского научного центра

Российской академии наук. Авиационная и ракетно-космическая техника. 2016. Т. 18, №4(3). С. 571 – 577.

6. Гладков С.О. Физика композитов: учебник для вузов / 2-е изд. – М.: Изд-во Юрайт, 2023. – 332 с.

7. Семенуха О.В., Воронина С.Ю Перспективные полимерные материалы для мембранных рефлекторов / Актуальные проблемы авиации и космонавтики: сборник материалов VI Международной научно-практической конференции, посвященной Дню космонавтики / под общ. ред. Ю.Ю. Логинова. 2020. – С. 354 – 355.

8. Биткин В.Е., Денисов А.В., Жидкова О.Г., Биткина О.В. Технологический комплекс для изготовления силовых и высокоточных размеростабильных элементов конструкций и высокоточных размеростабильных элементов конструкций интегрального типа из волокнистых композиционных материалов / Конструкции из композиционных материалов №1. 2014.

9. Полимерные композиционные материалы : учебное пособие. Часть 2 / сост. Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2020. – 130 с.

10. Батаев А.А., Батаев В.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение : учебное пособие для вузов // М.: Логос, 2006. – 398 с.

11. Богданова А.А., Кравченко Ю.С. Анализ проектирования размеростабильных интегральных конструкции из полимерных композиционных материалов / Крупногабаритные трансформируемые конструкции космических аппаратов. Решетневские чтения. 2015. С. 74 – 76.

12. Биткин В.Е., Денисов А.В., Денисова М.А., Жидкова О.Г., Назаров Е.В., Рогальская О.И., Мелентьев А.В., Мизинова И.А. Апробирование технологического комплекса изготовления силовых и

высокоточных размеростабильных элементов конструкций интегрального типа из волокнистых композиционных материалов / Известия Самарского научного центра Российской академии наук. Т. 16, № 1(5). 2014. С. 1320 – 1327.

УДК 546.26, 539.412.1, 537.311.3, 677.014.88, 677-486

ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ ДЛЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

М.А. Хасков, А.Р. Караева, В.З. Мордкович

НИИЦ «Курчатовский институт», Курчатовский комплекс технологических исследований сверхтвёрдых и новых углеродных материалов

Троицк, Москва, Россия

E-mail: khaskov@tisnum.ru, karaeva@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

***Аннотация.** В работе рассматривается получение волокон на основе углеродных нанотрубок (УНТ) методами мокрого формования с использованием поливинилового спирта (ПВС) и формования из аэрозоля волокнистого депозита, полученной методом каталитического газового осаждения с «плавающим» катализатором, с последующими механической и физико-химической воздействиями в обрабатывающих растворах. Показано, что для получения композиционных волокон на основе ПВС и УНТ ключевыми факторами являются условия мокрого формования, термомеханической и химической постобработки. В случае получения волокон из аэрозоля УНТ ключевым фактором является степень механической скрутки и физико-химические свойства обрабатывающего раствора. Полученные волокна могут быть использованы в качестве наполнителей конструкционных и функциональных полимерных композиционных материалов.*

***Ключевые слова:** длинномерные углеродные нанотрубки, волокна, полимерные композиционные материалы.*

FIBERS BASED ON CARBON NANOTUBES AS PERSPECTIVE FILLERS FOR STRUCTURAL AND FUNCTIONAL POLYMER MATRIX COMPOSITES

M.A. Khaskov, A.R. Karaeva, V.Z. Mordkovich

Troitsk, Moscow, Russia

E-mail: khaskov@tisnum.ru, karaeva@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

***Abstract.** The production of carbon nanotube (CNT)-based fibers using wet spinning methods with polyvinyl alcohol (PVA) and spinning from an aerosol of a fibrous deposit obtained by catalytic gas deposition with a floating catalyst, followed by mechanical and physicochemical treatment in processing*

solutions, are regarded. It was shown that the wet spinning conditions, thermomechanical and chemical post-processing are key factors in producing composite fibers based on PVA and CNTs. When producing fibers from an aerosol of CNT, the degree of mechanical twist and the physicochemical properties of the processing solution are the key factors. The fibers obtained can be used as fillers for structural and functional polymer matrix composites.

Keywords: long carbon nanotubes, fibers, polymer matrix composites

Реферат

Показано, что прочность на разрыв и удельная электропроводность композиционного волокна на основе углеродных нанотрубок (УНТ) и поливинилового спирта (ПВС) можно варьировать, изменяя условия мокрого формования, такие как фильерная вытяжка, времена микрофазового разделения и синерезиса, а также с использованием методов высокотемпературной зонной вытяжки и вытяжки с пластификатором, при этом удаётся получать волокна с прочностью на разрыв, превышающей 1.6 ГПа. Электропроводность композиционного волокна на основе УНТ и ПВС можно повышать либо предварительной обработкой углеродного наполнителя в спиртовом растворе йода, либо химической постобработкой элиминирующим агентом, например, концентрированной серной кислотой.

При получении волокон из аэрозоля УНТ, синтезированного методом каталитического газового осаждения с «плавающим» катализатором, с последующими механической и физико-химической воздействиями в обрабатывающих растворах, важным фактором для получения высокой электропроводности и прочности волокна является степень скручивания, поверхностное натяжение, вязкость, число капиллярности и ионная сила обрабатывающего раствора. Последующая обработка спиртовым раствором йода позволяет получать волокна на основе УНТ с электропроводностью, превышающей 300000 См/м.

Введение

Интенсивное развитие технологий требует от исследователей и материаловедов разработки материалов со всё более высокими физико-механическими, физико-химическими, тепло- и электрофизическими свойствами. Углеродные нанотрубки (УНТ) могут характеризоваться прочностью на разрыв, удельной электропроводностью и теплопроводностью, превышающей 100 ГПа, 100 МСм/м и 3500 Вт/(м*К), соответственно, коэффициент их поглощения в диапазоне электромагнитных волн от 200 нм до 200 мкм практически равен единице и др., что делает УНТ перспективным компонентом материалов нового поколения [1]. Например, одномерные материалы на основе УНТ могут использоваться в авиакосмической и автомобильной промышленности, медицине, строительстве, очистке сточных вод, изделиях двойного назначения и др. В этой связи создание макроматериала на основе УНТ, например, композиционных волокон и волокон со свойствами близкими к свойствам индивидуальных бездефектных УНТ, является крайне важной и актуальной задачами.

В качестве композиционных волокон на основе УНТ могут выступать волокна с полимерной матрицей, которые могут быть использованы в качестве основного и вспомогательных компонентов технического текстиля различных областей применения. Биоразлагаемая, биосовместимая, нетоксичная и водорастворимая матрица композиционных волокон на основе поливинилового спирта (ПВС), которая характеризуется к тому же хорошими механическими, оптическими и плёнообразующими свойствами, привлекает в последнее время всё большее внимание исследователей вследствие возможности её применения как в конструкционных, так и в функциональных композиционных материалах [2]. Существуют несколько подходов получения композиционных волокон на основе УНТ и ПВС, включающее

в себя мокрое и сухое формования, а также электроформование, однако непрерывные волокна с высокой степенью наполнения УНТ и возможностью термомеханической постобработки для повышения физико-механических и электрофизических свойств могут быть получены с использованием формования из раствора (мокрого формования) [2].

Волокна на основе УНТ как основного компонента, физико-механические свойства которых близки к свойствам индивидуальных бездефектных УНТ, могут не только использоваться в конструкции высокоэффективных линий электропередач, но и применяться для безракетной доставки грузов в околоземное космическое пространство с помощью орбитального космического лифта – идеи, предложенной русским учёным К.Э.Циолковским ещё в 1895 году. Для формирования волокон из УНТ как основного компонента используют методы формования из суспензий жидких кристаллов, различных растворителей, сухого формования из ориентированного массива УНТ («леса УНТ»), однако волокна с наибольшими физико-механическими и электрофизическими свойствами, производство которых может быть относительно легко масштабировано, синтезируют из аэрозоля УНТ, полученного методом химического каталитического осаждения с «плавающим» катализатором, с последующей постобработке в обрабатывающих растворах.

Целями данной работы были формулировка аспектов получения композиционных волокон на основе УНТ и ПВС с варьируемыми физико-механическими свойствами, а также изучение влияния степени механического воздействия и физико-химических параметров обрабатывающего раствора на свойства волокон на основе УНТ как основного компонента, полученных из аэрозоля УНТ, синтезированного методом химического каталитического осаждения с «плавающим» катализатором.

Материалы и методы

Синтез длинномерных УНТ проводили при температуре 1150°C в вертикальном кварцевом трубчатом реакторе в динамической атмосфере водорода методом химического каталитического осаждения реакционной смеси на основе этилового спирта, ферроцена и тиофена, которые выступали в качестве прекурсора углерода, катализатора синтеза и активатора роста УНТ, соответственно. В процессе синтеза в реакторе образовывался «чулок» на основе УНТ, который наматывался на бобину с получением войлока. Далее войлок использовался для изготовления композиционных волокон или с применением специального устройства разматывался с получением волокнистого депозита, который и использовался в качестве прекурсора волокон на основе УНТ как основного компонента.

Для получения композиционных волокон прядильный раствор на основе дистиллированной воды, УНТ и ПВС готовили посредством ультразвукового диспергирования с добавлением поверхностно-активного вещества (ПАВ), в качестве которого использовали додецилсульфат натрия. Полученный прядильный раствор фильтровали, дегазировали при атмосферной давлении и заполняли им рабочий шприц. Прядильный раствор с помощью шприцевого насоса через систему трубок и фильеру из нержавеющей стали подавали в осадительную ванну, наполненную ацетоном. Получаемое в осадительной ванне гель-волокно наматывали на катушку, находящуюся на воздухе. Высокотемпературную зонную вытяжку и вытяжку с пластификатором проводили при температурах $185 \pm 1^\circ\text{C}$.

Для получения волокон на основе УНТ как основного компонента, волокнистый депозит определенной длины, полученных из войлока УНТ, закреплялся между растягивающими элементами с возможностью вращения и помещался в обрабатывающий раствор. После физико-

химических и механических воздействий в обрабатывающем растворе волокно тщательно промывалось водой, сушилось и помещалось в водно-спиртовой раствора йода и йодида калия для увеличения электропроводности [1].

В качестве компонентов обрабатывающих растворов использовали дистиллированную воду, ацетон, изопропиловый спирт, глицерин и N-метил-2-пирролидон. В качестве ПАВ в обрабатывающем растворе использовали додецилсульфат натрия. В качестве вспомогательного реагента использовали безводный хлорид железа (III).

Мягкое окисление войлока и волокнистого депозита на основе УНТ проводили в горизонтальном трубчатом кварцевом реакторе при температуре 400°C в среде синтетического воздуха, насыщенного парами воды при 80°C, в течение 6 часов.

Условный диаметр получаемых волокон определяли с помощью исследовательского стереомикроскопа Nikon SMZ25 при 252-кратном увеличении. Физико-механические свойства получаемых волокон определяли с помощью электромеханической испытательной машины Instron 5982 на образце с рабочей длиной 30 мм. Перед измерением прочности на разрыв толщину волокна измеряли по всей длине образца и для расчетов использовали наименьший условный диаметр. Растровую электронную микроскопию проводили на приборе JSM-7600 (JEOL), оснащенном энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) – INCA Energy на основе безазотной системы энергодисперсионного микроанализа, включающей детектор (X-Max, Oxford instruments). Удельную электропроводность измеряли четырехзондовым методом с использованием источника постоянного тока Keithley 6220, пикоамперметра Keithley 6485 и нановольтметра Keithley 2182 А. Измерения проводились на образце волокна длиной около 30 мм, на который серебряной пастой наносились два контакта для создания

электрического тока внутри образца и между ними два контакта для измерения возникающего электрического напряжения. Для расчета удельной электрической проводимости использовали наименьший условный диаметр образца между контактами для измерения потенциала. ИК-спектроскопию проводили на ИК-Фурье спектрометре Thermo Nicolet Nexus 670 FT-IR esp Model 470/670/870 в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Результаты

Характеристики прядильного раствора являются ключевыми для получения волокон с необходимым набором физико-химических свойств после всех стадий постобработки. Было показано, что при предварительном мягком окислении УНТ при 400°C синтетическим воздухом, насыщенным парами воды, удаётся получить более гомогенные прядильные растворы, что может быть обусловлено функционализацией УНТ кислородсодержащими группами и их более лёгким совмещением с водой и матрицей ПВС, содержащей на каждое звено мономера гидроксильную группу. Также отмечено повышение прочностных свойств волокон на основе ПВС и УНТ после мягкого окисления, что, как выдвинуто предположение, обусловлено дополнительными ковалентными связями между УНТ и матрицей полимера.

Показано, что такие параметры мокрого формования как фильерная вытяжка (отношение скоростей приёма гель-волокна и подачи прядильного раствора), время нахождения прегель-волокна в осадительной ванне (времена микрофазового разделения и синерезиса) влияют на значения электропроводности и прочности на разрыв формируемого гель-волокна. Установлено, что существенно повысить прочность гель-волокна можно при вытягивании волокна при температурах, близких к температуре плавления термопластичной матрицы, т.е. при так называемой высокотемпературной зонной вытяжке (ВЗВ) с получением ВЗВ-волокна

(Таблица 1). Предположено, что в процессе ВЗВ-стадии происходит рекристаллизация доменов ПВС и дополнительная ориентация УНТ вдоль волокна, увеличивающее его прочность. Эффект ориентации можно наблюдать из микрофотографий РЭМ продуктов пиролиза композиционного волокна на основе УНТ и ПВС (Рисунок 1).

При насыщении пластификатором (водой) ВЗВ-волокна с дополнительной стадии ВЗВ, т.е. после вытяжки с пластификатором удаётся получать волокна (ВП-волокна) на основе УНТ и ПВС с прочностью, превышающей 1.6 ГПа (Таблица 1).

Таблица 1

Физико-механические свойства гель-волокна до и после постобработки

Волокно	DR ⁴	d ⁵ , мкм	σ_{pp} ⁶ , МПа	F _{pp} ⁷ , Н	ϵ_{pp} ⁸ , %
Гель	11,7	133	13±2	0,18	н/д
Гель ₄₈ ¹	-	90	43±7	0,30	75
ВЗВ	5,0	43	425±20	0,63	13
ВЗВ+H ₂ O ²	-	53	149±10	0,33	54
ВП	1,4	23	1600±80	0,67	10
ВП+H ₂ O ³	-	27	990±50	0,56	38

¹Гель-волокно после сушки при комнатной температуре в течение 2 дней, ²ВЗВ-волокно после выдержки в воде в течение 2 ч, ³ВП-волокно после выдержки в воде в течение 2 ч, ⁴Отношение скоростей подачи прекурсора (прядельного раствора, гель-волокна или ВЗВ-волокна) и приёма продукта (гель-волокна, ВЗВ-волокна или ВП-волокна), ⁵Средний диаметр волокна, ⁶Прочность на разрыв по ГОСТ 11262-2017, ⁷Растягивающая нагрузка, при которой образец разрушился по ГОСТ 11262-2017, ⁸Относительное удлинение при разрыве по ГОСТ 11262-2017

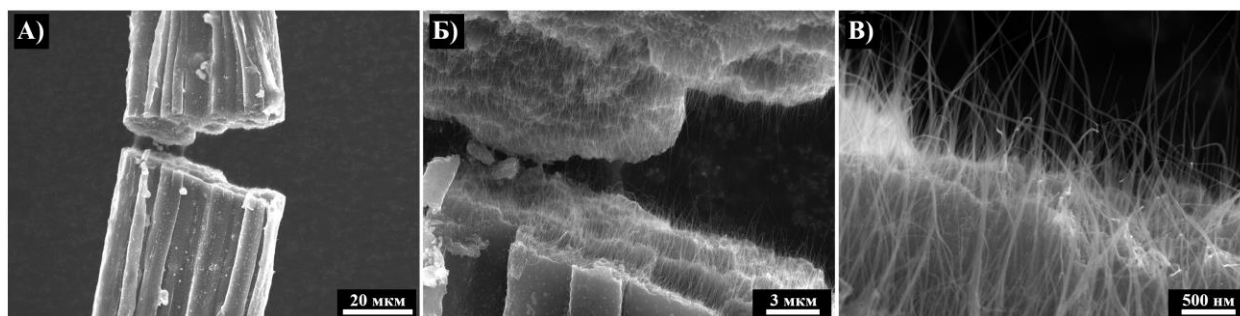


Рис.1. РЭМ-микрофотографии слома ВЗВ-волокна на основе 16,1 мас.% УНТ в ПВС после пиролиза при 900°C при различном увеличении

Установлено, что удельное электросопротивление композиционных волокон с 16,1 мас.% до 33,8 мас.% УНТ при изменении относительной

влажности от 0 до 100% обратимо изменяется в два раза, что может быть использовано, например, в датчиках влажности.

Показано, что обработка ВЗВ-волокон в концентрированной серной кислоте приводит к поверхностной дегидратации молекул ПВС в композиционном волокне, что подтверждается данными ИК-спектроскопии (Рисунок 2), и способствует увеличению удельной электропроводности на более чем два порядка раз в зависимости от содержания полимера в волокне (Таблица 2).

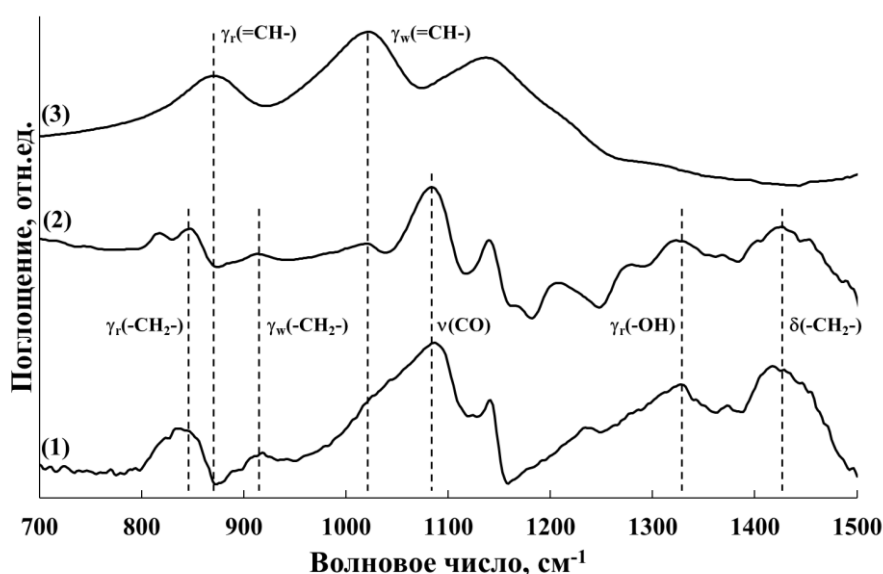


Рис.2. ИК-спектры исходного ПВС (1), ВЗВ-волокна (2) и ВЗВ-волокна после обработки $H_2SO_{4(конц)}$ (3)

Таблица 2

Результаты электрофизических испытаний ВЗВ-волокон после их обработки концентрированной серной кислотой

УНТ ¹ , мас.%	$R_{ВЗВ}$ ² , Ом/см	$R_{H_2SO_4}$ ³ , Ом/см	$\chi_{H_2SO_4}$ ⁴ , См/м	\downarrow_R ⁵ , %	\uparrow_χ ⁶ , %
16,1	62000±6000	388±40	5868±900	15979	2266
25,8	2415±250	88±9	13716±1400	2744	720
33,8	1385±140	65±7	20395±2000	2131	520
40,0	119±12	10±1	33486±3500	1190	537

¹Массовое содержание нанотрубок в композиционном волокне, ²Линейное электросопротивление ВЗВ-волокна, ³Линейное электросопротивление ВЗВ-волокна после его обработки в $H_2SO_{4(конц)}$, ⁴Удельная электропроводность ВЗВ-волокна после его обработки в $H_2SO_{4(конц)}$, ⁵Уменьшение линейного электросопротивления ВЗВ-волокна после его обработки в $H_2SO_{4(конц)}$, ⁶Увеличение удельной электропроводности ВЗВ-волокна после его обработки в $H_2SO_{4(конц)}$

Отмечено, что обработка ВЗВ-волокон концентрированной серной кислотой приводит к их частичному разбуханию и увеличению диаметра волокон, поэтому понижение линейного электросопротивления (Ом/см) после обработки ВЗВ-волокон в $H_2SO_{4(конц)}$ в несколько раз больше, чем возрастание удельной электропроводности (См/м) (Таблица 2).

Таким образом, в работе показаны возможные направления физико-химической инженерии создания мокрым формованием композиционных волокон на основе УНТ и ПВС с варьируемыми значениями прочности на разрыв и электропроводности.

Скручивание волокнистого депозита на основе УНТ вдоль продольной оси может приводить к увеличению Ван-дер-Ваальсовых сил между индивидуальными нанотрубками и увеличению коэффициента Пуассона волокна, что приводит к увеличению их прочности. В этой связи были исследованы различная степень скручивания волокон в глицерине при $120^\circ C$. Оптические микрофотографии полученных образцов представлены на Рисунке 3.

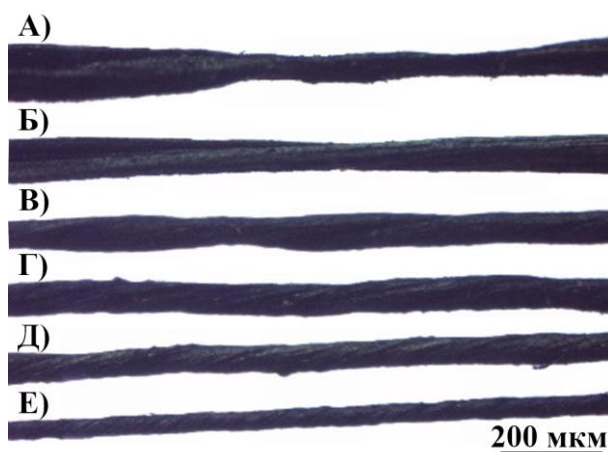


Рис.3. Оптические микрофотографии волокон, скрученных в глицерине при $120^\circ C$ со степенью скручивания, $об \cdot см^{-1}$: а) 0, б) 4, в) 8, г) 12, д) 16, е) 20

Как видно из Рисунка 3 скручивания волокнистого депозита приводит к уменьшению анизотропии поперечного сечения волокна и уменьшению его условного диаметра, однако прочность на разрыв при

этом имеет максимум при степени скручивания порядка 8-12 оборотов на сантиметр (Рисунок 4). Наблюдаемое явление, возможно, связано с тем, что при слишком большой степени скручивания в волокне рвутся индивидуальные углеродные нанотрубки, понижая суммарную прочность.

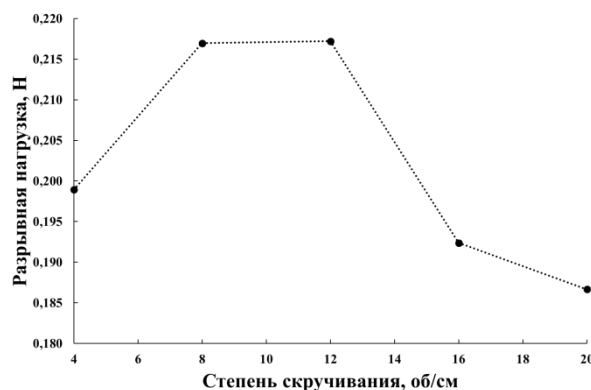


Рис.4. Зависимость разрывной нагрузки волокон, скрученных в глицерине при 120°C с различной степенью скручивания

В работе [3] найдено, что для скрутки волокон из ориентированного массива УНТ необходимым условием получения волокон с высокими прочностными и электропроводящими свойствами является высокий электрический дипольный момент обрабатывающего раствора, в котором происходит процесс скручивания. В таблице 3 приведены данные по скручиванию волокон полученного из волокнистого депозита, синтезированного из аэрозоля УНТ, синтезированного методом каталитического осаждения с «плавающим» катализатором.

Таблица 3

Физико-механические характеристики волокнистого депозита на основе УНТ, скрученного в различных растворителях с последующей обработкой в водно-спиртовом растворе йода

Среда	η^2 , Па·с	ЭДМ^3 , $\times 10^{30}$ Кл·м	γ^4 , мН·м ⁻¹	ρ_{12}^5 , См·м ⁻¹	σ_{12}^6 , МПа
Воздух	~0.002	0	-	103044±10000	46±4
Вода	0.08	6.14	72.8	136351±14000	40±2
Ацетон	0.03	9.47	23.7	115928±12000	60±2
Изопропиловый спирт	0.18	5.54	21.8	130945±13000	52±2
Глицерин ¹	0.72	0.93	53.0	149949±15000	38±3
N-метил-2-пирролидон	0.17	13.64	41.0	119120±12000	66±2

1 – при 120°C, 2 - динамическая вязкость, 3 – электрический дипольный момент, 4 - поверхностное натяжение, 5 – удельная электропроводность, 6 - прочность на разрыв

Как видно из результатов Таблицы 3, высокий дипольный момент растворителя не является главным фактором повышения электропроводности образцов, полученных из войлока УНТ – высокие значения электропроводности получаются при использовании растворителей с высокой вязкостью и низким поверхностным натяжением, т.е. с высоким числом капиллярности, которое пропорционально вязкости и обратно пропорционально поверхностному натяжению [4]. Данная гипотеза была проверена на модельных водных растворах с различными значениями вязкости и поверхностного натяжения. Было показано, что электропроводность волокна повышается с увеличением вязкости и понижением поверхностного натяжения, т.е. с возрастанием числа капиллярности обрабатываемого раствора.

Дальнейшее увеличение электропроводности может быть достигнуто удалением остаточного железного катализатора из волокнистого депозита, в том числе и методом предварительно мягкого окисления [5], что хорошо видно из данных Таблицы 4.

Таблица 4

Физико-механические характеристики скручивания волокнистого депозита на основе УНТ в растворах 5М соляной кислоты различной вязкости до и после его мягкого окисления

Среда	η^3 , Па·с	γ^4 , мН·м ⁻¹	[Fe] ⁵ , мас. %	\varnothing^6 , мкм	ρ_{12}^7 , См·м ⁻¹	σ^8 , МПа
Воздух	~0.002	-	16±1	65±1	103044±10000	46±4
HCl _(p-p) + ПАВ ¹	0.11	24.5	15±1	60±1	193312±20000	68±3
MO ² + HCl _(p-p) + ПАВ ¹			8±1	51±1	258782±26000	59±4
HCl _(p-p) + ПАВ ¹ + FeCl ₃	0.50	<24.4	н/д	57±1	205844±21000	85±4
MO ² + HCl _(p-p) + ПАВ ¹ + FeCl ₃			н/д	44±1	313167±32000	88±6

1 – концентрация ПАВ выше ККМ, 2 – волокнистый депозит после мягкого окисления [33], 3 – динамическая вязкость [36,43], 4 – поверхностное натяжение [39,44], 5 – массовое содержание железа, определенное с использованием энергодисперсионного анализа, 6 – диаметр волокна, 7 – удельная электропроводность, 8 – прочность на разрыв

Необходимо отметить, что мягкое окисление приводит к уплотнению волокон на основе УНТ и удалению остаточного свободного объёма из структуры волокна (Рисунок 5).

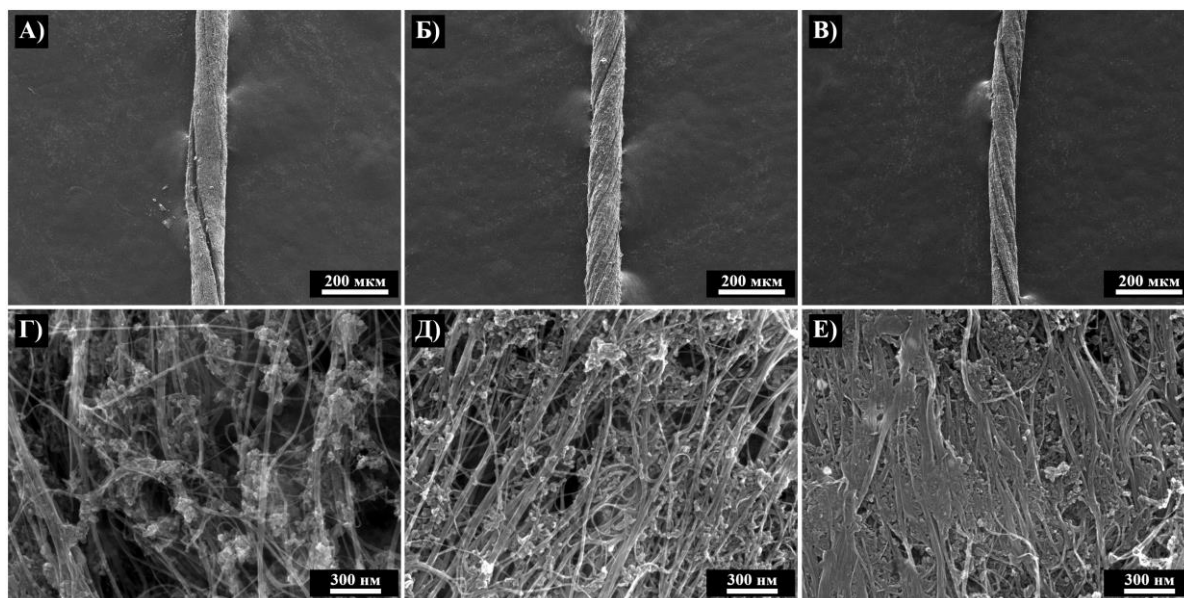


Рис.5. Микрофотографии РЭМ волокон на основе УНТ, скрученных на воздухе (А,Г), в растворе соляной кислоты с ПАВ (Б,Д) и в HCl_(p-p) с ПАВ после мягкого окисления исходного волокнистого депозита (В,Е)

Выводы

В работе разработаны основные аспекты физико-химической инженерии получения композиционных волокон на основе УНТ и ПВС с контролируемыми прочностью и электропроводностью. Показано, что важными параметрами при получении композиционного волокна являются условия мокрого формования, такие как фильерная вытяжка, время микрофазового разделения и синерезиса, и условия постобработки, такие как высокотемпературная зонная вытяжка, вытяжка с пластификатором и химическая обработка дегидратирующим агентом.

При получении волокон на основе УНТ как основного компонента из волокнистого депозита, полученного на основе аэрозоля УНТ, синтезированного методом каталитического разложения с «плавающим» катализатором, методом скручивания в обрабатывающем растворе, важными параметрами для получения волокон с высокими электропроводностью и прочностью на разрыв является степень скручивания, капиллярное число обрабатывающего раствора и его ионная сила.

Полученные волокна могут быть использованы в качестве наполнителей конструкционных и функциональных полимерных композиционных материалов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность за оказание подготовительных работ для проведения экспериментов следующим коллегам: Наумовой В.А., Казеннову Н.В., Урванову С.А., Батовой Н.И., Приходько Д.Д., Иллич-Свитычу И.П., Евдокимову И.А., Дроздовой Т.Е.

Работа выполнена

Часть работы выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвёрдых материалов» НИЦ «Курчатовский институт».

ЛИТЕРАТУРА

1. М.А.Хасков, А.Р.Караева, Н.В.Казеннов, Э.Б.Митберг, В.З.Мордкович. Получение и модификация непрерывных волокон на основе длинномерных углеродных нанотрубок // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2025. Т.11. С.111-120.
2. М.А.Хасков, А.Р.Караева, В.З.Мордкович. Аспекты физико-химической инженерии получения мокрым формованием волокон на основе углеродных нанотрубок и поливинилового спирта // Химические волокна. 2025. Т.5. С.
3. Li S., Zhang X., Zhao J., Meng F., Xu G., Yong Z., Jia J., Zhang Z., Li Q. Enhancement of carbon nanotube fibres using different solvents and polymers // Compos. Sci. Technol. 2012. V. 72. N 12. P. 1402-1407.
4. Natarajan B., Colby R., Ryan D. J., Jacobs P. W. Infiltration of direct-spun carbon nanotube articles // Compos. Sci. Technol. 2022. V. 221. 109360.
5. Mordkovich V. Z., Khaskov M. A. Naumova V. A., De V. V., Kulnitskiy B. A., Karaeva A. R. The Importance of Water for Purification of Longer Carbon Nanotubes for Nanocomposite Applications // J. Compos. Sci. 2023. V. 7. P. 79.

УДК 539.43
УДК 539.421

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОБЪЕДИНЕННОЙ МОДЕЛИ УСТАЛОСТНОГО РОСТА РАССЛОЕНИЙ

Н.В. Турбин, Н.О. Кононов, С.С. Ковтунов

Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет)

Москва, Россия

e-mail: turbinnv@mai.ru

Аннотация: *Описывается процедура получения параметров объединенной модели усталостного роста расслоений. Обсуждается влияние различных ограничений на значения получаемых параметров. Дается сравнение результатов аппроксимации экспериментальных данных по объединенной модели усталостного роста расслоений и по распространенной полуэмпирической зависимости.*

Ключевые слова: *межслоевая трещиностойкость, скорость роста межслоевой трещины усталости, слоистый полимерный композиционный материал, живучесть композитных конструкций*

DETERMINATION OF THE PARAMETERS FOR THE INTEGRATED FATIGUE DELAMINATION GROWTH MODEL

N.V. Turbin, N.O. Kononov, S.S. Kovtunov

Moscow, Russia

e-mail: turbinnv@mai.ru

Abstract: *The procedure for obtaining the parameters of an integrated model for fatigue crack growth is described. The influence of various constraints on the resulting parameter values is discussed. A comparison of the results from approximating experimental data using the combined model for fatigue crack growth and using a widely used semi-empirical equation is provided.*

Keywords: *interlaminar crack resistance, delamination fatigue crack growth rate, laminated polymer composite material, damage tolerance of composite structures.*

Реферат: Обеспечение эксплуатационной живучести ответственных конструкций является одной из важнейших задач разработки современных

образцов авиационной техники. Ввиду потенциала использования объединенной модели усталостного роста расслоений для методик расчета живучести конструкций из ПКМ, в настоящем докладе описывается процедура получения параметров объединенной модели усталостного роста расслоений. Применение процедуры описывается на примере получения параметров модели из испытаний однонаправленного углепластика авиационного назначения. Параметры уравнения скорости роста расслоения по объединенной модели рассчитывались методом нелинейной регрессии в нескольких вариантах: без ограничений на значения параметров, с физическими ограничениями и для частного случая. Дается сравнение результатов аппроксимации экспериментальных данных по объединенной модели усталостного роста расслоений и по распространенной полуэмпирической зависимости.

Введение

Обеспечение эксплуатационной живучести ответственных конструкций является одной из важнейших задач разработки современных образцов авиационной техники [1-4]. В то время как для металлических конструкций состоялись расчетные методы оценки живучести конструкций, для конструкций из полимерных композиционных материалов (ПКМ), вопрос расчета эксплуатационной живучести все еще является открытым. В этой связи продолжают разрабатываться соответствующие инженерные подходы [5-7].

Расчет живучести конструкции напрямую связан с анализом развития дефектов. Характерным для ПКМ типом развивающегося дефекта является расслоение. Для описания процесса возникновения и развития расслоения под действием циклов эксплуатационного нагружения используются математические модели [9-13]. Наиболее употребляемыми на практике являются зависимости типа $G-N$ (скорость высвобождения упругой

энергии деформации (СВУД) цикла нагрузки G – количество циклов нагрузки до возникновения роста расслоения N) и $\frac{da}{dn} = f(G)$ (скорость роста расслоения в зависимости от СВУД цикла нагрузки, где n - циклы нагрузки). Известным обобщением зависимости типа $\frac{da}{dn} = f(G)$ является объединенная теоретическая модель усталостного роста расслоений Болотина В.В. [12] Преимуществом подхода Болотина В.В. перед используемыми полуэмпирическими зависимостями является возможность теоретического вывода физически объяснимых расчетных уравнений, уточненных на основе наблюдения индивидуальных аспектов возникновения и роста расслоений в экспериментах для конкретного материала. Также модель Болотина В.В. охватывает как накопление микротрещин на фронте расслоения, так и наблюдаемый рост макрорасслоения.

Ввиду потенциала использования модели Болотина В.В. для разрабатываемых методик расчета живучести конструкций из ПКМ [13], в настоящем докладе описывается процедура получения параметров объединенной модели усталостного роста расслоений. Обсуждается влияние различных ограничений на значения получаемых параметров. Дается сравнение результатов аппроксимации экспериментальных данных по объединенной модели усталостного роста расслоений и по распространенной полуэмпирической зависимости.

Испытания

Были проведены испытания по стандарту ASTM D 6115/ГОСТ Р 56793-2015 на образцах из однонаправленного углепластика, предназначенного для использования в силовых авиационных конструкциях. Образцы имели длину и ширину, равные 125 мм и 20 мм, соответственно. Средняя толщина образцов составила приблизительно 4,3 мм. Укладка образцов состояла из 32 слоев с ориентацией 0° ,

соответственно стандарту испытаний ASTM D 6115/ГОСТ Р 56793-2015. Средняя длина начального дефекта (заложенного расслоения в виде фторопластовой пленки) равнялась 4,3 мм. Образцы были изготовлены методом автоклавного формования.

Предварительно были проведены испытания на получение статической вязкости разрушения по первой моде по стандарту ASTM D 5528 / ГОСТ Р 56815-2015.

В ходе усталостных испытаний образцы циклически нагружались перемещениями траверсы с постоянным коэффициентом асимметрии циклов нагрузки равным $R=0.1$. Величина начальной циклической нагрузки варьировалась путем контроля перемещений захватов испытательной машины и соответствовала различным долям от полученного значения статической трещиностойкости по первой моде G_{Ic} .

Объединенная модель скорости роста расслоения

Для описания модели роста повреждения при циклической нагрузке используются материалы, изложенные в работе В.В.Болотина [12]. Модель является объединенной, так как одновременно учитывает фазу невидимого роста при континуальном накоплении повреждения на фронте трещины и фазу видимого роста, когда накопленные повреждения переходят в состояние геометрически выраженной трещины. Основное предположение теории роста трещин, введенной В.В.Болотиным, заключается в том, что трещины растут в моменты, когда циклическая нагрузка достигает своих максимальных значений.

При использовании размаха СБУД ΔG в выражении для скорости роста расслоения важно учитывать, что в соответствии с принципом подобия [10, 11] корректное выражение для размаха СБУД имеет вид

$$\Delta G = \left(\sqrt{G_{\max}} - \sqrt{G_{\min}} \right)^2. \quad (1)$$

Принцип подобия, использованный для вывода уравнения (1), заключается в том, что скорость роста трещины для двух разных образцов будет одинакова, если будут равны соответствующие движущие силы роста расслоений.

Таким образом, для расслоения, рост которого описывается одним геометрическим параметром, а именно длиной расслоения a , используется уточненное уравнение для скорости роста расслоения $\frac{da}{dn}$ (в расчетах на рост расслоений при циклических нагрузках, количество циклов нагрузки n весьма велико, поэтому полагают, что переменная n изменяется монотонно):

$$\frac{da}{dn} = \frac{\rho}{\beta^m} \frac{[g_{\Delta}]^m}{[1 - g_{\max}]^{1/\alpha}}, \quad a(0) = a_0, \quad (2)$$

$$\text{где } g_{\max} = \frac{G_{\max}}{G_{lc}}, \quad g_{\Delta} = \frac{(\sqrt{G_{\max}} - \sqrt{G_{\min}})^2}{G_{lc}}$$

Вариант уравнения для учета наличия пороговой СВУД G_{th} :

$$\frac{da}{dn} = \begin{cases} \frac{\rho}{\beta^m} \frac{[g_{\Delta th}]^m}{[1 - g_{\max}]^{1/\alpha}}, & \sqrt{G_{\max}} - \sqrt{G_{\min}} > \sqrt{G_{th}}, \\ 0, & \sqrt{G_{\max}} - \sqrt{G_{\min}} \leq \sqrt{G_{th}}, \end{cases} \quad a(0) = a_0, \quad (3)$$

$$\text{где } g_{\Delta th} = \frac{(\sqrt{G_{\max}} - \sqrt{G_{\min}} - \sqrt{G_{th}})^2}{G_{lc}}.$$

где G_{\max} , G_{\min} - максимальное и минимальное значения СВУД цикла; ρ - характерный размер зоны интенсивного накопления повреждения, n - число циклов нагружения, a_0 - начальная длина расслоения, m, α - параметры уравнения скорости роста расслоения, получаемые в результате обработки результатов эксперимента; G_{lc} - статическая трещиностойкость

по первой моде, β - параметр, связывающий обобщенные силы сопротивления росту расслоения в зоне интенсивного процесса накопления повреждения на фронте трещины Γ_ψ и в неповрежденном материале:

$$\beta = \frac{\Gamma_\psi}{G_{Ic}}, \beta \in (0,1) \quad (4).$$

Часть параметров объединенной модели имеют физические ограничения на допустимые значения. В частности, параметр a связан с понижением трещиностойкости материала по мере накопления микроповреждений ψ от наработки циклов нагрузки:

$$G_{Ic} = G_{Ic}^0 (1 - \psi^a) \quad (5)$$

где G_{Ic}^0 - значение межслоевой трещиностойкости материала до приложения циклической нагрузки, а ψ - поврежденность материала. Ввиду того, что по мере наработки поврежденность должна увеличиваться, то $a > 1$.

Другим физическим ограничением является положительное значение характерного размера зоны интенсивного накопления повреждения: $\rho > 0$. Верхним ограничением для параметра ρ является его малость по отношению к размеру наблюдаемого размера расслоения в эксперименте.

При замене $\frac{\rho}{\beta^m}$ на C в уравнении (2) и (3) количество подбираемых параметров по результатам испытаний сокращается до 3. Если принять, что трещиностойкость материала на макро- и микро- уровнях совпадают, то есть $\Gamma_\psi = G_{Ic} \Rightarrow \beta = 1$ в уравнении (4), то численно значение характерного размера зоны интенсивного накопления повреждения совпадает с подбираемым параметром C : $r = C$

Метод получения параметров уравнения скорости роста расслоения

Исходными данными для получения параметров уравнения скорости роста расслоения являются записанные силы, перемещения захватов и длины расслоений, соответствующие циклам нагрузки из испытаний на циклический рост расслоений по стандарту ASTM D 6115/ГОСТ Р 56793-2015. В случае использования уравнения скорости роста учитывающего пороговую трещиностойкость G_{th} данную величину возможно получить с помощью специальной обработки результатов испытаний по стандарту ASTM D 6115/ГОСТ Р 56793-2015 например по методике [8].

В качестве примера полуэмпирической зависимости скорости роста расслоения выбирается следующее уравнение:

$$\frac{da}{dn} = C_1 \frac{G_{\max}^{m_1}}{G_{Ic}^{m_1}} \quad (4)$$

Аппроксимация результатов испытаний с помощью уравнения (4) в рамках данного исследования сравнивается с результатами аппроксимации по уравнению (2) в форме:

$$\frac{da}{dn} = C_2 \frac{[g_{\Delta}]^{m_2}}{[1 - g_{\max}]^{1/\alpha}} \quad (5)$$

В результате обработки исходных данных для каждого образца получают таблицы значений $\frac{da}{dn} - \frac{G_{\max}}{G_{Ic}}$ для использования в полуэмпирических зависимостях типа (4). Для уравнения типа (3) используют таблицы значений $\frac{da}{dn} - g_{\Delta} - g_{\max}$.

Результаты аппроксимаций удобно сравнивать на одной плоскости

$\frac{da}{dn} - g_{\max}$, поэтому уравнение (5) с учетом равенства $G_{\min} = RG_{\max}$ и

известного значения коэффициента асимметрии нагрузки цикла R из эксперимента приводится к двумерному виду:

$$\frac{da}{dn} = C_2 \frac{\left[g_{\max} (1 - \sqrt{R})^2 \right]^{m_2}}{\left[1 - g_{\max} \right]^{1/\alpha}} \quad (6)$$

Параметры модели уравнения скорости роста рассчитываются методом нелинейной регрессии. Для оценки качества полученных аппроксимацией уравнений с полученными параметрами используется метрика коэффициента детерминации R^2 и ковариационная матрица подобранных параметров. Из ковариационной матрицы рассчитывается число обусловленности m , говорящее о чувствительности результатов аппроксимации к изменению входных параметров.

Результаты и обсуждение

В результате испытаний на статическую сопротивляемость расслоению по первой моде получено среднее значение параметра $G_{Ic} = 200$ Дж/мм²

На рисунке 1 представлены обработанные результаты испытаний образцов в полулогарифмических координатах $\log\left(\frac{da}{dn}\right) - G_{\max}/G_{Ic}$.

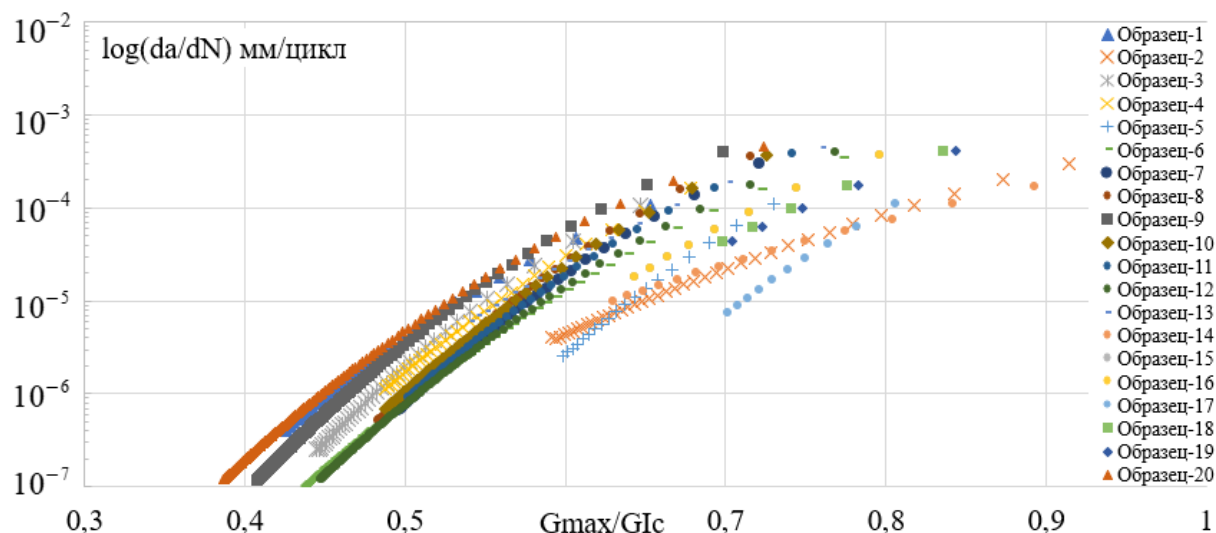


Рис.1 Кинетическая диаграмма скорости роста межслоевой трещины усталости

образцов по данным эксперимента на плоскости $\log\left(\frac{da}{dn}\right) - \frac{G_{\max}}{G_{Ic}}$. Различными символами и цветами обозначены результаты с разных образцов.

Из полученной кинетической диаграммы скорости роста межслоевой трещины усталости (СРМТУ) на рисунке 1 видно, что полученные значения скоростей роста лежат в области, близкой к порогу роста расслоения. По характеру расположения точек на рисунке 1 видно, что с увеличением G_{\max}/G_{Ic} темп увеличения скорости роста расслоения снижается. Также замечен схожий наклон кривых скорости роста в диапазоне значений G_{\max}/G_{Ic} от 0,4 до 0,6, что говорит о постоянном для данных образцов материала показателе степени m_1 уравнения скорости роста (4).

Параметры уравнения скорости роста расслоения по объединенной модели (4),(6) рассчитывались методом нелинейной регрессии в нескольких вариантах. В первом варианте, параметры подбирались без ограничений на значения. Во втором, расчет параметров производился с

учетом физических ограничений, изложенных выше в описании объединенной модели усталостного роста расслоения. В третьем варианте, параметру a уравнений (4) и (6) было заранее задано значение $a = 2$. При $a = 2$, уравнения (4) и (6) становятся аналогичными по форме известным уравнениям Хартмана-Шихве [11].

Результаты аппроксимации по уравнению (6) в описанных вариантах показаны на рисунке 2.

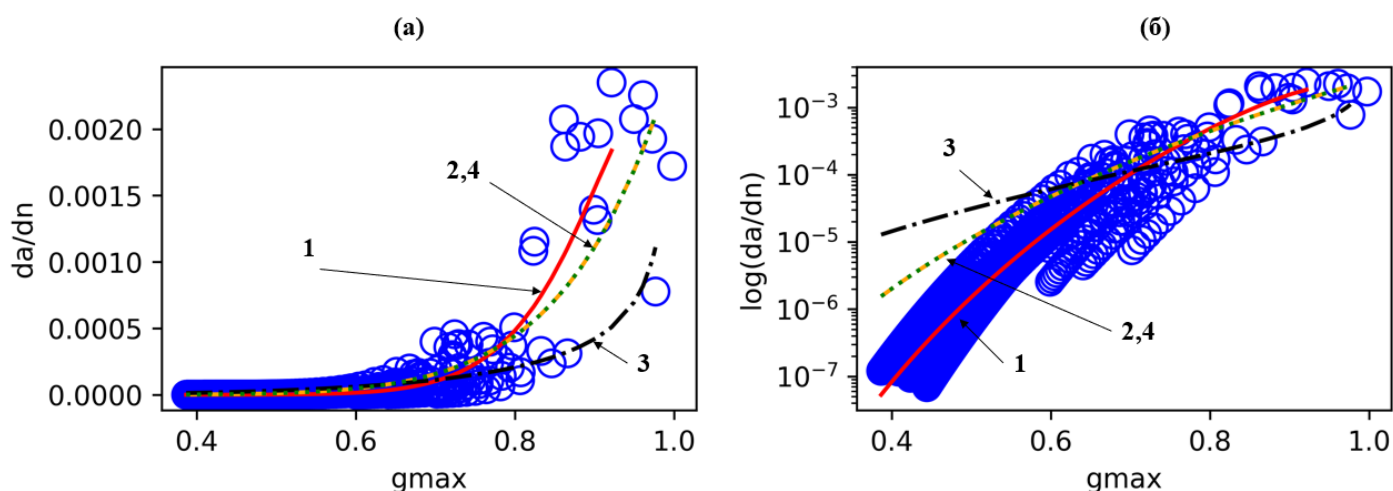


Рис.2 Кинетические диаграммы скорости роста скорости роста межслоевой трещины усталости образцов в обычных (а) и полулогарифмических координатах (б). Цифрами обозначены аппроксимации по : 1 – уравнению объединенной модели без ограничений на параметры, 2 - уравнению объединенной модели с физическими ограничениями на параметры, 3 - уравнению объединенной модели с $a = 2$, 4 – уравнению полуэмпирической зависимости (4).

Из кинетических диаграмм СРМТУ на рисунке 2 следует, что во все варианты аппроксимации достоверны на участке средних значений относительных СВУД цикла нагрузки $g_{\max} = [0.6, 0.8]$. Область малых значений g_{\max} достоверно аппроксимируется только в варианте, где ограничения на значения параметров уравнения СРМТУ отсутствуют. Следует отметить, что в данной области, аппроксимация по уравнению (6) достоверна при отсутствии учета пороговой СВУД G_{th} в уравнении (6).

В таблице 1 приведены показатели качества аппроксимации экспериментальных данных выбранными вариантами зависимостей и соответствующие значения параметра m_1, m_2 уравнений (4) и (5)

Таблица 1. Показатели качества аппроксимации экспериментальных данных выбранными вариантами зависимостей и соответствующие значения параметра m_1, m_2 уравнений (4), (6) и (5).

Вариант зависимости/ Показатель	Показатель степени m_1, m_2 уравнений (6) и (5)	Коэффициент детерминации R^2	Число обусловленности m
Уравнение (6) без ограничений на значения параметров	13.5	0.8199	4.5×10^9
Уравнение (6) с ограничениями на значения параметров	7,79	0.751	6×10^3
Уравнение (6) с $a = 2$	3,05	0.4045	1.04×10^7
Уравнение (5)	7,787	0.751	1.4×10^7

Как следует из анализа таблицы 1, наилучшим вариантом является аппроксимация экспериментальных данных уравнением (6) с учетом физических ограничений на параметры модели. В данном варианте качество аппроксимации, определяемое коэффициентом детерминации R^2 , практически одинаково с аппроксимацией по взятой полуэмпирической зависимости (5). При этом, число обусловленности m у аппроксимации по

объединенной модели на несколько порядков ниже, что говорит о лучшей устойчивости предсказаний модели. Аппроксимация уравнением (6) без ограничений на значения параметров наилучшая с точки зрения точности, но имеет самое высокое число обусловленности m и показатель степени m_2 . Известно, что высокое значение показателя m_2 в уравнениях СРМТУ в принципе делает его применение в задачах расчета на прочность непрактичным [11]. Вариант аппроксимации экспериментальных данных по уравнению (6) с фиксированным значением $a = 2$ имеет наименьшую точность, а следовательно не рекомендуется для использования в расчетах на прочность и живучесть элементов конструкции из ПКМ.

Заключение

Проведен расчет параметров объединенной модели усталостного роста расслоения. В присутствии необходимых ограничений на физичность параметров модели (положительное значение параметра a , отвечающего за снижение трещиностойкости материала по мере наработки), точность аппроксимации экспериментальных выше среднего, а число обусловленности мало. Следовательно, данная аппроксимация имеет потенциал практического использования. Если задать фиксированное значение $a = 2$, то уравнение СРМТУ становится двухпараметрическим, что дало уменьшение показателя степени m_2 , но при этом значительное уменьшение точности R^2 по сравнению с трехпараметрической моделью.

Аппроксимация экспериментальных данных по полуэмпирической двухпараметрической модели, задаваемой уравнением $\frac{da}{dn} = C_1 \frac{K_{Ic} G_{max}^{m_1}}{G_{Ic}^{m_2}}$ имеет равную с аппроксимацией по объединенной модели точность по показателю R^2 , но при этом, высокое число обусловленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pogosyan M.A., Nazarov E.V., Bolshikh A.A., Korolskii V.V., Turbin N.V., Shramko K.K. Aircraft composite structures integrated approach: A review // Journal of Physics: Conference Series - 2021.– DOI 10.1088/1742-6596/1925/1/012005.
2. Ушаков А. Е. Общая постановка и схема решения задачи обеспечения безопасности авиаконструкций из ПКМ с учетом их повреждаемости //Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2012. – Т. 14. – №. 4-2. – С. 339-347.
3. Фейгенбаум Ю. М. и др. Обеспечение прочности композитных авиационных конструкций с учетом случайных эксплуатационных ударных воздействий. – 2018. – 505 с.
4. Pascoe J. A. Slow-growth damage tolerance for fatigue after impact in FRP composites: Why current research won't get us there //Procedia Structural Integrity. – 2020. – Т. 28. – С. 726-733.
5. Turbin N., Shelkov K. Analysis Method for Post-Impact Damage Development in Carbon Fiber Reinforced Laminate under Repeated Loading //Journal of Composites Science. – 2023. – Т. 7. – №. 5. – С. 201.
6. Butler R. et al. Compressive fatigue limit of impact damaged composite laminates //Composites Part A: applied science and manufacturing. – 2007. – Т. 38. – №. 4. – С. 1211-1215.
7. Katerelos D. G., Paipetis A., Kostopoulos V. A simple model for the prediction of the fatigue delamination growth of impacted composite panels //Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures. – 2004. – Т. 27. – №. 10. – С. 911-922.
8. Яковлев Н.О., Ландик Д.Н., Лашов О.А., Крылов В.Д. Методические аспекты определения статической и усталостной трещиностойкости слоистых композитов при нагружении по моде I //IX Всероссийская

- конференция по испытаниям и исследованиям свойств материалов" ТестМат". – 2017. – С. 14-14.
9. Pascoe J. A., Alderliesten R. C., Benedictus R. Methods for the prediction of fatigue delamination growth in composites and adhesive bonds—a critical review //Engineering Fracture Mechanics. – 2013. – Т. 112. – С. 72-96.
 10. Rans C., Alderliesten R., Benedictus R. Misinterpreting the results: How similitude can improve our understanding of fatigue delamination growth //Composites Science and Technology. – 2011. – Т. 71. – №. 2. – С. 230-238.
 11. Jones R. et al. Application of the Hartman–Schijve equation to represent Mode I and Mode II fatigue delamination growth in composites //Composite Structures. – 2012. – Т. 94. – №. 4. – С. 1343-1351.
 12. Болотин В.В. Дефекты типа расслоений в конструкциях из композитных материалов // Механика композитных материалов. 1984. № 2. С. 239-255.
 13. Турбин Н.В., Кононов Н.О. Комплексный анализ роста ударных повреждений в композитном элементе конструкции при циклическом сжатии // Вестник Московского авиационного института. 2025. Т. 32. № 2. С. 108-117. URL: <https://vestnikmai.ru/publications.php?ID=184996>.

УДК 621.763

ОСОБЕННОСТИ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ ВЫКЛАДКИ – НАМОТКИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПРЕПРЕГОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА

Г.С. Соколов, А.Р. Гареев

АО «НИИГрафит» имени С.Е. Вяткина

Москва, Россия

E-mail: gleb.sock@yandex.ru, argareev@rosatom.ru

Аннотация. Подобраны технологические параметры процесса автоматизированной выкладки - намотки (АВН) для изготовления армирующего слоя полимерных армированных труб (ПАТ) из термопластичных препрегов с полисульфоном (ПСФ) в качестве матрицы. Изготовлены образцы для определения предела прочности при растяжении (кольцевые и плоские) и элемент трубы.

Ключевые слова: автоматизированная выкладка - намотка, термопластичные препрег, полисульфон, полимерные армированные трубы.

FEATURES OF AUTOMATED FIBER WINDING-PLACEMENT OF THERMOPLASTIC PREPREGS BASED ON POLYSULFONE

G.S. Sokolov, A.R. Gareev

Moscow, Russia

E-mail: gleb.sock@yandex.ru, argareev@rosatom.ru

Abstract. The technological parameters of the automated fiber placement (AFP) process for the manufacture of a reinforcing layer of polymer reinforced pipes (PRP) made of thermoplastic prepregs with polysulfone (PSU) as a matrix have been selected. Samples for determining the tensile strength (ring and flat) were made.

Keywords: automated fiber placement, thermoplastic prepreg, polysulfone, polymer reinforced pipes.

Реферат

Предмет исследования: термопластичные препреги на основе стеклянных (СВ) и углеродных волокон (УВ) в качестве армирующего наполнителя и полисульфона в качестве матрицы.

Цель исследования: получение значений линейной скорости выкладки лент препрега на основе полисульфона и выходной мощности лазера для достижения максимального значения предела прочности при растяжении.

Методы исследования: анализ, эксперимент.

Область применения: изготовление армирующего слоя полимерных армированных труб для транспортировки нефтепродуктов, корпусных панелей, оболочек, эксплуатируемых в температурах выше значений для эпоксидных и фенольных связующих.

Результаты исследования:

1. Изготовлены ленты препрегов шириной 10 мм на основе СВ и УВ с контролируемой объёмной долей связующего $f_{\text{СВ}} = 0,55$;

2. Установлены наиболее эффективные технологические параметры для каждого из препрегов с учётом реализации максимальной прочности при растяжении: для УВ+ПСФ линейная скорость $v_{\text{вык}} = 122,5$ мм/с, выходная мощность лазера $w_{\text{вых}} = 120$ Вт; для СВ+ПСФ линейная скорость $v_{\text{вык}} = 122,5$ мм/с, выходная мощность лазера $w_{\text{вых}} = 128$ Вт.

3. Полученные значения напряжения образцов СВ+ПСФ составили $\sigma_k^+ = 955$ МПа и $\sigma_n^+ = 690$ МПа для кольцевых и плоских образцов соответственно;

4. Полученные значения напряжения образцов УВ+ПСФ составили $\sigma_k^+ = 1372$ МПа и $\sigma_n^+ = 1010$ МПа для кольцевых и плоских образцов соответственно.

Введение

На сегодняшний день, производство современных материалов сопряжено не только с улучшением физико-механических или иных свойств ответственных конструкций, но и с повышением технологичности при производстве композитных изделий. Одним из способов решения подобных проблем является внедрение технологии автоматизированной выкладки - намотки (АВН) термопластичных препрегов с их последующим спеканием с помощью лазерного излучения.

Данный способ не только является высокоточным, увеличивая коэффициент использования материала, но и уменьшает продолжительность формования по сравнению с существующими способами изготовления изделий из термопластичных композиционных материалов (термопрессование, штамповка) [1,2].

Для изготовления формуемых деталей используют ленты препрегов, имеющие в составе высокотемпературные конструкционные термопласты, обладающие высокой жёсткостью, химической стойкостью, низкой горючестью. Перспективным направлением стало внедрение препрегов на основе полисульфона (ПСФ).

Основные преимущества препрегов на основе полисульфона

Термопластичные препреги на основе ПСФ имеют широкое применение в авиастроении, автомобилестроении и электронике. В авиации они способствуют снижению массы изделий до 22%, повышению термостойкости и коррозионной устойчивости. Технологии обработки композитов постоянно совершенствуются, внедряются новые способы пропитки и оптимизации структуры препрегов, направленные на улучшение характеристик конечных изделий [3-5].

Таким образом, применение ПСФ в качестве матрицы для термопластичных препрегов обеспечивает высокие тепло-, химическую стойкость, механические свойства и технологическую эффективность

производства. Возможность переработки и повторное использование материала дополняют список преимуществ этого материала и определяют его одним из ведущих в современной индустрии композиционных материалов.

Материалы и методы

Для данного исследования были изготовлены два типа термопластичных препрегов: с использованием СВ марки РВМПН10-1200-14 ввиду его высокой химической стойкости, радиопрозрачных свойств, а также сравнительно низкой стоимости. Второй тип имеет в составе УВ марки UMT49S-12K с повышенной прочностью на растяжение, а также низкой удельной массой.

В качестве связующего выступает полисульфон марки ПСК-1, т.к. обладает высокой автоадгезией к данным армирующим наполнителям и не требует дополнительного переаппретирования [6], что сокращает время изготовления материала.

Изготовление препрегов осуществлялось на базе лабораторной линии по производству ленточных препрегов по следующему алгоритму:

- исходное волокно из шпулярика проходит через узел натяжителя в тракт распределения полимера, где лента ровинга покрывается порошком;
- полученная композиция проходит узел преднагрева, где полимер предварительно совмещается с волокном, переходя в камеру перегрева;
- камера перегрева представляет собой область с валами и средой, разогретыми до температуры переработки внедряемого полимера, в которой связующее проникает в межфиламентарное пространство ленты, равномерно распределяясь по площади;
- излишки связующего и непропитанные участки устраняются узлом холодного каландрирования и готовая лента переходит на шпулю смотчика.

Готовая лента препрега отправляется на входной контроль; при этом контролируют площадь поперечного сечения, а также плотность и

пористость, объёмные доли компонентов. Характеристики препрегов представлены в Таблице 1.

Таблица 1 - Характеристики термопластичных препрегов

Наименование характеристики	Значение
СВ+ПСФ	
Плотность объёмная ρ , кг/м ³	1745
Объёмная доля связующего $f_{\text{св}}$	0,5
Среднее значение пористости $f_{\text{пор}}$	2,4
Средняя толщина ленты δ , мм	0,5
УВ+ПСФ	
Плотность объёмная ρ , кг/м ³	1520
Объёмная доля связующего $f_{\text{св}}$	0,55
Среднее значение пористости $f_{\text{пор}}$	2,1
Средняя толщина ленты δ , мм	0,3

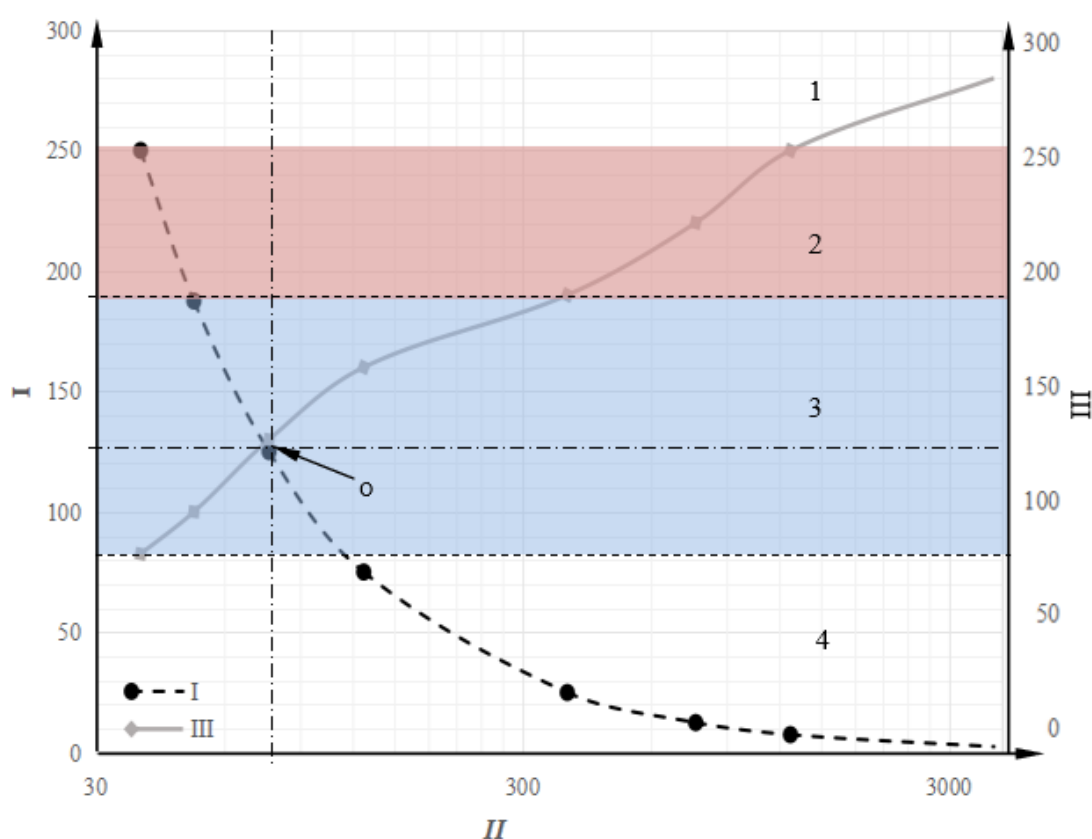
Полученный препрег устанавливался на выкладочную голову роботизированного комплекса KUKA 3100RMAX для изготовления образцов.

Оценку физико-механических и других свойств проводили по следующим методикам:

- определение предела прочности при растяжении[7,8];
- определение картины плавления;
- определение доли компонентов [9];
- определение плотности и пористости[10];

Экспериментальная часть

Для сокращения времени проведения экспериментов была использована модель оптимизации параметров АВН с изменением удельных характеристик под исследуемые материалы. Диапазон значений приняли в окрестности технологического оптимума ($V_{\text{вылк}} \approx 122,5$ мм/с, $w_{\text{вылк}} = 118-130$ Вт, $f_{\text{CB}} = 0,55$). Графическое представление с учётом ограничений оборудования и особенностей материала представлено на Рисунке 2.



I – Линейная скорость выкладки $V_{\text{вылк}}$, мм/с; II – Время τ_{lg} , с; III – Выходная мощность лазера $w_{\text{вылк}}$, Вт; 1 – зона невозможности выкладки; 2 – зона критической термодеструкции ($f_{\text{ЛСФ}} < 0,37$); 3 – зона спекания; 4 – зона невозможности наплавления ($f_{\text{ЛСФ}} \approx 0,67$); O - окрестность технологического оптимума ($V_{\text{вылк}} \approx 122,5$ мм/с, $w_{\text{вылк}} = 118-130$ Вт)

Рисунок 2 – Графическая интерпретация решения оптимизационной задачи

Перед изготовлением образца была произведена оценка площади ленты препрега после спекания для корректировки управляющей программы. Данное действие позволяет установить относительную усадку после воздействия излучением и прижимом ролика (устанавливается фиксированное значение прижима для всех процессов изготовления).

Относительная усадка ленты ε после выкладки рассчитывается по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\delta_k}{\delta_0} \quad (1)$$

где δ_k - толщина ленты после выкладки,

δ_0 - исходная толщина ленты.

Управляющая программа была изменена согласно полученному значению усадки ленты препрега. Для СВ+ПСФ значение составило $\varepsilon_{\text{СФ}}=0,4$, УВ+ПСФ $\varepsilon_{\text{УФ}}=0,5$ соответственно.

Кольцевые и плоские образцы изготавливались согласно ГОСТ (с общим значением толщины 2мм для каждого из типов) [7,8]. Контроль за спеканием обеспечивался благодаря мониторингу картины плавления в реальном времени. Рисунки картин плавления представлены ниже (см. Рисунок 3)

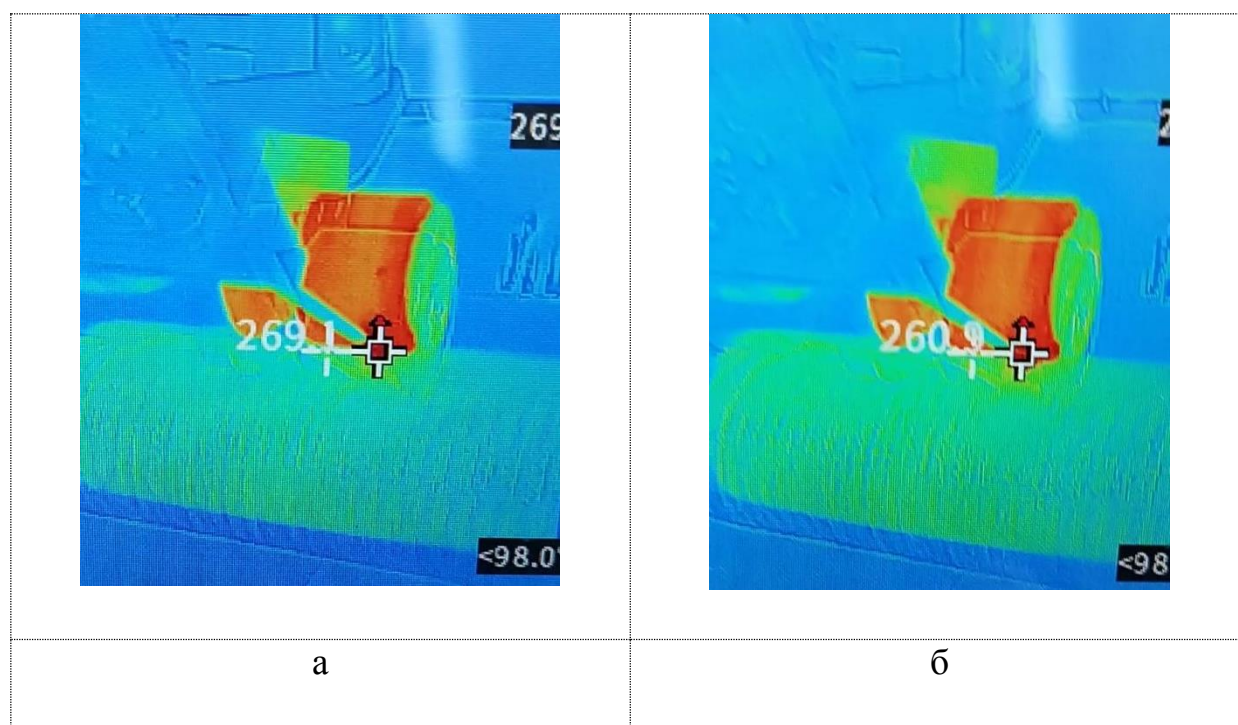


Рисунок 3 – Картина плавления: а - УВ+ПСФ, б - СВ+ПСФ

Процесс выкладки-намотки осуществлялся на оснастки, предварительно обработанных антиадгезивным покрытием. Для предотвращения перегрева первого слоя, поверхность оснастки предварительно прошла механическую обработку до $R_a=0,16$ мкм.

Полученные образы испытывались согласно установленным методикам [7,8]. Результаты исследования физико-механических свойств представлены в Таблице 2.

Таблица 2 - Физико-механические свойства полученных образцов

Выходная мощность лазера $w_{вых}$, Вт	118	120	122	124	126	128	130
	УВ+ПСФ						
Предел прочности при растяжении σ_k^+ , МПа	1296	1372	1355	1319	1297	1266	1100
Предел прочности при растяжении σ_n^+ , МПа	994	1010	1001	974	941	940	890
	СВ+ПСФ						
Предел прочности при растяжении σ_k^+ , МПа	764	824	840	900	899	955	927
Предел прочности при растяжении σ_n^+ , МПа	661	638	650	667	680	690	682

Примечание: зеленым отмечены максимальные значения (оптимальные параметры)

Для верификации технологических параметров АВН был изготовлен элемент полимерной армированной трубы из СВ+ПСФ диаметром 100 мм и длиной 1000 мм с толщиной оболочки 5 мм, схема армирования $[\pm 84^\circ]_{18}$. Продолжительность процесса изготовления составила 71 мин. Процесс изготовления представлен на Рисунке 4.



Рисунок 4 – Процесс изготовления элемента трубы

Результаты

1. Полученные значения технологических параметров для каждого из типов препрегов совпадает с теоретической окрестностью оптимума, что говорит о высокой сходимости этой модели и её универсальности при расчетах АВН препрегов с конструкционными термопластами;
2. Установлены наиболее эффективные технологические параметры для каждого из препрегов с учётом реализации максимальной прочности при растяжении: для УВ+ПСФ линейная скорость $v_{\text{вык}} = 122,5$ мм/с, выходная мощность лазера $w_{\text{вых}} = 120$ Вт; для СВ+ПСФ линейная скорость $v_{\text{вык}} = 122,5$ мм/с, выходная мощность лазера $w_{\text{вых}} = 128$ Вт.
3. Полученные значения напряжения образцов СВ+ПСФ составили $\sigma_k^+ = 955$ МПа и $\sigma_n^+ = 690$ МПа для кольцевых и плоских образцов соответственно;
4. Полученные значения напряжения образцов УВ+ПСФ составили $\sigma_k^+ = 1372$ МПа и $\sigma_n^+ = 1010$ МПа для кольцевых и плоских образцов соответственно;

5. Изготовлен элемент трубы на основе СВ+ПСФ для последующих испытаний разрушения внутренним давлением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhao D., Chen J., Zhang H., et al. // Journal of Composite Materials. 2021. V.56(3). P.427. doi:10.1177/00219983211055827.
2. Fereidouni M, Hoa SV. In-situ consolidation of thermoplastic composites by automated fiber placement: Characterization of defects. Journal of Thermoplastic Composite Materials. 2024;38(2):471-511. doi:10.1177/08927057241251837.
3. Бейдер Э. Я., Петрова Г. Н. Термопластичные связующие для полимерных композиционных материалов // Труды ВИАМ. 2015. №11. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/termoplastichnye-svyazuyushchie-dlya-polimernyh-kompozitsionnyh-materialov> (дата обращения: 23.10.2025).
4. Перов Б.В. Термопласты, наполненные волокнами /В кн. Термопласты конструкционного назначения; Под ред. Е.Б. Тростянской. М.: Химия. 1975. С. 187–216.
5. Петрова Г.Н. Направленная модификация полисульфонов и создание на их основе литевых и композиционных материалов: Автореф. дис. к.т.н. М.: ВИАМ. 2011. С. 10–27.
6. Заборская Л.В., Юркевич О.Р., Довгяло В.А., Писанова Е.В. Исследование закономерностей совмещения дисперсного полисульфона с армирующими волокнами при получении композитных материалов //Механика композитных материалов. 1991. №3. С. 403–407.
7. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композиты. Метод испытания на растяжение кольцевых образцов при нормальной, повышенной и пониженной

температурах: межгосударственный стандарт: дата введения 1984–01–01. - Москва : Стандартиформ, 1984 – 12 с.

8. Композиты полимерные. Методы испытаний. Испытания на растяжение: межгосударственный стандарт: дата введения 2017–08–30 – Москва: Стандартиформ, 2017. – 34 с.

9. Композиты полимерные. Метод определения плотности и относительной плотности по вытесненному объему жидкости: национальный стандарт Российской Федерации: дата введения 2017–09–26. – Москва: Стандартиформ, 2017. – 15 с.

10. Композиты полимерные. Метод определения объемной доли волокон и характера распределения волокон в полимерной матрице: национальный стандарт Российской Федерации: дата введения 2017–10–31. – Москва: Стандартиформ, 2017. – 12 с.

УДК: 629.7.05:678.067

СОЗДАНИЕ КРУПНОГАБАРИТНОЙ ФОРМООБРАЗУЮЩЕЙ ОБОЛОЧКИ ОСНАСТКИ ИЗ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ОТ ПОВЕРХНОСТИ МАСТЕР-МОДЕЛИ, СОСТОЯЩЕЙ ИЗ СЕМИ СЕГМЕНТОВ

Е.Д. Филин; Д.А. Родионов; В.Н. Сёмкин; Н.В. Шишканов;
В.А. Стриканов

*АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина»,
Обнинск, Россия
E-mail: semkin@technologiya.ru*

Аннотация. В работе рассмотрен процесс проектирования и изготовления крупногабаритной формообразующей оболочки оснастки из полимерного композиционного материала (ПКМ), созданный от поверхности мастер-модели, состоящей из семи разборных сегментов. Показано что применение сегментной конструкции обеспечивает соблюдение ограничений по массе и габаритам, а также позволяет достичь высокой точности геометрии при изготовлении изделий сложной формы.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, оснастка формообразующая оболочка, мастер-модель, обработка на станке с ЧПУ, геометрическая точность, ракета-носитель

CREATION OF A LARGE-SCALE MOLD-FORMING SHELL OF THE TOOLING FROM POLYMER COMPOSITE MATERIAL FROM THE SURFACE OF THE MASTER MODEL CONSISTING OF SEVEN SEGMENTS.

E.F. Filin; D.A. Rodionov; V.N. Semkin; N.V. Shishkanov; V.A. Strikanov

*JSC «ORPE «Technologiya» named after A.G. Romashin
Obninsk, Russia
E-mail: semkin@technologiya.ru*

Abstract. *The paper discusses the design and manufacturing process of a large-size tooling forming shell made of polymer composite materials, created from the surface of a seven-segment detachable master model. It is shown that the use of a segmented structure ensures compliance with mass and dimensional constraints while maintaining high geometric accuracy for complex-shaped products.*

Keywords: *polymer composite materials, tooling, forming shell, master model, CNC machining, geometric accuracy, launch vehicle.*

Реферат

В статье описан процесс проектирования и изготовления крупногабаритной формообразующей оболочки оснастки для головного обтекателя ракеты-носителя «Ангара 1.2». Мастер-модель выполнена в виде семи сегментов из модельного пластика и МДФ с технологическими выборками, заполненными пенополистиролом отечественного производства, что позволило снизить массу конструкции до 5 т. Обработка деталей производилась на станках с ЧПУ, контроль геометрии – лазерным трекером с точностью 0,06 мм.

Полученные отклонения от теоретического контура модели составили не более $\pm 0,39$ мм, что соответствует установленным нормам. Предложенный подход может применяться для серийного изготовления оснастки в авиационной и ракетно-космической промышленности.

Введение

Создание крупногабаритной оснастки из полимерных композиционных материалов (ПКМ) является актуальной задачей для современной ракетно-космической промышленности. Технология формообразующих оболочек на основе мастер-моделей позволяет значительно повысить точность и качество готовых изделий при снижении массы конструкции [1]. В работе рассматривается проектирование и

изготовление оснастки для формирования головного обтекателя ракеты-носителя «Ангара 1.2», выполненной на основе разборной мастер-модели.

1. Цель и задачи исследования

Основной целью исследования являлось изготовление крупногабаритной формообразующей оболочки оснастки из ПКМ для выкладки формования головного обтекателя от поверхности мастер-модели с обеспечением линейных отклонений не более $\pm 0,5$ мм при ограничении массы до 5 тонн и габаритах, соответствующих возможностям обработки на станке с числовым программным управлением (ЧПУ).

2. Методика и материалы

В качестве основы использовался модельный пластик и древесноволокнистая плита средней плотности МДФ. Связующим материалом выступал клей ВК-9. Для снижения массы основания выполнялись технологические выборки, заполненные пенополистиролом марки XPS Carbon Eco (XPS Carboon Eco, Россия). Все элементы мастер-модели подвергались фрезерной обработке по электронной модели на станке с ЧПУ [2].

Сегментная конструкция позволила обеспечить удобство транспортировки, монтажа и контроля. Для контроля геометрии использовался лазерный трекер с абсолютной погрешностью измерений 0,06 мм [3].

3. Результаты проведенных работ

3.1. ММ не могла быть изготовлена монолитной в силу ограниченной области обработки станка с ЧПУ и грузоподъемности кран-балки (не более 5 т), поэтому было принято решение выполнить ММ в

разборном виде – основание и шесть сегментов (рис.1). Каждая часть выполнена из фрезеруемого слоя модельного пластика и основы – пакетно-склеенного листа МДФ посредством клея ВК9.

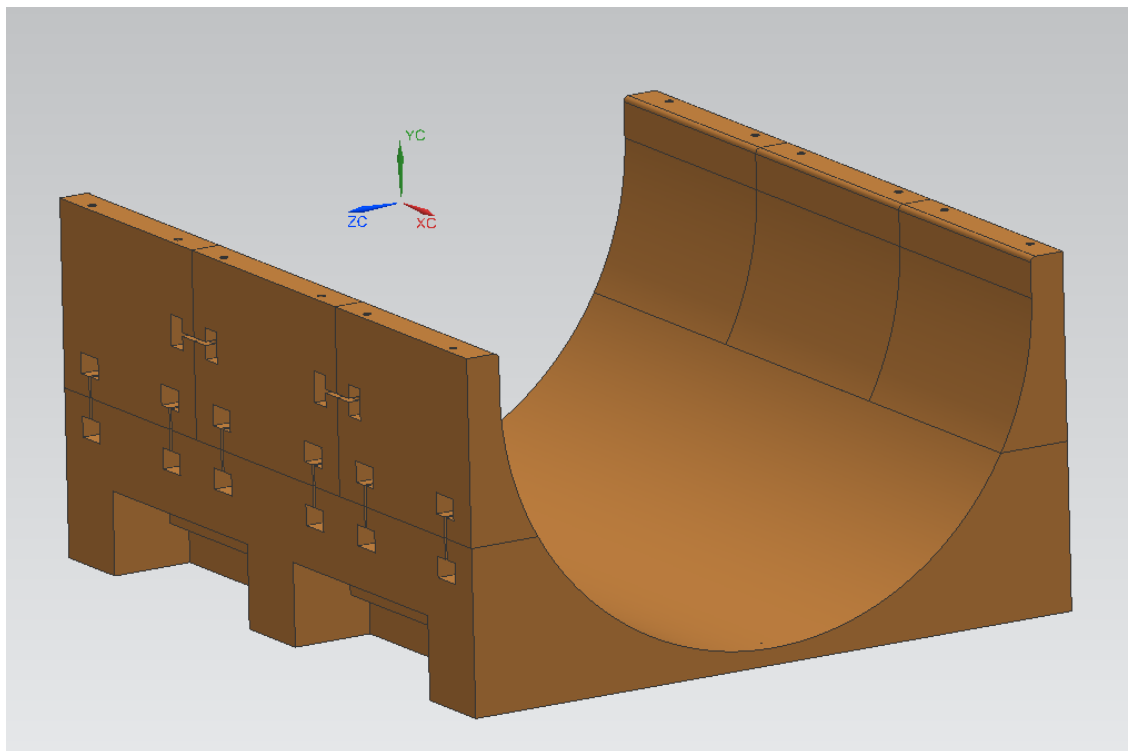


Рис. 1 – электронная модель мастер-модели

3.2. Для снижения массы основания были выполнены технологические выборки в модельном пластике, заполненные пенопластом «XPS Carbon Eco» (рис.2, А).

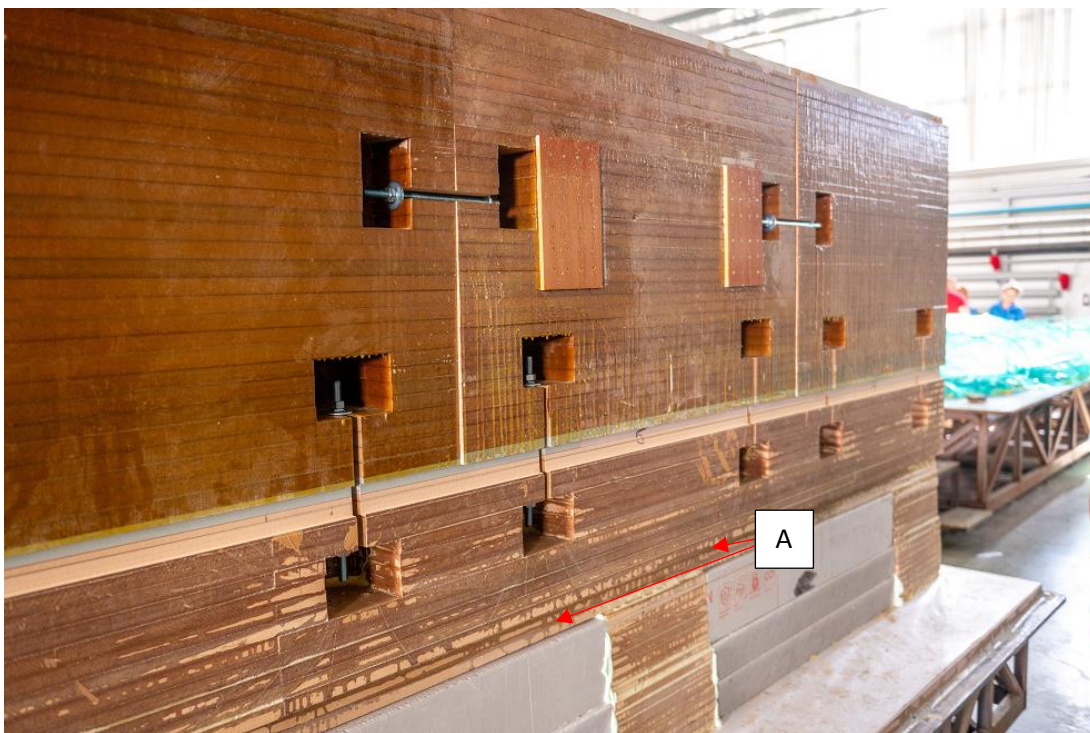


Рис 2. – Заполненные выборки

3.3. Все заготовки были подвергнуты фрезерной обработке по ЭМ, собраны и склеены в составную ММ (рис.3).

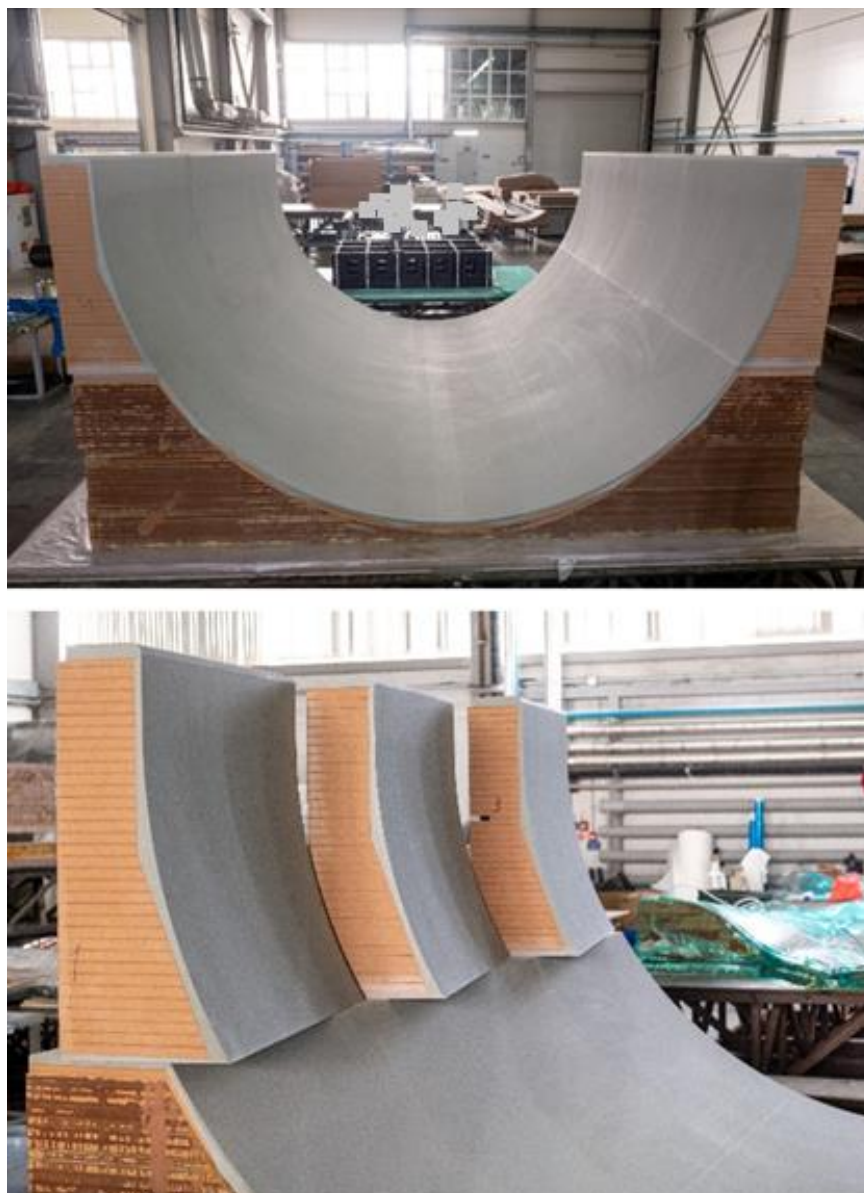


Рис. 3. – ММ в сборе

3.4. Контроль производился посредством лазерного оптического сканера, абсолютная погрешность которого составляет $\pm 0,06$ [3]. Контроль геометрических отклонений показал:

3.4.1. Основание ММ: отклонения от ЭМ в пределах $-0,13$ и $+0,20$ мм (рис.4).

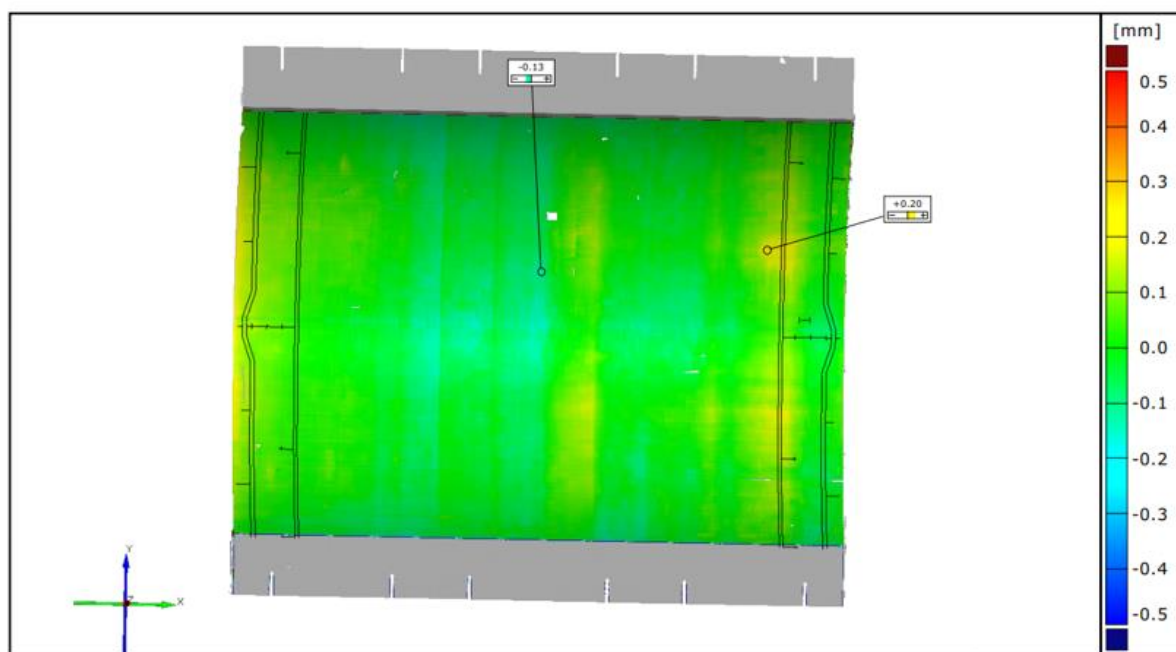


Рис. 4. – Результат измерения основания ММ

3.4.2. Сегмент ММ: отклонения от ЭМ в пределах -0,11 мм и +0,18 мм (рис.5).

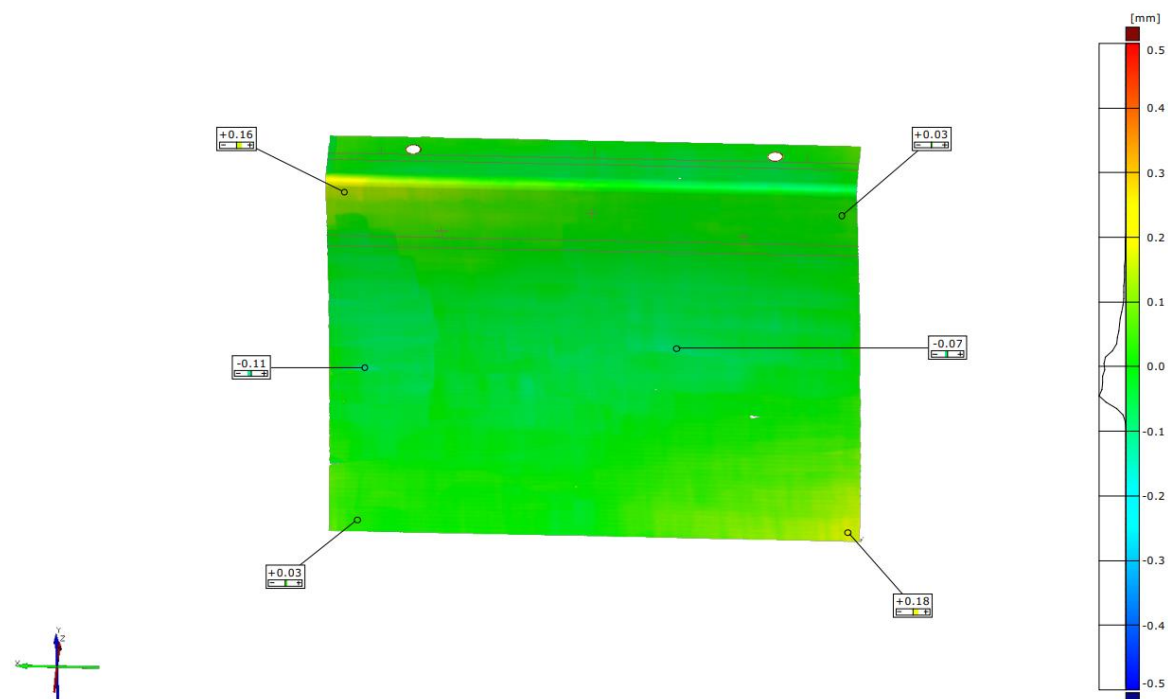


Рис. 5. – Результат измерения сегмента ММ

3.4.3. ММ в сборе: отклонения от ЭМ в пределах $-0,39$ мм и $+0,34$ мм (рис.6,7).

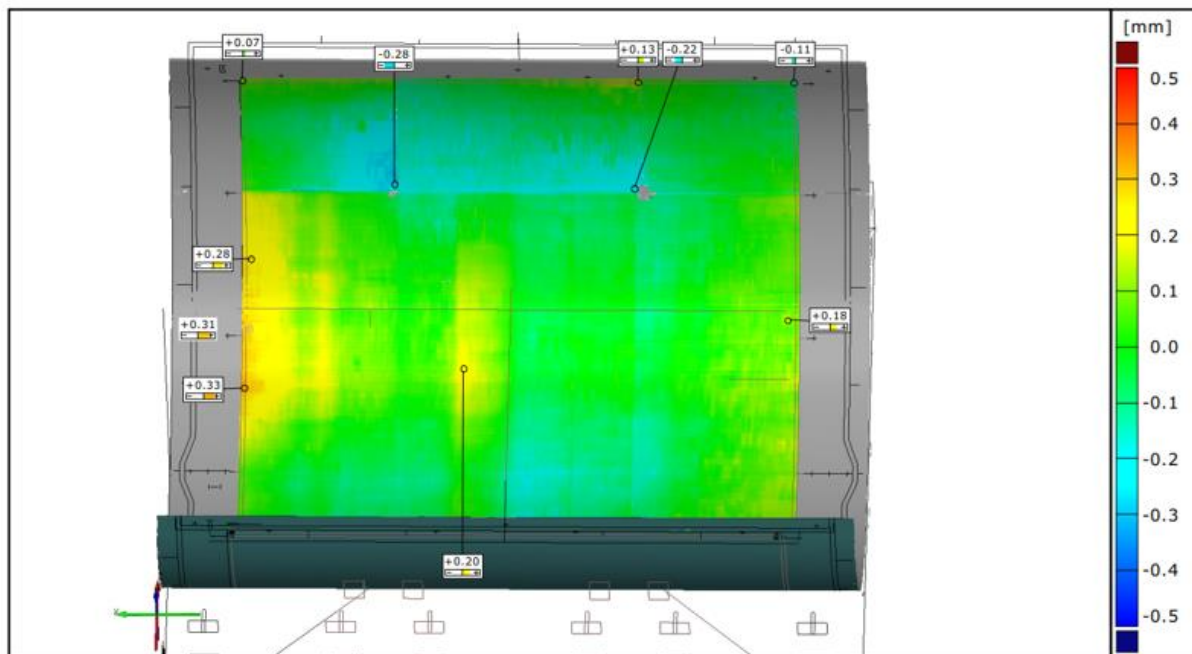


Рис. 6. – Результат измерения сборной ММ первого измерения

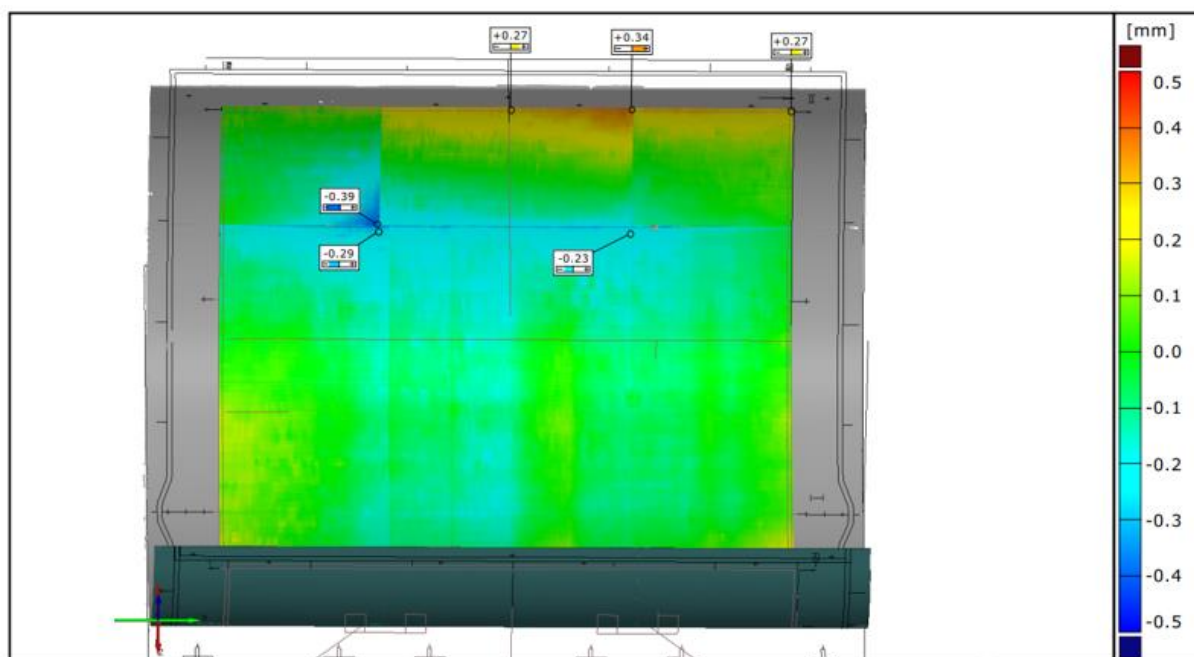


Рис. 7. – Результат измерения сборной ММ второго измерения

3.5. С учетом погрешности оптического измерительного сканера, все измеренные отклонения находятся в пределах установленной нормы $\pm 0,5$ мм для данной габаритной категории ММ.

4. Выводы

4.1. Разработанная технология изготовления крупногабаритной формообразующей оболочки из ПКМ с применением разборной ММ позволяет обеспечивать высокую точность геометрии при соблюдении ограничений по массе и транспортировке.

4.2. Конструкционно-технологическое облегчение основания с заполнением пустот модельным пластиком позволило снизить массу без потери прочностных характеристик и жесткости

4.3. Применение сегментной конструкции ММ облегчает транспортировку, обработку и ремонт отдельных элементов.

4.4. Проведенные измерения показали, что отклонения как составной ММ, так и формообразующей оболочки находятся в пределах нормированных допусков, что подтверждает корректность выбранной технологии.

4.5. Полученная формообразующая оболочка полностью пригодна для использования при изготовлении головного обтекателя не только ракеты-носителя «Ангара 1.2», но и ракет-носителей тяжелого и сверхтяжелого класса, с увеличенными габаритами головного обтекателя.

Достоинства метода:

4.5.1. Высокая точность изготовления (отклонения менее $\pm 0,5$ мм);

4.5.2. Модульная конструкция, упрощающая логистику, монтаж и увеличивающая коэффициент использования материала;

4.5.3. Снижение массы конструкции при сохранении жесткости;

4.5.4. Технологическая универсальность – возможность применения методики при изготовлении других крупногабаритных изделий сложной формы.

4.5.5. Результаты могут быть использованы в серийном производстве для создания оснастки из ПКМ в ракетно-космической и авиационной промышленности

ЛИТЕРАТУРА

1. Кустов А.В. Композитные материалы в ракетно-космической технике: характеристики и применение // НТЦ «Инновации и технологии». – 2022. – С. 45-52.
2. Саяпин С.Н. Новый подход к трехкоординатному фрезерованию крупногабаритных поверхностей второго порядка // Механика и машиностроение. – 2021. – Т. 58, № 4. – С. 23-30.
3. Попадюк С.В. Лазерные трекеры в металлургии: САД-модели вместо шаблонов // Измерительная техника. – 2025. – Т. 67, № 7. – С. 45-52.
4. Козлов А.М., Кирющенко Е.В., Кузнецов С.Ф. Фрезерование сложных деталей с коррекцией положения инструмента // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2016. – Вып. 8, Ч. 2. – С. 111- 119.

УДК 661.174

ТРУДНОГОРЮЧИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ АНТИПИРЕНОВ

В.А. Новиков, А.Ю. Шаулов, Е.В. Стегно, А.А. Берлин

Федеральный исследовательский центр Химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук

Москва, Россия

e-mail: viktor.novikov@chph.ras.ru, shaulov@polymer.chph.ras.ru, elena-st@list.ru, berlin@chph.ras.ru

Аннотация. В работе представлен новый принцип получения трудногорючих полимерных материалов на основе термопластичных неорганических антипиренов. Исследованы термические и механические свойства, определена структура и горючесть полученных материалов.

Ключевые слова: полимерные смеси, антипирены, горючесть, кислородный индекс, гибридные композиты.

LOW-COMBUSTIBLE COMPOSITES BASED ON THERMOPLASTIC FLAME RETARDANTS

V.A. Novikov, A.Y. Shaulov, E.V. Stegno, A.A. Berlin

Moscow, Russia

e-mail: viktor.novikov@chph.ras.ru, shaulov@polymer.chph.ras.ru, elena-st@list.ru, berlin@chph.ras.ru

Annotation. The paper presents a new principle for producing low-combustible polymer materials based on thermoplastic flame retardants. The thermal and mechanical properties are investigated. The structure and flammability of the obtained materials are determined.

Keywords: polymer blends, flame retardants, oxygen index, hybrid composites.

Реферат

Измерены термические и механические свойства, структура и горючесть смесей полифосфата аммония (ПФА) различной молекулярной массы с сополимером этилена и винилацетата (СЭВА), полиоксида бора (ПОБ) с полиэтиленом (ПЭ) и армированных композитов на их основе. Используемые полиоксиды являются термопластичными полимерами, с температурами текучести расплавов близкими к органическим полимерам, что позволило проводить экструзионное смешение и достигнуть содержание антипирена до 85 масс. %. Установлено снижение теплового эффекта окисления в смеси ПОБ с ПЭ в 25 раз, и в 6 раз для смеси ПФА с СЭВА. Синтез ПОБ проведен в процессе смешения. Кислородный индекс составил 45-95 и предельная деформации литевых образцов при растяжении с максимальным содержанием антипиренов, для ПОБ до 7 % и до 212 % для смеси с ПФА.

Вводная часть

Полимерные смеси термопластичных неорганических полимеров с полиуглеводородами – область исследований, требующая развития, как перспективных трудногорючих полимерных материалов различной функциональности.

Неорганическими компонентами гибридных смесей с полиуглеводородами и кремнийорганическими соединениями могут являться термопластичные многоэлементные полиоксиды [1-3], а также полиоксиды бора [4-7] и фосфора [8-12], как соли борной, фосфорной и кремниевой кислот и их производные, обладающие близкими к органическим полимерам температурами стеклования и текучести.

Важным свойством таких полимеров, как окисленной формы соединений, является отсутствие горючести. Полимеры этого типа, могут участвовать в ингибировании процессов окисления и образования

коксового остатка, препятствующего диффузии кислорода в процессе горения. Они также обладают химической активностью и могут применяться в качестве связующего композитов и компонентов гибридных смесей с полиуглеводородами и элементарно-органическими соединениями [13].

Ранее было показано, что гибридные смеси обладают широким спектром особенностей и могут рассматриваться как новый тип композитов, в которых неорганический компонент является связующим, либо наполнителем, размягчающимся в процессе переработки (композит с «размягчающимся наполнителем»).

В работе рассмотрена возможность получения трудногорючих полимер-полимерных смесей с высоким содержанием неорганического компонента и, наряду с этим высокой предельной деформацией.

Традиционно уменьшение горючести полимеров связано с применением ингибирующих горение соединений - антипиренов, используемых в виде гетерогенных добавок, либо соответствующих покрытий. Однако, такой подход сопровождается ограничением степени наполнения в связи с технологическими проблемами при смешении, и значительному падению предельной деформации и прочности материала.

Другим возможным способом применения антипиренов является их использование как термопластичных полимеров, с температурами текучести близкими к полиуглеводородам что позволяет применить классические методы переработки пластмасс, в частности, экструзию.

Поэтому представляет интерес поиск методов повышения содержания антипиренов с целью получения трудногорючих полимерных композиций с сохранением или возможным улучшением механических свойств.

С целью получения максимальных значений кислородного индекса использовано высокое содержание антипирена от 60 до 85 масс. % и определены значения предельной деформации при растяжении.

Нами рассмотрен новый принцип получения высоконаполненных трудногорючих композитов термопластичным антипиренами, частично совмещающихся в процессе смешения с органической фазой и образующий дисперсию при охлаждении.

Новизна работы состоит в рассмотрении антипирена как термопластичного полимера, что позволяет проводить смешение расплавов обоих компонентов методом экструзии. В результате удается получить материалы с крайне высоким содержанием неорганической фазы (до 85 масс. %) и как следует ожидать высоким кислородным индексом при сохранении достаточного высокого уровня предельной деформации.

Данные о методике исследования

В работе в качестве термопластичных антипиренов использованы низкомолекулярный полифосфат аммония (ПФА) со степенью полимеризации (n) 30 и высокомолекулярный со степенью полимеризации 1250. Полиоксид бора (ПОБ), образующийся в результате поликонденсации борной кислоты (БК) в процессе смешения.

Вторым компонентом смеси выступают полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) и сополимер этилена и винилацетата (СЭВА) с содержанием винилацетатных групп 33 %.

Смешение проводилось в двухшнековом микрокомпаундере при разной температуре (200-250 °C), постоянной скорости вращения шнеков и заданном времени.

Затем на ножевой дробилке роторного типа получены порошки смесевых композиций.

Из полученного порошка методом литья под давлением получены образцы в виде лопаток для механических испытаний на растяжение.

Образцы для определения кислородного индекса получены методом компрессионного прессования в закрытой форме.

Также в работе исследовались свойства и структура материала различными методами.

Методом термомеханического анализа определены температуры размягчения и текучести исследуемых смесей.

Термогравиметрический анализ и дифференциально сканирующая калориметрия позволили установить термостойкость и тепловые эффекты в воздушном потоке при скорости нагрева 15 К/мин.

Определены механические свойства (прочность, деформация и модуль упругости) при растяжении.

Определен кислородный индекс исследуемых полимерных смесей, как характеристика горючести.

Структуру полученных смесей определяли сканирующей электронной микроскопией.

Разработанные термопластичные смеси были использованы в качестве связующего для получения армированных композитом со стеклотканью. Композиты получены методом компрессионного прессования в открытой форме при температурах 200, 230 и 250 °С. Для этого последовательно выкладывались слои полимерного порошка и ткани.

Полученные композиты были подвергнуты испытанию на трехточечный изгиб.

Экспериментальная часть

На рис.1 представлены результаты термомеханического анализа исходных компонентов СЭВА и ПФА и смесей с различным содержанием компонентов, полученных при 230 °С.

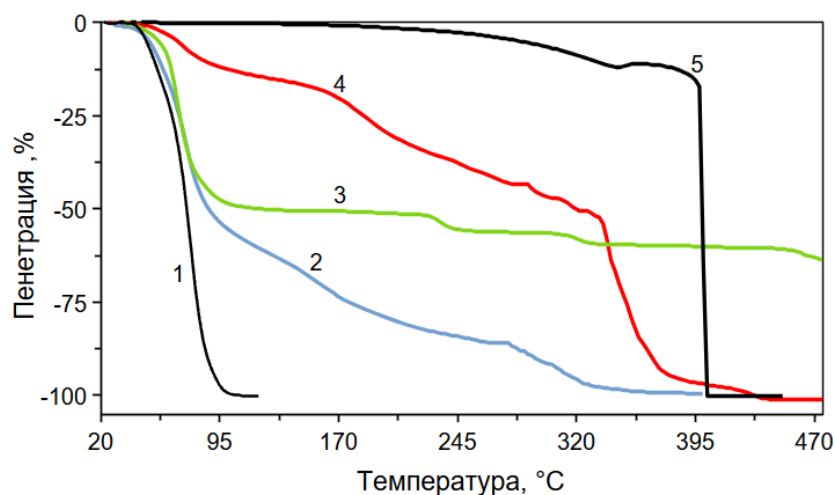


Рис. 1 – Термомеханические кривые исходных компонентов СЭВА (1) и ПФА (5), смесей с 70 масс. % (2) и 80 масс. % (4) содержанием ПФА, смеси $\text{TiO}_2/\text{СЭВА}$ 50/50 масс. % (3)

В результате установлено существенное различие термомеханических кривых смесей и исходных компонентов. Предварительно показано, набухание ПФА в расплаве СЭВА, что позволило сделать предположение об изменении структуры ПФА и его совмещении с СЭВА при температуре смешения и фазового разделения при охлаждении смеси.

Горючесть исследуемых материалов определена по величине кислородного индекса и проведено сравнение с действием $\text{Al}(\text{OH})_3$ [14], как одного из наиболее эффективных неорганических антипиренов, который является гетерогенной добавкой.

Получена зависимость изменения кислородного индекса от содержания неорганических антипиренов ($\text{Al}(\text{OH})_3$ и ПФА) при использовании в качестве второго компонента СЭВА, и показано, что наибольшее значение КИ достигается в результате высокого содержания полифосфата аммония (рис. 2). Следует отметить, что при содержании ПФА 80 масс. % КИ достигает 95, при этом в среде 100 % кислорода происходит интенсивное горение.

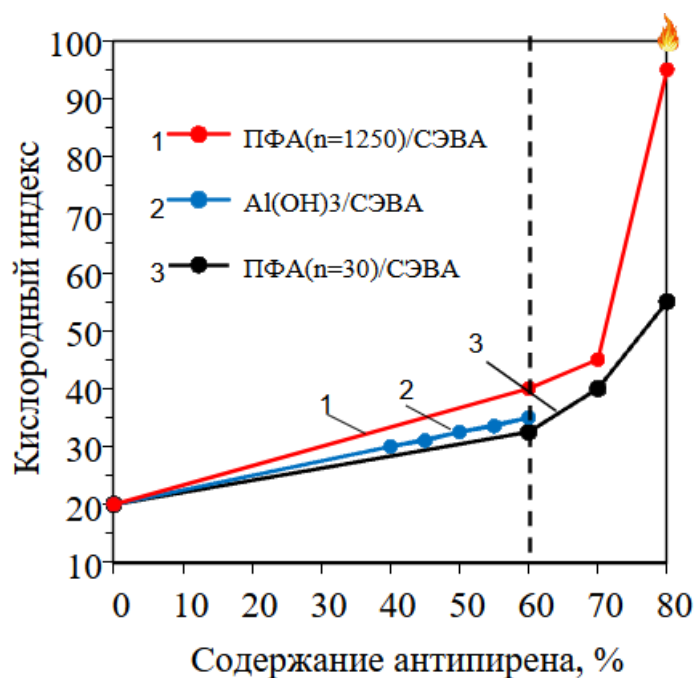


Рис. 2 – Зависимость кислородного индекса от содержания антипирена

Изменения кислородного индекса в композициях различны для ПФА разной молекулярной массой. Обнаружено существенное повышение кислородного индекса для ПФА с высокой молекулярной массой $n = 1250$ (рис. 2, кривая 1) по сравнению с ПФА с $n = 30$ (рис. 2, кривая 3) при тех же составах.

Повышение значений кислородного индекса не связано с образованием коксового остатка, так как по результатам термогравиметрического анализа установлено, что в полученных смесях его образование составляет 3 % для ПФА с $n = 30$ и 14 % для ПФА с $n = 1250$, тогда как при использовании ПФА в виде гетерогенных добавок при более низком содержании достигает 40 %. Это позволяет сделать вывод о другом механизме снижения горючести, при котором частицы ПФА препятствуют доступу кислорода в зону горения.

Эффект ингибирования процессов окисления установлен по величине тепловых эффектов (рис. 3).

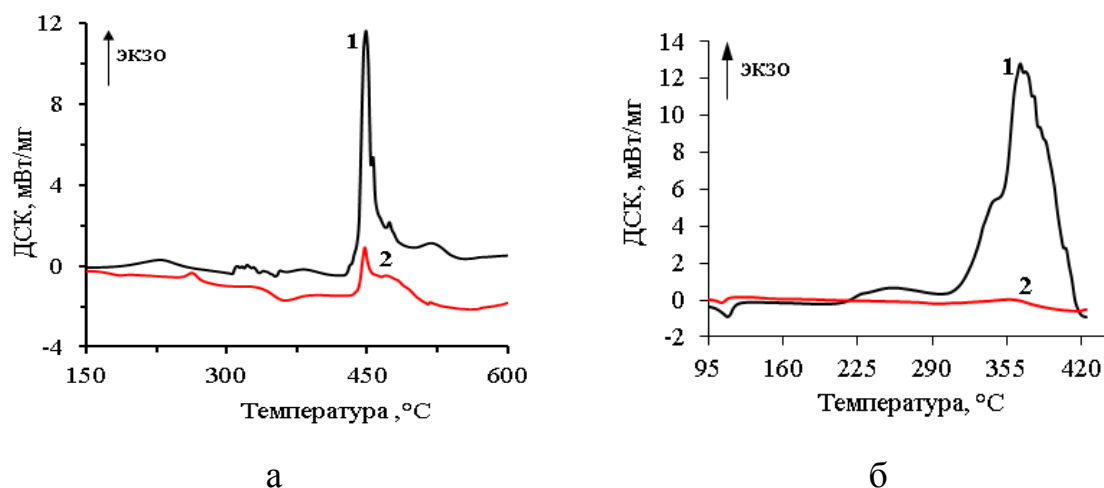


Рис. 3 – ДСК-кривые: а – исходного СЭВА (1) и смеси ПФА/СЭВА (2); б – исходного ПЭ (1) и смеси ПОБ/ПЭ (2)

Обнаружено значительное снижение экзо-эффекта окисления органического полимера в смеси с термопластичным неорганическим антипиреном. В смеси ПФА/СЭВА наблюдается снижение в 6 раз (рис. 3а) и для смеси ПОБ/ПЭ в 25 раз (рис. 3б).

На основании исследований структуры методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии полученных смесей представлена модель формирования композиции (рис. 4).

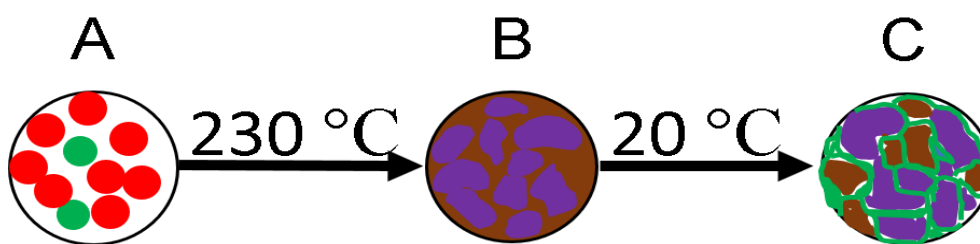


Рис. 4 – Модель формирования композиции ПФА/СЭВА

Предполагается, что при температуре смешения ПФА переходит в расплав и совмещается с СЭВА, затем после охлаждения происходит фазовый распад и ПФА образует дисперсию, а СЭВА представляет собой межфазный слой между частицами ПФА.

Определены механические свойства связующих при растяжении (таблица 1) и армированных композитов при изгибе (таблица 2).

Таблица 1. Механические свойства связующих при растяжении

	ПОБ/ПЭНП			ПФА _n =30/СЭВА			ПФА _n =1250/СЭВА		
	Температура экструзии, °С			Температура экструзии, °С			Температура экструзии, °С		
	200	230	250	200	230	250	200*	230	250*
Предельная прочность, МПа	12,3	19,2	26,4	3,8	1,8	3,6	—	2,4	—
Удлинение при разрыве, %	0,9	2,9	7,2	67	213	70	—	28,4	—
Модуль упругости, МПа	2226	1620	883	46	60	35	—	114	—

*Невозможно получить образца при данных температурах

Установлено, что для смеси ПОБ/ПЭНП при увеличении температуры смешения происходит увеличение прочности с 12,3 до 26,4 МПа и удлинения при разрыве с 0,9 до 7,2 %. При этом модуль упругости снижается с 2226 до 883 МПа. Данные изменения связаны с тем, что в процессе смешения происходит поликонденсация борной кислоты и образования полиоксида бора, что сопровождается увеличением молекулярной массы.

В смесях ПФА (n=30)/СЭВА при температуре переработки 230 °С наблюдается снижение прочности с 3,6 до 1,8 МПа, при этом удлинение увеличивается с 67 до 212 %.

Изучение структуры методом СЭМ показало, что система ПФА (n = 30)/СЭВА, полученная при 230 °С, характеризуется малым размером фазы ПФА, что приводит к её более равномерному распределению в матрице СЭВА.

Смесь с ПФА ($n=1250$)/СЭВА удалось получить, при температуре 230 °С, в то время как при 200 и 250 °С не удается провести смешение и соответственно получить литьевые образцы.

Таблица 2. Механические свойства при изгибах композитов, армированных стеклотканью

	ПОБ/ПЭНП			ПФА $n=30$ /СЭВА			ПФА $n=1250$ /СЭВА		
	Температура прессования, °С			Температура прессования, °С			Температура прессования, °С		
	200	230	250	200	230	250	200	230	250
Предельная прочность, МПа	71,6	94,3	113,8	43,3	69,2	71,6	28,9	52,1	22,3
Предельная деформация, %	1,2	2,2	3,2	9,5	5,6	5,9	6,5	7,3	2,0
Модуль упругости, МПа	9404	7988	6837	2477	2638	3343	1899	3410	1763

На основе исследуемых смесей получены армированные стеклотканью композиты при содержании ткани 34 %. Установлено, что при армировании смеси ПОБ/ПЭ сохраняется тенденция увеличения прочности при увеличении температуры прессования. В результате прочность композита увеличилась в 4 раза и составила 113,8 МПа и модуль Юнга в 8 раз и равен 6837 МПа.

При армировании смеси ПФА ($n=30$)/СЭВА отмечено, что при увеличении температуры прессования увеличивается прочность с 43,3 до 71,6 МПа и модуля Юнга с 2477 до 3343 МПа. При этом в композите по сравнению со связующим прочность увеличилась в 20 раз и модуль Юнга в 95 раз.

В композитах на основе связующего ПФА ($n=1250$)/СЭВА наблюдается аномалия при температуре переработки 230 °С. В данном случае армирование привело к увеличению прочности в 22 раза и модуля Юнга в 30 раз.

Выводы и рекомендации

Показана возможность использования неорганических полимеров как термопластичных антипиренов, что позволило существенно повысить кислородный индекс композитов и их предельную деформацию при аномально высоком содержании неорганической фазы. Установлена возможность синтеза антипирена в процессе смешения композитов. Данный подход может быть рекомендован для использования широкого диапазона органических полимеров. Полученные данные могут служить предпосылкой для повышения среднего кислородного индекса широкого спектра полимерных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shaw C. M., Shelby J. E. The effect of stannous oxide on the properties of stannous fluorophosphates glasses // *Physics and Chemistry of Glasses*. 1988. Vol. 29. P. 87-90.
2. Xu X. J., Day D. E., Brow R. K., Callahan P. M. Structure of tin fluorophosphates glasses containing PbO or B₂O₃ // *Physics and Chemistry of Glasses*. 1988. Vol. 36, № 6. P. 264-271.
3. Xu X.J., Day D.E. Properties and structure of Sn-P-O-F glasses // *Physics and Chemistry of Glasses*. 1990. Vol. 31, № 5. P. 183-187.
4. Shaulov A. Yu., Skachkova V. K., Salamatina O. B., Rudnev S. N., Shchegolikhin A. N., Lomakin S. M., Eichhoff U., Steuernagel S., Berlin A. A. Synthesis of an inorganic-organic polymer blend from orthoboric acid and caprolactam // *Polymer Science Series A*. 2006. Vol. 48. P. 228-233.
DOI: 10.1134/S0965545X06030035
5. Ilyin S. O., Malkin A. Y., Kulichikhin V. G., Shaulov A. Yu., Stegno E. V., Berlin A. A., Patlazhan S. A. Rheological properties of polyethylene/metaboric acid thermoplastic blends // *Rheologica Acta*. 2014. Vol. 53. P. 467-475.
DOI: 10.1007/s00397-014-0770-6

6. Stegno E. V., Lalayan V. M., Grachev A. V., Vladimirov L. V., Berezkina N. G., Shaulov A. Yu., Patlazhan S. A., Berlin A. A. Orientation Effects in Hybrid-Polymer Mixtures // Polymer Science, Series D. 2018. Vol. 11. P. 209-214.

DOI: 10.1134/S1995421218020181

7. Shaulov A. Yu., Vladimirov L. V., Grachev A. V., Lalayan V. M., Nechvolodova E. M., Sakovich R. A., Skachkova V. K., Stegno E. V., Tkachenko L. A., Patlazhan S. A., Berlin A. A. Inorganic and Hybrid Polymers and Composites // Russian journal of Physical Chemistry B. 2020. Vol. 14. P. 183-189.

DOI: 10.1134/S1990793120010157

8. O'reilly J. M., Papadopoulos K. Novel organic-inorganic glasses // Journal of Materials Science. 2001. Vol. 36. P. 1595-1600. DOI: 10.1023/A:1017571130002

9. Urman K., Otaigbe J. U. Novel phosphate glass/polyamide 6 hybrids: Miscibility, crystallization kinetics, and mechanical properties // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2006. Vol. 44, № 2. P. 441-450.

DOI: 10.1002/polb.20708

10. Urman K., Otaigbe J. U. New Phosphate Glass/Polymer Hybrids - Current Status and Future Prospects // Progress in Polymer Science. 2007. Vol. 32, № 12. P. 1462-1498. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2007.07.006

11. Судакас Л. Г. Фосфатные вяжущие системы. Санкт-Петербург: Квинтет, 2008. 254 с.

12. Стегно Е. В., Бычков В. Ю., Абрамова Н. А., Грачев А. В., Лалаян В. М., Шаулов А. Ю., Берлин А. А. Низкоплавкие гибридные термопласты полифосфата аммония // Химическая физика. 2024. Т. 43, № 5. С. 78-84.

DOI: 10.31857/S0207401X24050099

13. Lalayan V. M., Stegno E. V., Nikitin A. V., Samoilenko A. A., Grachev A. V., Khazanov I. I., Shaulov A. Yu., Kopylov V. M., Berlin A. A. A hybrid resin

based on organoelement and inorganic oligomers // Polymer Science Series B. 2015. Vol. 57. P. 23-26. DOI: 10.1134/S1560090415010091

14. Chulieieva O. Effect of Flame-Retardant Fillers on the Fire Resistance and Physical-mechanical Properties of Polymeric Compositions // EasternEuropean Journal of Enterprise Technologies. 2017. Vol. 5, № 12(89). P. 65-70. DOI: 10.15587/1729-4061.2017.112003

УДК 678.8

РАЗРАБОТКА СФЕРОПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ СТЕКЛЯННЫХ МИКРОСФЕР И ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНА

В.С. Буряков^{1, а}, А.С. Кулезнев¹, Д.П. Булкатов¹, А.Г. Хина¹,
И.П. Сторожук¹, Д.Г. Меликянц¹

¹Центр НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» МГТУ им. Н.Э. Баумана

Москва, Россия

^а e-mail: buryakov.vs@bmstu.ru

Аннотация. В работе представлена разработка ПКМ на основе синтезированного полиэфирсульфона и дисперсного наполнителя в виде стеклянных микросфер. Приведены теплофизические и механические свойства полученных сферопластов в сравнении с исходным полимером.

Ключевые слова: Композитные материалы, термопласты, полиэфирсульфон, сферопласты, дисперсно-наполненные композиты.

DEVELOPMENT OF SPHEROPLASTS BASED ON GLASS MICROSPHERES AND POLYETHER SULFONES

V.S. Buryakov^{1, а}, A.S. Kuleznev¹, D.P. Bulkatov¹, A.S. Khina¹, I.P. Storozhuk¹

¹NTI Competence Center "Digital Materials Science: New Materials and Substances" at Bauman State Technical University

Moscow, Russia

^а e-mail: vlad-buryakov@mail.ru

Abstract. This work presents the development of polymer composite materials (PCMs) based on a synthesized polyethersulfone and a particulate filler of glass microspheres. Thermophysical and mechanical properties of the resulted spheroplastics in comparison with pure initial polymer are given.

Key words: Composite materials, thermoplastics, polyethersulfone, spheroplastics, dispersed-filled compositions.

Реферат

Синтезирован термопластичный полиэфирсульфон ПЭС-230, который является аналогом полиэфирсульфона «Ultrason Е», исследована его способность к растворению в различных растворителях, определена

температура стеклования, термоокислительная стабильность, механические свойства, а именно, модуль упругости, прочность и относительное удлинение при растяжении. На основе синтезированного полимера и стеклянных микросфер были изготовлены и изучены образцы сферопластов различного состава.

Введение

В современной инженерии и материаловедении наблюдается устойчивая тенденция к расширению применения полимерных композиционных материалов (ПКМ), которые прочно заняли значительную нишу в разнообразных конструкционных решениях для передовых отраслей промышленности. В последние десятилетия активно разрабатываются новые виды ПКМ на основе термопластичных матриц. Это связано с такими их преимуществами, по сравнению с термореактивными связующими, как большая ударная стойкость, отсутствие необходимости в ожидании химического отверждения связующего, возможность вторичной переработки, отсутствие токсичности, экономичность [1-4].

Для современной авиационной техники наряду со стандартными требованиями к полимерным материалам, такими как прочность, жесткость и термостабильность, на первый план выходят задачи снижения массы изделий, улучшения теплоизоляционных характеристик и обеспечения функциональности в экстремальных условиях [5-7]. В этом контексте особый интерес представляют дисперсно-наполненные сферопласты.

В данной работе был создан и исследован сферопласт на основе синтезированного нами полиэфирсульфона (ПЭС) и стеклянных микросфер. Среди множества видов наполнителей именно полые

стеклянные микросферы демонстрируют особо высокую эксплуатационную и экономическую эффективность для достижения вышеперечисленных целей. Они позволяют существенно снизить плотность композита, минимизировать усадку и коробление при переработке, придать материалу высокие тепло- и звукоизоляционные свойства, благодаря замкнутым газонаполненным сферам, а также снизить стоимость, как за счет их использования в качестве более дешёвого компонента в смеси с суперконструкционным термопластом, так и за счет снижения массы конструкции и соответственно затрат на топливо летательных аппаратов [8-10].

В Центре НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» МГТУ им. Н.Э. Баумана были созданы, исследованы и в настоящий момент масштабируются такие марки полиэфирсульфонов как: ПЭС-185, ПЭС-210, ПЭС-220, ПЭС-230, ПЭС-235, ПЭС-240, ПЭС-250 и ПЭС-255, числовые значения в обозначении которых означают температуру стеклования. В данной работе для исследований был выбран полимер ПЭС-230 на основе 4,4'-диоксидифенилсульфона (ДОДФС) и 4,4'-дихлордифенилсульфона (ДХДФС). Его характеристики, включая высокую температуру стеклования (около 230°C), хорошую гидролитическую стабильность, устойчивость к действию водяного пара и широкого спектра химических реагентов, а также отличные прочностные показатели, обуславливают его применение для создания ряда композитных материалов и изделий, работающих в жестких условиях. Например, комбинация полиэфирсульфона ПЭС-230 с полыми стеклянными микросферами позволяет создать особый класс легких композитов, в которых уникальные свойства матрицы – теплостойкость, прочность и термическая стабильность – эффективно сочетаются с малым весом и низкой теплопроводностью наполнителя [11,12].

Несмотря на очевидные перспективы, разработка таких композитов сопряжена с рядом технологических сложностей. Основными проблемами являются обеспечение достаточной адгезии на границе «полимер-наполнитель» для эффективного перераспределения нагрузок, а также подбор методов и режимов переработки, исключающих разрушение хрупких полых микросфер под воздействием высоких температур и значительных сдвиговых напряжений в вязком расплаве полиэфирсульфона. Решение этих задач требует комплексное изучение свойств сферопластов на основе полиэфирсульфона и полых стеклянных микросфер, а также разработку оптимальных рецептов и параметров технологического процесса. В этом плане, важно исследовать влияние содержания микросфер и параметров переработки композита на структурные (степень дисперсности и сохранность микросфер), физико-механические и теплофизические характеристики разработанных сферопластов.

Исходя из этого, целью данной работы стала разработка композиционных материалов (сферопластов) на основе полиэфирсульфона, наполненного стеклянными микросферами, а также комплексное исследование их свойств.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных материалов для проведения исследований был выбран синтезированный нами полиэфирсульфон марки ПЭС-230 с приведенной вязкостью 0.5 %масс. раствора в диметилформамиде (ДМФА) при 25 °С равной 0.34 дл/г и стеклянные полые микросферы, аппретированные γ -аминопропил-триэтоксисилоном диаметром 20-40 мкм производства НПО «Стеклопластик» (МО, п.г.т. Андреевка). Состав стекла и сферическая форма микросфер обеспечивают высокую прочность при

сжатию, низкое водопоглощение, малую теплопроводность, высокую химическую стойкость и радиопрозрачность [8-10].

Определение приведенной вязкости 0.5%мас. раствора ПЭС-230 проводили по ГОСТ 33768-2015 «Метод определения кинематической вязкости и расчет динамической вязкости прозрачных и непрозрачных жидкостей». Показатель текучести расплавов термопластичных сферопластов определяли на приборе «ПТР ЛАБ-11» в соответствии с ГОСТ 11645-2021 «Пластмассы. Методы определения показателя текучести расплава термопластов».

Прессование порошка сферопластов в композитные пластины осуществляли на гидравлическом прессе в соответствии с ГОСТ 31733-2012 «Прессы гидравлические. Требования безопасности». Плотность полученных сферопластов определяли по ГОСТ 15139-69 «Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы)», при этом использовали метод обмера и обвешивания.

Определение механических свойств композитных пластин из сферопластов проводили по ГОСТ 11262-2017 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение». Теплопроводность сферопластов определяли по ГОСТ 23630.2-79 «Пластмассы. Метод определения теплопроводности».

Для определения термических свойств полимера ПЭС-230 и сферопластов использовали ГОСТ Р 55134-2012 «Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 1. Общие принципы» и ГОСТ Р 57988-2017 «Композиты полимерные. Термогравиметрический анализ, совмещенный с анализом методом инфракрасной спектроскопии (ТГА/ИК)».

Дисперсность, а также сохранность микросфер оценивали при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) в соответствии с ГОСТ Р 8.631-2007 «Государственная система обеспечения единства

измерений. Микроскопы электронные растровые измерительные. Методика поверки».

Экспериментальная часть

Синтез полиэфирсульфона проводили по реакции нуклеофильного замещения атома галогена в активированном сульфоновой группой ароматическом ядре в среде N,N-диметилацетамида (ДМАА) [13]. Первой стадией реакции является получение калиевых солей ДОДФС при взаимодействии данного бисфенола с карбонатом калия (поташом), в ходе которой образуются вода и углекислый газ (рис. 1).

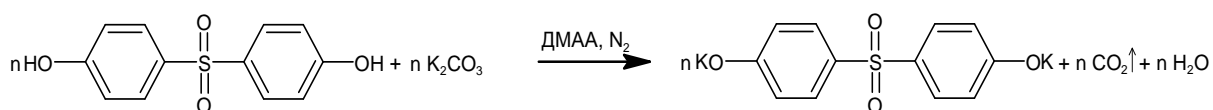


Рис.1 – Первая стадия синтеза – образование дикалиевых солей бисфенола

На второй стадии полученный дифенолят реагирует с ДХДФС с образованием полиэфирсульфона и побочного продукта хлорида калия (рис. 2).

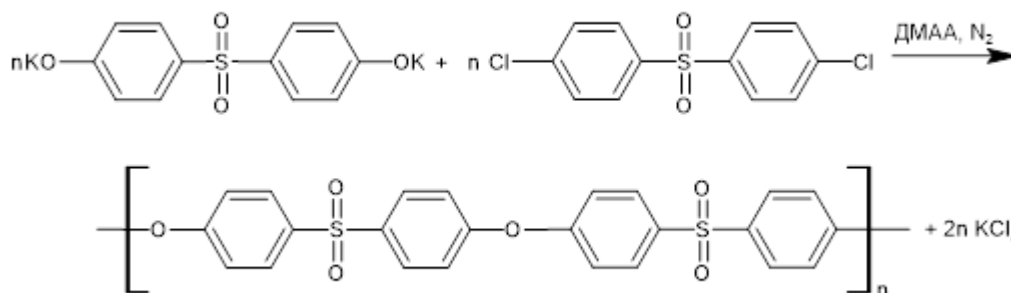


Рис. 2 – Вторая стадия синтеза ПЭС-230 – поликондексация дикалиевой соли ДОДФС с ДХДФС

Синтезированный полимер наполняли стеклянными микросферами путем внесения порошкообразного наполнителя в реакционный раствор

in situ, с последующим осаждением наполненного полимера и многократной отмывкой дистиллированной водой от солей и растворителя. Полученный коагуляционный композитный материал исследовали с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА), результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение теплофизических свойств полимера ПЭС-230 и сферопластика на его основе: T_c – температура стеклования, определенная методом ДСК, °С; $T_{2\%}$, $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ – температуры потери расплавом полимера 2, 5 и 10 % массы соответственно, °С.

Материал	Содержание микросфер, %мас.	T_c , °С	ТГА		
			$T_{2\%}$, °С	$T_{5\%}$, °С	$T_{10\%}$, °С
ПЭС-230	-	230,2	443,6	475,4	492,8
Сферопластик	5	231,1	444,0	478,5	497,3
	10	231,9	444,4	480,1	501,2
	15	232,5	444,6	483,1	504,5
	20	233,0	444,2	483,3	505,1
	25	233,6	444,3	483,6	505,8

Способность сферопластиков к переработке методами прессования и пресс-литья оценивали путем определения показателя текучести расплава (ПТР). Результаты измерений приведены в таблице 2.

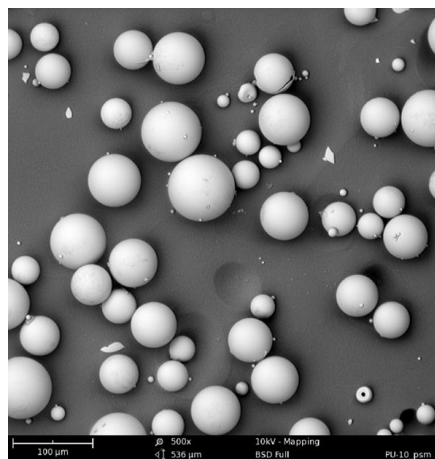
Таблица 2. Сравнение показателей текучести расплава для ПЭС-230 и сферопластов на его основе

Материал	Содержание микросфер, %мас.	ПТР, г/10мин 310°C, 5кг
ПЭС-230	-	16,7
Сферопластик	5	15,5
	10	14,9
	15	14,4
	20	8,7
	25	4,3

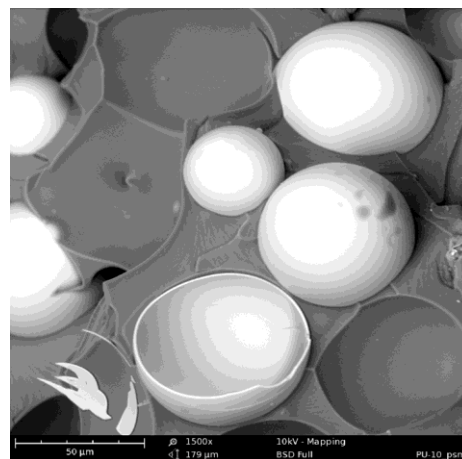
Из представленных в табл. 2 данных видно, что слабонаполненные (до 15 %масс.) сферопласты имеют ПТР близкий к ПТР матричного полимера. При увеличении содержания микросфер до 20-25 %масс. текучесть расплава заметно снижается, очевидно, в следствие формирования пространственной структуры из частиц стеклянных микросфер, которая создает значительное сопротивление течению расплава из-за резкого увеличения внутреннего трения и формирования прочной пространственной сетки из частиц наполнителя, которая препятствует течению расплава. Критическое содержание наполнителя для данной системы находится между 15% и 20%.

Прессование коагуляционных сферопластов проводили на гидравлическом прессе при 300 °С давлением 2 МПа. С целью оценки структуры полученных композитов использовали сканирующий электронный микроскоп, полученные фотографии приведены на рис. 3. Как видно из рисунка, количество разрушенных микросфер в коагуляционном сферопласте невелико, в то время как на сколе прессовочного сферопласта их число заметно выше из-за приложенной нагрузки во время хрупкого разрушения. Однако, для более точной оценки

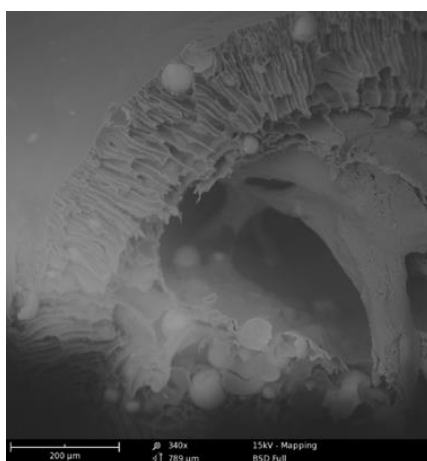
итоговой степени разрушения стеклянных микросфер необходимо будет растворить термопластичное связующее в органическом растворителе и фракционировать микросферы (разрушенные микросферы утонут, а целые всплывут).



(а)



(б)



(в)

Рис. 3 – Микрофотографии СЭМ: Исходные стеклянные микросферы (а), коагуляционный сфероласт, содержащий 10 %масс. стеклянных микросфер (б) и скол прессовочного сфероласта содержащего 10 %масс. стеклянных микросфер (в).

Механические свойства прессованных пластин из сфероластов различной степени наполнения приведены в таблице 2. Как видно из таблицы, наполнение ПЭС-230 стеклянными микросферами (до 15 %масс.) приводит к увеличению модуля Юнга материала, однако, прочность при разрыве и относительное удлинение образцов снижаются. При высоком

содержании микросфер (25 %мас.) вырубка лопаток из пластины сопровождается образованием дефектов, что делает невозможным проведение измерений.

Таблица 3. Сравнение механических свойств и теплопроводности полимера ПЭС-230 и сферопластов на его основе

Материал	Содержание микросфер, %	ρ , г/см ³	E_p , ГПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %	λ , Вт/(м·К)
ПЭС-230	-	1.37	2.17	70.69	5.9	0.20
Сферопласт	5	1.10	2.82	65.45	4.9	0.19
	10	0.86	3.11	61.66	4.1	0.17
	15	0.79	3.56	58.74	3.7	0.14
	20	0.70	2.6	29.21	1.8	0.13
	25	0.76	-	-	-	0.12

Теплопроводность прессовочных сферопластов на основе ПЭС-230 и стеклянных микросфер определяли на пластинах толщиной 3 мм. Как видно из данных, представленных в таблице 3, теплопроводность изученных материалов практически линейно зависит от содержания микросфер и находится на низком уровне (0.12-0.20 Вт/(м·К)). Объясняется это тем, что воздух внутри микросфер имеет очень низкую теплопроводность, ~ 0.026 Вт/(м·К), и эффективно прерывает пути теплопередачи через матрицу. С увеличением массовой доли микросфер плотность композита падает, а количество воздушных полостей растет, что ведет к монотонному снижению теплопроводности.

Выводы и рекомендации

Таким образом, в ходе работы был синтезирован литьевой суперконструкционный термопласт ПЭС-230 и на его основе получены коагуляционные сферопласты путем введения стеклянных микросфер в

реакционный раствор в конце синтеза полимера, осаждения композита в воду, отмывки от солей и растворителя и сушки материала. Показано, что термопластичные сферопласты, содержащие до 25 %масс. стеклянных микросфер могут перерабатываться через расплав методами горячего прессования или пресс-литья. Оптимальное содержание микросфер в композите составляет 15 %масс. Термопластичный сферопласт на основе ПЭС-230 такого состава имеет хорошие прочностные свойства, теплостойкость на уровне 232°C (определенную методом ДСК), низкую теплопроводность и, благодаря такому комплексу свойств, может найти применение в качестве облегченного композитного материала с хорошими теплоизоляционными, звукоизоляционными и конструкционными свойствами.

Благодарность

Работа выполнена в рамках программы государственной поддержки центров Национальной технологической инициативы на базе образовательных организаций высшего образования и научных организаций (Центр НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» при МГТУ им. Н.Э.Баумана).

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент РФ № 2768641 С1. Способ получения высокопрочных, термо- и огнестойких сферопластиков / В.А. Лапинский, А.П. Сычев, В.В. Бардушкин, А.А. Сычев, И.В. Колесников, В.Б. Яковлев, А.В. Бардушкин; патентообладатель – ФГБУН «ФИЦ Южный научный центр РАН». – № 2021106591; заявл. 12.03.2021; опубл. 24.03.2022. – Бюл. № 9.

2. Кулик В.И., Нилов А.С. Технология композитов на основе термопластичных связующих: учеб. пособие. – СПб.: БГТУ «Военмех» им. Д. Ф. Устинова, 2020. – 57 с.

3. Патент РФ № 2749051 С1. Лопасть воздушного винта летательного аппарата и способ её изготовления / Д.Н. Махотин, В.Н. Мымрин, А.В. Козловский; патентообладатель – АО «Московский машиностроительный завод “Вперёд”». – № 2020127702; заявл. 19.08.2020; опубл. 03.06.2021.

4. Storozhuk I.P., Khina A.G., Bulkatov D.P., Buryakov V.S., Kuleznev A.S. Synthesis and Study of Melt Processing of Polyarylate-Polysulfone Cardo Block Copolymers // Polymer Science. Series B. – 2024. – Vol. 66, No. 6. – P. 693–702. DOI: 10.1134/S1560090425600275.

5. Zhang Q., Zhang X., Mai Y., et al. Review of lightweight, high-temperature thermal insulation materials for aerospace // Materials. – 2025. – Vol. 18, No. 10. – Article 2383. DOI: 10.3390/ma18102383.

6. Hamzat A.K., Ijasan O., et al. Fiber-reinforced composites for aerospace: a review // Advanced Composites and Hybrid Materials. – 2025. – Vol. 8. – Article 114. DOI: 10.1007/s42114-024-01192-y.

7. Bulkatov D.P., Storozhuk I.P., Khina A.G., Kuleznev A.S., Buryakov V.S., Prokopova E.V. Novel Melt-Processible Copolyetherimides Based on 4,4'-Diaminodiphenylmethane: Synthesis and Study // Polymer Science. Series B. – 2025. – Vol. 67, No. 1. DOI: 10.1134/S1560090425600718.

8. Afolabi L.O., Orue A., Ibadode A.O., et al. Syntactic foams: formulations, production techniques, and applications // Journal of Materials Research and Technology. – 2020. – Vol. 9, No. 5. – P. 10698–10718. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.07.074

9. Jeong A., Son S.M., Lee S., Seong D.G. Hollow glass microsphere/polydopamine/glass fiber reinforced composites with high thermal

insulation performance: inhibiting conductive and radiative heat transfer // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2024. – Vol. 179. – Article 108041. DOI: 10.1016/j.compositesa.2024.108041.

10. Аристова Е.Ю., Денисова В.А., Дрожжин В.С., Куваев М.Д., Куликов С.А., Максимова Н.В., Пикулин И.В., Потемкин Г.А., Редюшев С.А., Самсонов Г.Ю., Скорочкин Ю.В. Композиционные материалы с использованием полых микросфер // Авиационные материалы и технологии. – 2018. – № 1(50). – С. 52–57. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-52-57.

11. Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Волокитин Г.Г., Волокитин О.Г. Технологические основы получения микросфер из тугоплавких оксидов термической плазмы: монография. – Томск: Изд-во Томского государственного архитектурно-строительного университета, 2023. – 139 с.

12. Вергейчик А.В., Ключникова Н.В., Педан Д.О., Клепикова М.А. Перспективы развития производственных технологий полиэфирсульфоновых изделий // Молодёжный вестник Новороссийского филиала Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. – 2025. – Т. 5, № 2. – С. 61–65. – DOI: 10.51639/2713-0576_2025_5_1_61.

13. Storozhuk I.P., Bulkatov D.P., Khina A.G., Buryakov V.S., Kuleznev A.S., Orlov M.A. Development of Polyethersulfones for Modification of Epoxy Resins // Polymer Science. Series B. – 2024. – Vol. 66. – P. 514–523. – DOI: 10.1134/S1560090424601481.

УДК 621.315.616.97.

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ,
МОДИФИЦИРОВАННОЙ АЛКОКСИСИЛАНАМИ В
САНТИМЕТРОВОМ ДИАПАЗОНЕ СВЧ–РАДИОЧАСТОТ**

В.Ю. Чухланов, М.С. Шамарин

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»*

Владимир, Россия

e-mail: vladsilan@mail.ru; miroslav.shamarin@mail.ru

Аннотация. Для улучшения свойств эпоксидных смол, применяемых в различных отраслях промышленности целесообразна их модификация. Улучшение диэлектрических характеристик возможно при модификации алкоксисиланами в небольших количествах. Ввиду реакционной способности алкоксисиланов необходимо определить оптимальные количества модификатора в композиции, при заданных условиях отверждения

Ключевые слова: СВЧ-диапазон, алкоксисиланы, эпоксидные смолы, тангенс угла диэлектрических потерь, диэлектрическая проницаемость.

**DIELECTRIC PROPERTIES OF EPOXY RESIN MODIFIED WITH
ALKOXYSILANES IN THE CENTIMETER RANGE OF MICROWAVE
RADIO FREQUENCIES**

V.Yu. Chukhlanov, M.S. Shamarin

*Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Vladimir
State University named after Alexander Grigoryevich and Nikolai Grigoryevich
Stoltov"*

Vladimir, Russia

e-mail: vladsilan@mail.ru; miroslav.shamarin@mail.ru

Abstract: to improve the properties of epoxy resins used in various industries, it is advisable to modify them. Improvement of dielectric characteristics is possible with modification by alkoxy silanes in small quantities. Due to the reactivity of alkoxy silanes, it is necessary to determine the optimal amounts of the modifier in the composition, under specified curing conditions

Keywords: *microwave range, alkoxysilanes, epoxy resins, tangent of the dielectric loss angle, dielectric permeation.*

Реферат: В представленной работе изучены диэлектрические характеристики эпоксидиановой смолы модифицированной кремнийорганическими соединениями, с целью улучшения диэлектрических характеристик в сантиметровом СВЧ-радиодиапазоне. В результате проведенных исследований установлено, что диэлектрические характеристики модифицированных алкоксисиланами материалов улучшились, а водопоглощение ниже, чем не модифицированных. Это приводит к снижению диэлектрических потерь и к более высокой стабильности электрических свойств в процессе эксплуатации материалов на основе эпоксидиановых смол. Перспективным является использование в качестве модификатора алкоксисиланов, однако данные по диэлектрическим характеристикам таких материалов в СВЧ - радиодиапазоне крайне разрознены и противоречивы.

Вводная часть

В настоящее время реакционноспособные олигомеры в качестве полимерных связующих находят самое широкое применение в композиционных материалах с различными наполнителями как природного, так и искусственного происхождения [1]. Такими добавками являются волокна, например из полиэфиркетона [2] или углеродные, базальтовые и металлические связующие в различном виде [3], сплошные и полые микросферы из стекла, граната или корунда, однако, стоит отметить, что они так же могут влиять на кинетику отверждения [4,5]. Эти материалы сочетают высокую механическую прочность с хорошими диэлектрическими свойствами [6-8]. При создании композиции с уникальными характеристиками необходимо экспериментальное определение оптимальных характеристик материала, зависящих от

количества и вида матрицы и наполнителей, а также связующих [9,10]. Это свойство позволяет использовать композиционные материалы в качестве элементов конструкций стационарных и мобильных радиолокационных станций, защитных радиопрозрачных экранов космических аппаратов и межпланетных станций и т. д. [11-13]. Для таких материалов в качестве связующих наиболее часто используют эпоксидные смолы, например полученные на основе взаимодействия эпихлоргидрина с дифинилпропаном (ЭД) хлорсодержащего ароматического диамина и эпихлоргидрина (ЭХД) [14-16]. Для высокотемпературных условий эксплуатации используют смолы на основе эпихлоргидрина и п-аминофенола [17]. Однако, большое влияние оказывают процессы, проходящие в композиции в ходе её создания, а именно агрегация, наномодифицирование, а именно увеличение размера частиц микродисперсной фазы и возникновение ориентации частиц и др. [18]

Композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров широко применяются на практике за счет высокой теплостойкости, низкой хрупкости, малой усадки при отверждении, стабильности технологических свойств и ряда других свойств [19-22]. Однако характеристики этих материалов не всегда соответствуют требованиям современной техники, поэтому получение материалов, обладающих улучшенными показателями, имеет важное научно-техническое значение. При использовании эпоксидных смол в технике СВЧ в процессе эксплуатации наблюдается определенная нестабильность диэлектрических характеристик [23].

Методика исследования

Объекты исследования

В качестве объектов исследования в данной работе была выбрана эпоксидная диановая смола (ЭС) марки ЭД-20 (ГОСТ 10587–84), в качестве модификатора были использованы химически чистые

тетраэтоксисилан и тетрапропоксисилан. В качестве отверждающего агента был использован полиэтиленполиамин.

Получение образцов

Образцы получали путем смешивания 100 масс.ч. эпоксидной смолы, 10 масс. ч. полиэтиленполиамин и заданного количества модификатора. Композиция заливалась в форму, где отверждалась при комнатной температуре в течение 24 часов. Затем проводилось доотверждение при температуре 70 град в течение 4 часов. Отвержденные образцы подвергались прецизионной механической обработке для точного расположения в волноводе.

Методы исследования

Определение диэлектрических характеристик модифицированной эпоксидиановой смолы в сантиметровом СВЧ-радиодиапазоне проводили волноводным методом. Измерительный комплекс состоял из прецизионной измерительной линии P1-20, перестраиваемого генератора M31102-1 на диоде Ганна (8-11 ГГц), ферритового вентиля и отрезка волновода стандартного сечения 10 x 23 мм. Образец помещался внутри волновода, торец которого накоротко замыкался посеребренной медной пластиной. На основе измерений смещения положения минимума КСВН, величины КСВН и по известным постоянной распространения, длине волны в свободном пространстве λ_0 для данной рабочей частоты и критической длине волны в волноводе $\lambda_{кр}$ вычислялся тангенс угла потерь $\text{tg } \delta$ и диэлектрическая проницаемость ϵ [24]. Расчеты диэлектрической проницаемости ϵ , угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ проводились с использованием программного обеспечения MathCad.

Определение влагопоглощения. Образцы в форме куба с гранью 20 мм взвешивались для определения начальной массы. Далее они помещались в эксикатор, предварительно заполненный водой в нижней части, на сетку. Образцы выдерживались в плотно закрытом эксикаторе в

течение 24 часов при температуре 25 градусов (относительная влажность 98%). По истечении указанного времени образцы вновь взвешивались. Влапоглощение В % определялось по формуле:

$$B = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100,$$

где m_0 – масса исходного образца, г; m_1 – масса образца после выдержки в эксикаторе, г.

Экспериментальная часть

Неотвержденные эпоксидные смолы представляют собой сравнительно низкомолекулярные продукты, содержащие реакционноспособные эпоксидные группы. Отвердители взаимодействуют главным образом с концевыми группами, образуя трехмерные пространственные структуры. Поэтому чем меньше молекулярная масса смолы и чем больше эпоксидное число, тем гуще пространственная сетка, которая образуется при отверждении смолы.

Используемые в работе в качестве алкоксисиланы характеризуются значительной реакционной способностью за счет наличия алкоксигрупп. В связи с этим можно сделать предположение, что изучаемый в работе продукт взаимодействия эпоксидной смолы, алкоксисилана и полиэтиленполиаминa вероятнее всего представляет собой трехмерно-сшитый полимер, в котором макромолекулы эпоксидного полимера дополнительно сшиты реакционноспособным кремнийорганическим соединением. В связи с этим можно ожидать повышения устойчивости композиции к внешним неблагоприятным факторам, в том числе к перепадам температур, к действию паров органических растворителей и соответственно к стабильности диэлектрических свойств.

Важнейшим параметром связующих для композиционных материалов работающих в области сверхвысоких радиочастот является

приемлемая относительная диэлектрическая проницаемость ϵ и тангенс угла диэлектрических потерь. При действии на полимер электрического поля наблюдается поляризация материала. При этом вид поляризации - электрический, дипольно-релаксационный, ионный зависит от химического и физическим строения полимера.

Значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь позволяют определить граничные условия, в которых полимерные композиционные материалы можно эффективно применять. Если параметры внешнего электромагнитного поля превышают предельные для конкретной пластмассы значения, то наступает полная потеря электрических свойств. Наличие полярных групп в эпоксидной смоле в целом ухудшают их диэлектрические свойства. Однако процессы сшивки и увеличение молекулярной массы в целом улучшают диэлектрические свойства связующего. Непрореагировавшие гидроксильные группы обуславливают гидрофильность полимеров, увеличивая влагопоглощение. В результате чего резко увеличиваются диэлектрические потери в материале. Можно предположить, что введение алкоксисиланов в эпоксидную смолу будет приводить к появлению гидрофобных свойств в связующем и соответственно к повышению стабильности материала в процессе эксплуатации. Данное предположение подтверждает поведение капли воды, нанесенное на поверхность образцов отвержденной смолы. На образце из немодифицированной смолы, краевой угол смачивания составляет около 50 градусов. Такой краевой угол смачивания характерен для гидрофильных материалов. На образцах с добавками тетроэтоксисилана и тетрапропоксисилана от трех и выше процентов, краевой угол смачивания превышает 90 градусов, что говорит о гидрофобности материала.

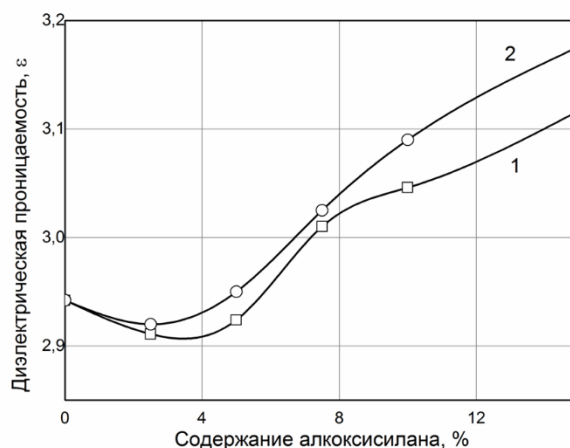


Рис. 1 – Зависимость диэлектрической проницаемости от содержания алкоксисилана: 1 – тетраэтоксисилан, 2 – тетрапропоксисилан

Результаты исследований показали, что диэлектрическая проницаемость в значительной степени зависит как от природы алкоксисилана так и его содержания. На рис.1 приведены зависимости диэлектрической проницаемости композиций на частоте 9,8 ГГц, исходя из количества, используемого в них алкоксисилана. На кривой 1 видно, что добавление в небольших количествах тетраэтоксисилана (2–3%) в целом приводит к незначительному снижению диэлектрической проницаемости. Это связано, по-видимому, с полным взаимодействием алкоксисилана с реакционноспособными группами смолы. При содержании алкоксисилана выше пяти процентов наблюдается резкий рост диэлектрической проницаемости. Это можно объяснить появлением значительного количества полярных продуктов непрореагировавшего тетраэтоксисилана.

При введении тетрапропоксисилана диэлектрическая проницаемость практически не изменяется вплоть до концентрации модификатора 5% (рис.1 кривая 2). Как и в случае с тетраэтоксисиланом, при концентрации ТПС свыше 5% значение диэлектрической проницаемости начинает резко возрастать. Причем при содержании тетрапропоксисилана 15%, значение диэлектрической проницаемости превышает показатели образцов с

аналогичным количеством тетраэтоксисилана. Это связано, по-видимому, с тем, что ТПС является более стабильным соединением по сравнению с тетраэтоксисиланом. В связи с этим при одинаковых концентрациях продукты частичного гидролиза тетраэтоксисилана имеют значительно меньшую диэлектрическую проницаемость, чем чистый тетрапропоксисилан.

Тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) в диэлектрике определяется как отношение суммарных потерь мощности в этом материале к произведению напряжения и тока в конденсаторе, в котором этот материал используется как диэлектрик. Величина $\text{tg } \delta$ численно равна доле запасенной в диэлектрике энергии, необратимо рассеиваемой в виде теплового излучения. Поскольку в полимерах отдельные кинетические фрагменты макроцепей, их ответвления, боковые группы и отдельные группы атомов совершают независимые колебательные движения, то и возникающие диэлектрические потери могут носить различный характер в зависимости от размера кинетических фрагментов и собственной частоты их колебательных движений [8]. Возникают дипольно-сегментальные потери, обусловленные колебательными движениями фрагментов макроцепей и дипольно-групповые потери, вызванные изменением ориентации полярных групп. Дипольно-сегментальные потери зависят от природы отвердителей и густоты сетки. Важной особенностью диэлектрических свойств полимеров в диапазоне СВЧ является наличие «фона» потерь, т. е. поглощения, слабо зависящего от частоты и температуры. В ранее проведенных работах было показано, что в основном фоновые потери при прохождении СВЧ радиоизлучения через диэлектрический материал зависят от полярности основной цепи макромолекулы полимера. Увеличение числа мономерных звеньев сопровождается существенным возрастанием этих потерь [24,25].

На величину рассматриваемых потерь будут влиять и полярные низкомолекулярные примеси и в особенности влага. В результате в области СВЧ наблюдается преобладание процесса дипольной релаксации. Эксперимент показал, что при введении алкоксисиланов в композицию в количестве 1,5–3,5 % наблюдается незначительное снижение тангенса угла диэлектрических потерь и затем его последующее резкое возрастание (рис.2).

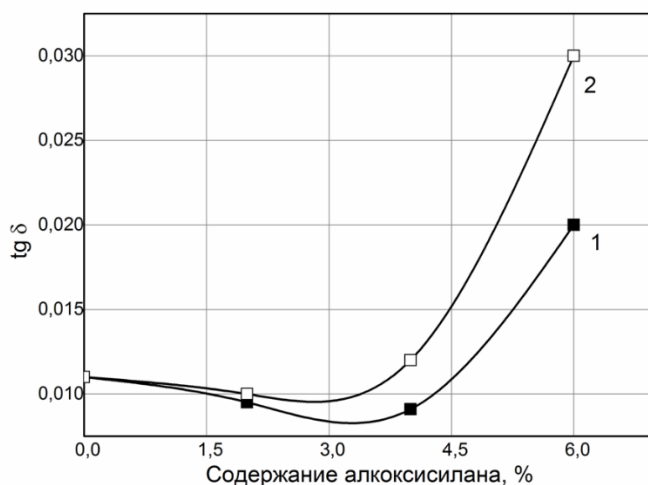


Рис. 2 – Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от содержания алкоксисилана: 1 – тетраэтоксисилан, 2 – тетрапропоксисилан

При этом отчетливое снижение потерь в области концентрации модификатора 2,5–3,5% просматривается в случае использования тетраэтоксисилана (кривая 1). Это в очередной раз подтверждает, что при этих концентрациях происходит полное взаимодействие алкокси - групп тетраэтоксисилана с эпокси - группами эпоксидной смолы. При использовании тетрапропоксисилана (кривая 2) тангенс угла диэлектрических потерь значительно выше и уже при содержании 6 % в полтора раза превышает потери в композиции с аналогичным содержанием тетраэтоксисилана. Значительные диэлектрические потери в этом случае,

по всей видимости, связаны с присутствием в композиции непрореагировавших низкомолекулярных алкоксисиланов.

На диэлектрические характеристики композиции в СВЧ – радиодиапазоне в значительной степени будет влиять влагопоглощение материала. Так в таблице 1 приведены значения влагопоглощения и тангенса угла диэлектрических потерь на частоте 9,8 ГГц модифицированных и немодифицированных образцов до и после выдержки в эксикаторе в условиях 98% относительной влажности.

Таблица 1 Показатели модифицированных и не модифицированных образцов до и после выдержки во влажной среде

Показатели	Модификатор отсутствует		Модификатор ТПС (3%)		Модификатор тетраэтоксисилан (3%)	
	До выдержки	После выдержки	До выдержки	После выдержки	До выдержки	После выдержки
Потери радиопрозрачности, Дб/см	0,0112	0,0161	0,0091	0,0113	0,0078	0,0092
Влагопоглощение, %	-	0,27	-	0,18	-	0,19

Вне зависимости от природы модификатора влагопоглощение модифицированных образцов значительно ниже, чем немодифицированных. Тоже относится и к диэлектрическим потерям. Таким образом, можно сделать предположение о более высокой стабильности в процессе эксплуатации модифицированных эпоксидных смол.

Выводы

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- Введение алкоксисиланов в композицию приводит к химическому взаимодействию между модификатором и эпоксидной смолой и появлению гидрофобного эффекта;
- При содержании в связующем модификатора тетраэтоксисилана от 2 до 4 процентов наблюдается улучшение диэлектрических свойств композиции в сантиметровом СВЧ радиодиапазоне;
- Увеличение содержания алкоксисиланов в связующем свыше 5 процентов приводит к необратимым ухудшениям диэлектрических свойств, что делает неприемлемым их использование в композициях используемых в технике сверхвысоких частот.
- Возможность прикладного использования разработанных материалов в антенно-фидерных трактах и радиоэлектронных устройствах техники СВЧ диапазона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Щербакова, Т. П. Модификация эпоксидного композиционного материала биогенным кремнеземом / Т. П. Щербакова, И. Н. Васенева // Наноиндустрия. – 2019. – Т. 12, № 7-8(93). – С. 424–433.
2. Полиэфиркетонкетон и композиты на его основе (обзор) / Ж. И. Курданова, К. Т. Шахмурзова, А. А. Жанситов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2023. – № 5(407). – С. 5–19.
3. Петрова, Г. Н. Конструкционные материалы на основе армированных термопластов / Г. Н. Петрова, Э. Я. Бейдер // Российский химический журнал. – 2010. – Т. 54, № 1. – С. 34–40.

4. Ушмарин, Н. Ф. Влияние микросфер на свойства агрессивостойких резин / Н. Ф. Ушмарин, Е. Н. Егоров, Н. И. Кольцов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2021. – Т. 64, № 2. – С. 49–55.
5. Зарубина, А. Ю. Реокинетика эпоксидианового олигомера при отверждении в присутствии твердой поверхности наполнителей / А. Ю. Зарубина, А. Н. Трофимов, И. Д. Симонов-Емельянов // Пластические массы. – 2013. – № 7. – С. 32–34.
6. Handbook of Composites / ed. by S. T. Peters. – 2nd ed. – Springer, 1997. – 1118 p.
7. Yoonessi, M. Carbon Nanotube Epoxy Nanocomposites: The Effects of Interfacial Modifications on the Dynamic Mechanical Properties of the Nanocomposites / M. Yoonessi, M. Lebrón-Colón, D. Scheiman, M. A. Meador // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2014. – Vol. 6, № 19. – P. 16621–16630.
8. Chen, L. Enhanced Epoxy/Silica Composites Mechanical Properties by Introducing Graphene Oxide to the Interface / L. Chen, S. Chai, K. Liu, N. Ning, J. Gao, Q. Liu, F. Chen, Q. Fu // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2012. – Vol. 4, № 8. – P. 4398–4404.
9. Перспективы использования кремнийорганических полимеров при создании современных материалов и покрытий различных назначений / И. Д. Краев, О. В. Попков, Е. М. Шульдешов [и др.] // Труды ВИАМ. – 2017. – № 12(60). – С. 5.
10. Капсулирование дисперсных частиц оксида меди (I) полилактидом / М. П. Данилаев, Н. В. Дорогов, С. В. Дробышев [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2023. – Т. 25, № 1. – С. 27–36.
11. Эпоксидные композиты, модифицированные каменноугольной смолой / В. Т. Ерофеев, А. Д. Богатов, И. Э. Кондакова [и др.] //

Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2024.
– Т. 16, № 6. – С. 533–548.

- 12.Chukhlanov, V. Yu. Polyorganosiloxane-Based Heat-Resistant Sealant with Improved Dielectric Characteristics / V. Yu. Chukhlanov, E. N. Tereshina // Polymer Science, Ser. C. – 2007. – Vol. 49, № 3. – P. 288–291.
- 13.Chukhlanov, V. Yu. Dielectric Characteristics of Syntactic Materials based on hollow ceramic microspheres with Organosilicon binders / V. Yu. Chukhlanov, É. P. Sysoev // Glass and Ceramics. – 2004. – Vol. 61, № 5-6. – P. 190–191.
- 14.Шуклин, С. Г. Исследование физико-химических процессов во вспучивающихся композициях на основе эпоксидной смолы / С. Г. Шуклин, В. И. Кодолов, А. П. Кузнецов // Химическая физика и мезоскопия. – 2000. – Т. 2, № 1. – С. 5–11.
- 15.Соловьева, О. Ю. Исследование эффективности действия эпоксидной смолы в композициях на основе Бутадиен-нитрильного каучука и кремнекислотного наполнителя / О. Ю. Соловьева, Д. В. Овсянникова, И. С. Каменский // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55, № 12. – С. 110–113.
- 16.Allaoui, A. Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite / A. Allaoui, S. Bai, H. M. Cheng, J. B. Bai // Composites Science and Technology. – 2002. – Vol. 62, № 15. – P. 1993–1998.
- 17.Зимин, Д. Е. Физико-химические и реологические основы создания полимерных композиционных материалов для изготовления композитных баллонов на их основе / Д. Е. Зимин, А. Н. Блазнов // Ползуновский вестник. – 2018. – № 4. – С. 164–169.

- 18.Деев, И. С. Некоторые эффекты процесса наноструктурирования термореактивных матриц / И. С. Деев, А. Г. Гуняева // Композиты и наноструктуры. – 2017. – Т. 9, № 3-4(35-36). – С. 179–190.
- 19.Васильева, А. А. Обзор физико-механических свойств связующих на основе винилэфирных смол / А. А. Васильева, А. Г. Туисов // Ползуновский вестник. – 2024. – № 4. – С. 228–235.
- 20.Реактопласты на основе бис-фталонитрилов в качестве термостойких матриц для полимерных композиционных материалов / Б. А. Булгаков, О. С. Морозов, И. А. Тимошкин [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2021. – Т. 63, № 1. – С. 54–94.
- 21.Органоминеральные композитные материалы на основе натриевого жидкого стекла, 2,4-толуилендиизоцианата, эпоксидного олигомера и полиизоцианата / А. А. Аскадский, Е. С. Афанасьев, М. Д. Петунова [и др.] // Доклады Академии наук. – 2018. – Т. 481, № 1. – С. 47–52.
- 22.Апексимов, Н. В. Структурообразование и процессы усадки в наполненных эпоксидиановых олигомерах при отверждении / Н. В. Апексимов, А. Н. Трофимов, И. Д. Симонов-Емельянов // Пластические массы. – 2013. – № 10. – С. 9–13.
- 23.Alentyev, A. Yu. The binder for composite polymer materials / A. Yu. Alentyev, M. Yu. Iablokova. – M. : MSU publishing, 2010. – 69 p.
- 24.Blythe, T. Electrical Properties of Polymers / T. Blythe, D. Bloor. – Cambridge : Cambridge University Press, 2008. – 496 p.
- 25.Park, S. J. A study on dielectric characteristics of fluorinated polyimide thin film / S. J. Park, K. S. Cho, S. H. Kim // Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – Vol. 272. – P. 384–390.

УДК 543.632.542

СОЗДАНИЕ САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩЕЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МИКРОКАПСУЛ С ЗАЛЕЧИВАЮЩИМ АГЕНТОМ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

И.В. Шеломенцев, Т.А. Гребенева

АО “Препрег-СКМ”

Москва, Россия

e-mail: i.shelomentsev@umatex.ru, t.grebeneva@umatex.ru

Аннотация. Синтезированы микрокапсулы из карбамидоформальдегида, наполненные эпоксидной смолой, изучены их размеры и морфология. Получены самовосстанавливающие системы на основе капсул и избытка отвердителя в эпоксидной композиции, продемонстрирован эффект самовосстановления как в отвержденной эпоксидной системе, так и в ПКМ.

Ключевые слова: эпоксидная смола, капсулирование, самовосстановление, ПКМ.

THE DEVELOPMENT OF A SELF-HEALING SYSTEM FOR POLYMER COMPOSITE MATERIALS BASED ON MICROCAPSULES THAT CONTAIN A HEALING AGENT

I.V. Shelomentsev, T.A. Grebeneva

Moscow, Russia

e-mail: i.shelomentsev@umatex.ru, t.grebeneva@umatex.ru

Abstract. Microcapsules of carbamide-formaldehyde filled with epoxy resin were synthesized, their sizes and morphology were studied. Self-healing systems based on capsules and an excess of hardener in the epoxy composition were obtained, and the self-healing effect was demonstrated both in the cured epoxy system and in the PCM.

Keywords: epoxy resin, encapsulation, self-healing, PCM.

Реферат. Создание самовосстанавливающихся материалов является достаточно сложным и в то же время актуальным исследованием. Свойство самовосстановления можно описать, как возможность материала

к полному или частичному воспроизведению первоначального набора эксплуатационных свойств после повреждения изделия. Введение в полимерные материалы систем залечивания дефектов позволяет значительно повысить срок службы изделий на их основе. В рамках данной работы разработана система самовосстановления на основе микрокапсул, наполненных эпоксидной смолой, и избытка отвердителя в эпоксидной композиции. Продемонстрированы свойства самовосстановления на примере отвержденной эпоксидной композиции и ПКМ.

Полимерные материалы широко используются для изготовления деталей в биомедицинской, микроэлектронной, транспортной и аэрокосмической областях. В процессе их эксплуатации могут возникать разрывы и микротрещины, что приводит к выходу из строя изделий. В отличие от биоматериалов, заживление повреждений полимеров невозможно, однако потребность в долговечных изделиях с возможностью автономного восстановления возникает во многих сферах применений. Следовательно, разработка самозалечивающихся полимеров привлекла массовое внимание исследователей.

С момента разработки конструкционного стекловолокна и углеродных волокон наблюдается постепенный рост использования полимерных композитов в области конструкционных материалов. Они варьируются от гражданской инфраструктуры до высокопроизводительных транспортных средств, таких как гоночные автомобили и военные самолеты. В данных областях особые механические свойства композита могут быть использованы для повышения эффективности конструкции по сравнению с металлическими конструкциями. Однако существуют также опасения по поводу

последствий повреждения при ударе для структурной целостности такого композиционного материала. Так, повреждение при ударе может привести к значительным микротрещинам матрицы и расслоению в объеме композита, оставляя при этом мало видимых следов на внешней поверхности. В результате снижается конструктивная способность, и это может привести к преждевременному выходу из строя изделия, если повреждение не будет обнаружено и устранено. Повреждение также может стать путем проникновения агрессивных веществ в конструкцию.

Было рассмотрено несколько подходов для преодоления проблем, связанных с повреждениями при ударе. На фундаментальном уровне были достигнуты успехи в химической разработке новых модифицированных смол, позволяющих изготавливать более прочные матрицы, которые более устойчивы к ударам. Также были рассмотрены дополнительные поверхностные слои, которые поглощают большую часть энергии удара при механическом воздействии на материал и не затрагивают основной конструкционный композит, но добавляют некоторый вес.

Важно не только обнаружение повреждения на ранней стадии, но и восстановление структурной прочности и жесткости композитной конструкции после того, как произошло повреждение. Для ремонта композитных материалов было разработано несколько методов, большинство из которых включают удаление поврежденной области и повторное уплотнение композитной конструкции в зазоре, обеспечивая эффективную передачу нагрузки между исходной конструкцией и ремонтной заплатой. Такие методы действительно восстанавливают значительный процент прочности и жесткости, но они могут быть трудоемкими.

Более новой концепцией является самовосстановление, когда поврежденная конструкция восстанавливается с помощью материалов, уже содержащихся в ней. Самовосстанавливающаяся система может быть

помещена в другой материал с хрупкими стенками, например в полые трубки или капсулы. Эти контейнеры разбиваются при ударе и позволяют жидкому самовосстанавливающему материалу поступать в места повреждения, где залечивающий агент впоследствии затвердевает. Такая методика была впервые предложена Драем [1], который определил полые стеклянные трубки как потенциальный контейнер для ремонтной системы. Первоначально система была изучена для заделки трещин в бетоне, и для этой цели была разработана трехкомпонентная система из метилметакрилата. Восстановление прочности и гибкости было продемонстрировано для конкретных бетонов с использованием метода самовосстановления [2].

На начальном этапе исследования и создания самовосстанавливающихся композитов с полимерной матрицей использовались полые стеклянные капилляры, которые являются большими по сравнению с армирующими волокнами в композите. Такие большие волокна могут выступать в качестве мест инициирования разрушения композита, и это наблюдалось в композитах, использующих оптические волокна в качестве датчиков повреждений.

Наиболее современным подходом является включение восстанавливающих компонентов в полимерную матрицу, используя микрокапсулы, наполненные восстанавливающей смолой или отвердителем, с относительно хрупкой оболочкой. [3] Аналогичные системы были разработаны для медицины и нашли свое широко применение в системах адресной доставки, этот подход можно было бы адаптировать для ремонтных систем.

Другим подходом является концепция самовосстанавливающегося полимера, основанная на введении обратимых связей в архитектуру полимерной матрицы: супрамолекулярные связи, такие как водородные связи [4] или структуры хозяин-гость в виде металлических лигандов [5] и

термообратимые связи Дильса-Альдера [6]. Благодаря термообратимому характеру соединений Дильса-Альдера микротрещины могут быть “залечены” столько раз, сколько требуется в цикле термического нагрева и охлаждения, что позволяет восстанавливать соединения Дильса-Альдера.

Целью данной работы является разработка и оптимизация процесса капсулирования эпоксидной смолы в карбамидоформальдегидную оболочку, создание самовосстанавливающейся системы в эпоксидной матрице из микрокапсул и избытка алифатического отвердителя, а также формирование самовосстанавливающегося полимерного композиционного материала методом вакуумной инфузии.

При капсулировании большую роль играет изначальный размер капель инкапсулируемого вещества и соответственно метод приготовления эмульсии.

Эмульсию готовили с помощью диссольвера на скорости 2000, 3000 и 4000 об/мин в течение 30 минут и с помощью ультразвуковой бани на мощностях 50 и 100% по 10 минут.

Было установлено влияние метода подготовки эмульсии на размеры получаемых капсул (табл. 1).

Таблица 1 – Влияние метода приготовления эпоксидной эмульсии на средний размер капсул

Метод приготовления эпоксидной эмульсии	Средний размер капсул, мкм
Диссольвер, 2000 об/мин, 30 мин	55,07
Диссольвер, 3000 об/мин, 30 мин	45,17
Диссольвер, 4000 об/мин, 30 мин	42,25
УЗ, 50% мощность, 10 мин	14,07
УЗ, 100% мощность, 10 мин	6,91

Средний размер капсул, полученных с помощью подготовки эмульсии на диссольтвере при скорости перемешивания 2000, 3000, 4000 об/мин составили 55,07, 45,17 и 42,25 мкм соответственно. При использовании ультразвука на мощности 50 и 100% для лучшего диспергирования эмульсии были синтезированы капсулы с средними размерами 14,07 и 6,91 мкм.

Морфологию капсул изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). В ходе подготовки образцов для анализа на СЭМ материал был многократно промыт ацетоном и водой и высушен при комнатной температуре. При высушивании образцов наблюдается сильное слипание капсул, что видно на полученных фотографиях (рис. 1). Агломераты состоят из структур около сферической формы, размеры которых совпадают с диапазоном размеров полученных с помощью других методов анализа. На поверхности полученных капсул наблюдается образование неоднородной бугристой стенки из карбамидоформальдегида. Несмотря на то, что карбамидоформальдегид достаточно хрупкий материал, синтезированные капсулы не разрушились при вакуумировании ячейки сканирующего электронного микроскопа.

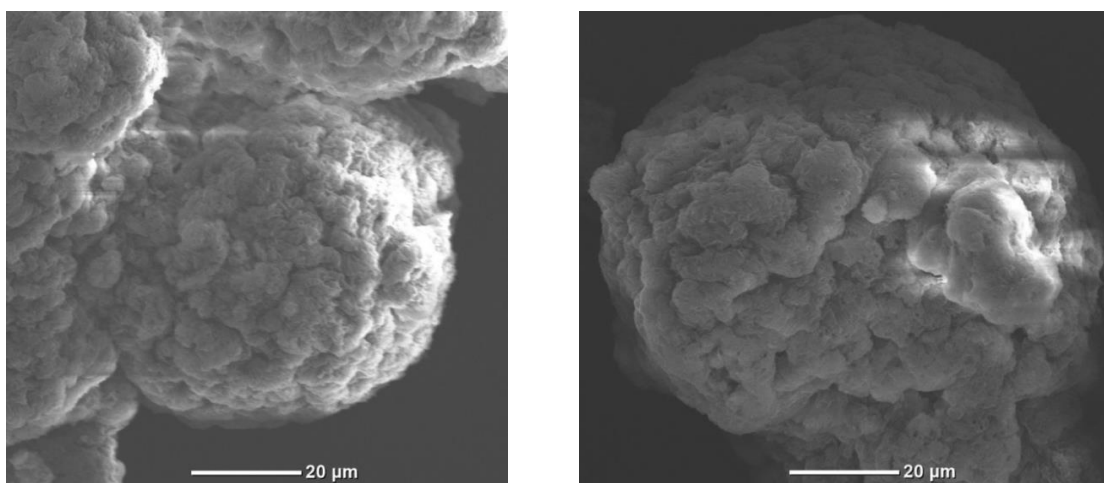


Рис. 1 – Фотографии карбамидоформальдегидных капсул, полученные на сканирующем электронном микроскопе

Для дальнейшего изготовления и исследования самовосстанавливающейся системы синтезированные капсулы были перенесены в эпоксидную смолу. В процессе высушивания на воздухе при комнатной температуре происходит образование агломератов, поэтому продукт переносился в смолу в виде концентрированной системы из воды и карбамидоформальдегидных капсул, и затем вода выпаривалась в сушильном шкафу в течение 8 часов при температуре 80 °С до содержания влаги 0,01%, которую определяли на анализаторе влажности Элвиз 2С. Принцип работы данного прибора основан на термогравиметрии.

После переноса капсул в смолу получали 40 % масс. концентрат, другое его название – мастербатч. Затем путем разбавления мастербатча эпоксидной смолой получали модифицированную смолу с различным содержанием карбамидоформальдегидных капсул и изучали влияние концентрации модификатора на вязкость с помощью ротационного вискозиметра при 25 °С и 50 об/мин.

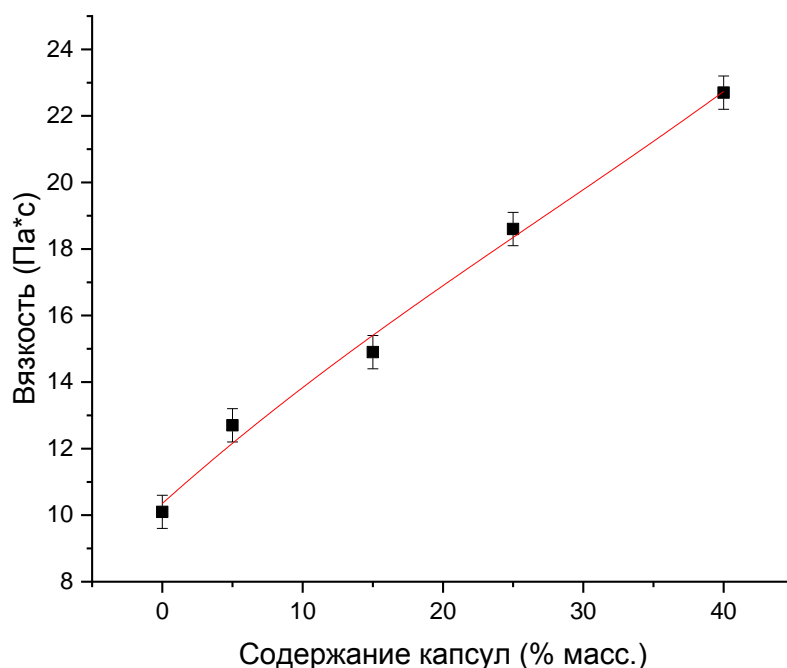


Рис. 2 – Зависимость вязкости от содержания капсул в эпоксидной смоле

При максимальном 40 % масс. содержании капсул в эпоксидной смоле вязкость выросла с 10,1 до 22,4 Па*с (рис. 2). Дальнейшее увеличение содержания капсул в эпоксидной смоле сильно увеличивает динамическую вязкость и затрудняет ее использование в составе инфузионного связующего.

Для оценки распределения капсул в эпоксидной смоле было необходимо получить отвержденное связующее в виде тонкой пленки, для этого в полученный мастербатч был добавлен алифатический амин в количестве, рассчитанном по эпоксидному эквиваленту. Полученное связующее нанесли в виде тонкой пленки на подложку и отвердили. Затем полученное покрытие исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 3).

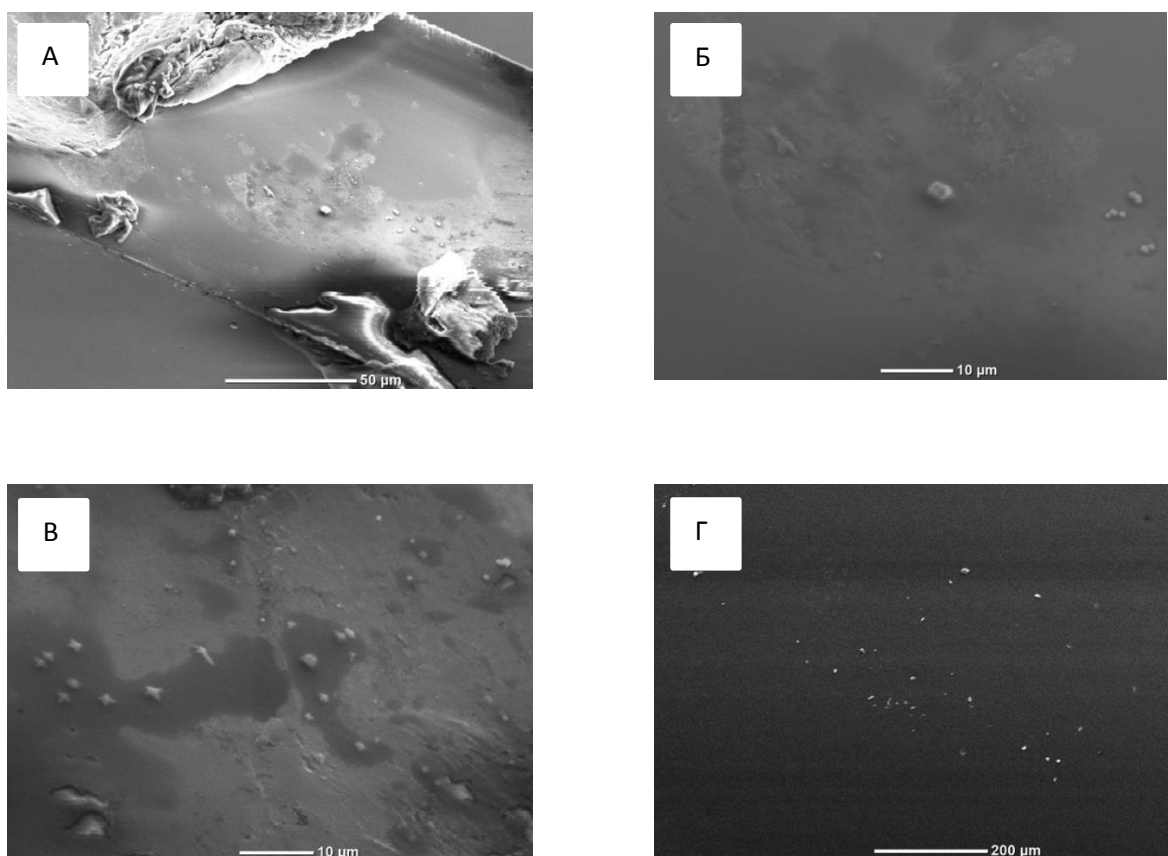


Рис. 3 – Фотографии поверхности связующего с карбаминоформальдегидными капсулами, полученными на СЭМ. А, Б и В – скол связующего, Г – поверхность связующего

На фотографиях, полученных на СЭМ, на сколе в различных областях наблюдаются участки неравномерного распределения капсул в связующем. Чередуются области с высоким содержанием модификатора и области чистого связующего без дополнительных включений. Также на площади всего скола не видны крупные агломераты. На поверхности связующего распределение микрокапсул не отличается от ситуации на сколе, видны участки с не равномерным распределением по площади модификатора.

Для достижения самовосстановления в материале необходим избыток отвердителя для реакции с эпоксидной смолой, находящейся внутри микрокапсул. Для определения диапазона допустимых концентраций отвердителя в системе изготовлены образцы с избытком и недостатком алифатического амина от 2 до 7 % масс. и исследованы основные термомеханические и физико-механические характеристики связующих.

Изучение термомеханических свойств связующих с избытком и недостатком отвердителя проводилось с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии.

Для оценки физико-механических свойств отвержденных связующих с избытком и недостатком отвердителя были изготовлены образцы и испытаны на прочность при изгибе на разрывной машине по ГОСТ 56805-2015. Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Результаты испытаний образцов с избытком и недостатком отвердителя

Образец	Количество отвердителя	Прочность при изгибе, МПа	Tg по ДСК, °C
СМЭ	Эквимольное соотношение	44,67	113,6
СМ+2	+ 2 %масс.	43,40	114,4
СМ+5	+ 5 %масс.	42,36	113,1
СМ+7	+ 7 %масс.	41,85	112,7
СМ-2	- 2%масс.	43,85	111,4
СМ-5	- 5%масс.	28,88	110,5
СМ-7	- 7%масс.	28,31	108,6

По результатам испытаний избыток отвердителя до 7% не оказывает значительного влияния на физико-механические свойства отвержденного связующего, однако, недостаток сильно ухудшает прочность при изгибе. Образец с недостатком отвердителя в 7 % масс. проявляет показатели прочности при изгибе в 1,5 раза хуже, чем образец с эквимольным соотношением отвердителя к эпоксидной смоле.

Таким образом, при создании самовосстанавливающейся системы можно использовать избыток отвердителя до 7% масс., так как в данном диапазоне термомеханические и физико-механические свойства связующего значительно не ухудшаются (табл. 2).

На следующем этапе исследования рассматривали влияние концентрации микрокапсул в эпоксидном связующем на основные свойства связующего. Изготовлены образцы с содержанием микрокапсул от 5 до 40 % масс. и исследованы такие показатели, как температура стеклования и прочность при изгибе.

Температура стеклования образцов с различным содержанием микрокапсул изучали методом динамического механического анализа. Исследование проводили в диапазоне температур от 25 до 250 °С с скоростью 5 °С/мин, частота нагружения 1 Гц. Результаты исследований представлены в виде кривой зависимости температуры стеклования образца от содержания капсул в связующем (рис. 4).

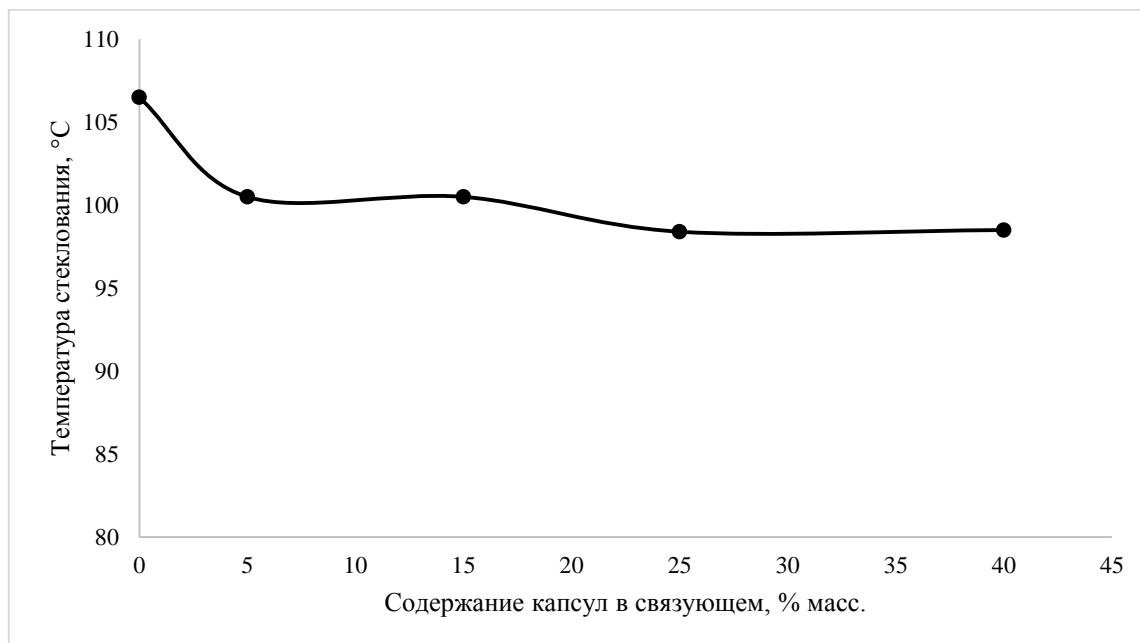


Рис. 4 – Зависимость температуры стеклования связующего от содержания капсул

По результатам исследования введение микрокапсул в связующее не влияет на термомеханические свойства материала. Температура стеклования, определенная методом ДМА, незначительно уменьшается с увеличением концентрации капсул в эпоксидном связующем. Так при максимальной концентрации 40 % масс. температура стеклования уменьшилась на 8 °С и составила 98 °С.

Влияние концентрации введенных микрокапсул на физико-механические свойства связующего оценивали по прочности при изгибе. Изготовлены серии образцов с содержанием в 5, 15, 25 и 40 % масс. и испытаны на разрывной машине в соответствии с ГОСТ 56805-2015 (рис. 5).



Рис. 5 – Зависимость прочности при изгибе от содержания капсул в связующем

С увеличением концентрации капсул в связующем прочность при изгибе уменьшается. При введении небольших концентраций в 5-15 % масс. прочность незначительно уменьшается до значений 41-42 МПа, при увеличении содержания до 25 % масс. прочность при изгибе составляет 37 МПа, и при 40 % масс. происходит значительное ухудшение физико-механических свойств и тот же показатель прочность при изгибе падает до значения 28 МПа.

Принимая во внимание полученные данные, при создании самовосстанавливающейся системы стоит использовать концентрацию капсул до 25 % масс., при дальнейшем увеличении концентрации физико-механические свойства связующего значительно ухудшаются.

Для изучения эффекта восстановления использовали специфические методы исследования или модифицированные стандартные испытания. Оценивать факт самовосстановления можно визуально или с помощью оценки свойств материала с предварительно нанесенным дефектами до и после самозалечивания.

Для визуальной оценки факта самовосстановления использовали методику оценки коррозионной стойкости для лакокрасочных материалов. На пластины из стали Ст3 наносят самовосстанавливающее покрытие, после отверждения эпоксидного самовосстанавливающегося связующего на его слое наносят глубокие царапины до поверхности металла и затем дополнительно доотверждают для залечивания заготовленного дефекта. После всех операций образцы помещают в агрессивную среду, предварительно приготовленный 5 % масс. раствор хлорида натрия, и выдерживают при комнатной температуре сутки. На полученных дефектах наблюдают наличие или отсутствие ржавчины и оценивают свойство самовосстановления покрытия (рис. 6).



Рис. 6 – Результаты испытаний на коррозионную стойкость

По полученным результатам наблюдается образование ржавчины на образцах без капсул и с 5 % масс. содержанием, образцы с 15 и 25 % масс. содержанием капсул частично коррозионностойкие, на пластине с связующим с 40 % масс. не наблюдается образование ржавчины в месте дефекта. Таким образом, для придания материалу свойства самовосстановления необходимо вводить от 15 % масс. модификатора в виде карбамидоформальдегидных капсул, наполненных эпоксидной смолой.

После оценки всех свойств связующих с различным содержанием капсул была выбрана модификация с 25 % масс. капсул ввиду ее оптимального комплекса свойств, таких как вязкость, термомеханические, физико-механические характеристики и самовосстановление. Для создания полимерного композиционного материала выбран инфузионный метод. В ходе пропитки ткани не наблюдалось отфильтровывание микрокапсул на жертвенной ткани, также капсулы не сильно препятствовали равномерной пропитки стеклоткани связующим.

Из полученной пластины стеклопластика изготовили серию образцов для испытания по определению предела прочности при межслойном сдвиге по ГОСТ Р 57745-2017. После испытания всех образцов основным характером разрушения был межслойный сдвиг, серию доотверждали в сушильном шкафу для проявления свойства самовосстановления и снова определяли предел прочности при межслойном сдвиге. По результатам испытания образцы ПКМ после доотверждения частично восстановили физико-механические свойства, что доказывает наличие у материала эффекта самовосстановления, в данном случае процент восстановленных свойств составил 81 % (табл. 3).

Таблица 3 - Результаты испытания самовосстанавливающегося ПКМ на определение предела прочности при межслойном сдвиге

Образец	Предел прочности при межслойном сдвиге, МПа	Процент самовосстановления, %
До самовосстановления (25 % масс. капсул)	13,4	-
После самовосстановления (25 % масс. капсул)	10,9	81

По итогам проделанной работы изготовлено связующее для пропитки стеклоткани методом вакуумной инфузии. После проведения процесса формования получен самовосстанавливающийся полимерный композиционный материал, самовосстанавливающиеся свойства которого изучены с помощью испытания на определение предела прочности при межслойном сдвиге.

Таким образом, предложен подход к достижению самозалечивания в полимерных композиционных материалах с помощью системы из карбамидоформальдегидных капсул и избытка алифатического отвердителя в эпоксидной матрице. Такая система является перспективной и позволит продлить срок эксплуатации изделий особого назначения, или в случае, когда ремонт сложен или невозможен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dry C. *PASSIVE TUNEABLE FIBERS AND MATRICES* //International Journal of Modern Physics B: Condensed Matter Physics; Statistical Physics; Applied Physics. 1992. T. 6.
2. Dry C., McMillan W. *Three-part methylmethacrylate adhesive system as an internal delivery system for smart responsive concrete* //Smart Materials and Structures. 1996. T. 5. №. 3. P. 297.
3. Wool R. P. *Crack Healing in Composites* //ACS Polymer Preprints. 1981. T. 22. P. 207.
4. *Reversible polymers formed from self-complementary monomers using quadruple hydrogen bonding/* Sijbesma R. P. [et. al.]//Science. 1997. T. 278. №. 5343. P. 1601-1604.
5. *Functional soft materials from metallopolymers and metallosupramolecular polymers/* Whittell G. R. [et. al.]//Nature materials. 2011. T. 10. №. 3. P. 176-188.
6. *A thermally re-mendable cross-linked polymeric material/* Chen X. [et. al.]//Science. 2002. T. 295. №. 5560. P. 1698-1702.

УДК 678.021

ПОСТРОЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ СТРУКТУРЫ АРМИРОВАННЫХ ПЛАСТИКОВ С РАЗНЫМИ ТИПАМИ СТРУКТУР И СВОЙСТВАМИ

Д.А. Ермолаев^{1,2}, Д.А. Трофимов¹

¹АО «НПО Стеклопластик»,
Андреевка, Россия

²МИРЭА - Российский технологический университет, (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова)

Москва, Россия

e-mail: d.ermolaev@npostek.ru

Аннотация. В работе показано, что единая структура армированных полимерных композиционных материалов (АрПКМ) включает гетерогенную структуру из непрерывного волокна в пространстве, свободный объем и полимерную матрицу, состоящую из трех функциональных составляющих $(B+M) + \Theta$, что определяет, как технологические, так и их эксплуатационные свойства. Установлены характерные значения параметра Z , соответствующие структурным переходам для разных типов АрПКМ, согласно предложенной классификации. Установлена связь координационного числа (Z) гетерогенной структуры из непрерывного волокна с параметрами полимерной матрицы B и Θ , что позволило предложить классификацию АрПКМ по структурному принципу с использованием параметров Z и Θ . Содержание волокнистого наполнителя и состава АрПКМ для разных типов структур можно рассчитывать по предлагаемым формулам и структурным параметрам Z и Θ , что одновременно учитывает построение гетерогенной 1D-структуры из непрерывного волокна и полимерной матрицы.

Ключевые слова: армированные пластики, 1D-структура АрПКМ, параметры структуры, координационное число, обобщённые параметры, структура полимерной матрицы, классификация АрПКМ.

CONSTRUCTION OF A HETEROGENEOUS STRUCTURE OF REINFORCED PLASTICS WITH DIFFERENT TYPES OF STRUCTURES AND PROPERTIES

D. A. Ermolaev^{1,2}, D. A. Trofimov¹

¹JSC «NPO Stekloplastik»
Andreevka, Russia

²MIREA-Russian Technological University (Institute of Fine Chemical

Technologies named after M.V. Lomonosov)

Moscow, Russia

e-mail: d.ermolaev@npostek.ru

Abstract. *This paper demonstrates that the unified structure of reinforced polymer composite materials includes a heterogeneous structure of continuous fiber in space, free volume, and a polymer matrix consisting of three functional components $(B + M) + \Theta$, which determines both their technological and operational properties. Characteristic values of the Z_i parameter, corresponding to structural transitions for different types of reinforced polymer composite materials, are determined according to the proposed classification. A relationship between the coordination number (Z) of the heterogeneous continuous fiber structure and the polymer matrix parameters B and Θ is established, allowing for a structural classification of reinforced polymer composite materials using the Z and Θ parameters. The fiber filler content and reinforced polymer composite materials compositions for different structure types can be calculated using the proposed formulas and structural parameters Z and Θ , simultaneously taking into account the construction of a heterogeneous 1D structure from continuous fiber and a polymer matrix.*

Key words: *reinforced plastics, 1D structure of reinforced polymer composite materials, structure parameters, coordination number, generalized parameters, polymer matrix structure, reinforced polymer composite materials classification.*

Построение структуры армированных полимерных композиционных материалов (АрПКМ) и их классификация по структурному принципу является фундаментальной основой для создания высокопрочных конструкционных изделий различного назначения [1 – 3].

Разработка алгоритма по созданию 1D-структуры разных типов с заданными свойствами из непрерывных волокон включает три основных этапа:

этап 1 - построение гетерогенной структуры из непрерывных волокон в пространстве [4];

этап 2 - формирование и описание свободного объема в гетерогенной структуре из волокон;

этап 3 - построение полимерной матрицы в монолитном АрПКМ.

Основу различных видов структур АрПКМ практически всегда составляют элементарные непрерывные волокна заданного диаметра, сплетенные в нити с разными характеристиками.

Для параметрического описания укладки волокон предложено использовать координационное число Z_m , Z_i , его максимальное и текущее, соответствующее числу касаний волокон в объеме.

Если рассматривать построение объемной 1D - структуры АрПКМ, в сечении, то перпендикулярно ориентации непрерывных волокон она представляет собой практически дисперсную структуру. В таком случае на ее организацию можно распространить концепцию создания монолитной структуры ДНПКМ [5] с учетом того, что в одном направлении волокна непрерывные.

По аналогии с дисперсными системами рассмотрим на основании закономерностей, полученных Шкловским - Де Женем для ДНПКМ [6–7], организацию решетчатых структур из непрерывных волокон в пространстве и классификацию АрПКМ по структурному принципу.

Построение всех типов структур АрПКМ, по аналогии с ДНПКМ, начинается с предельно армированных систем, для которых расстояние между волокнами равно нулю.

При треугольной укладке непрерывных волокон с коэффициентом упаковки равным $k_{уп, mf} = 0,905$ число касаний волокон в единице объема достигает (координационное число) $Z_m = 6$, а при квадратной укладке с $k_{уп, mf} = 0,785$ координационное число равно $Z_m = 4$, а для среднего значения $k_{уп, mf} = 0,845$ число касаний составит - $Z_m = 5$ (рисунок 1).

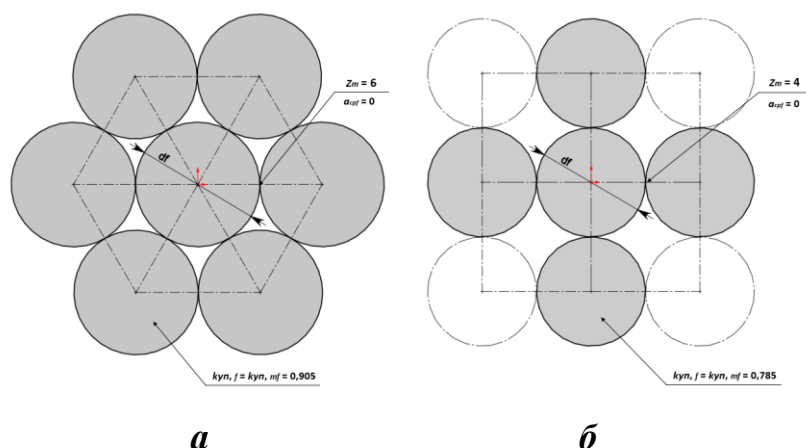


Рис. 1 – Схема укладки волокон в 1D-структуре: треугольная при $Z_m = 6$, $k_{yp,mf} = 0,905$ (а) и квадратная $Z_m = 4$, $k_{yp,mf} = 0,785$ (б)

Для создания разных типов гетерогенной структуры координационное число будет уменьшаться с $Z_m = 6$ (5 или 4) до $Z_i = 1$, что сопровождается расширением системы и появлением расстояния между волокнами (рисунок 2).

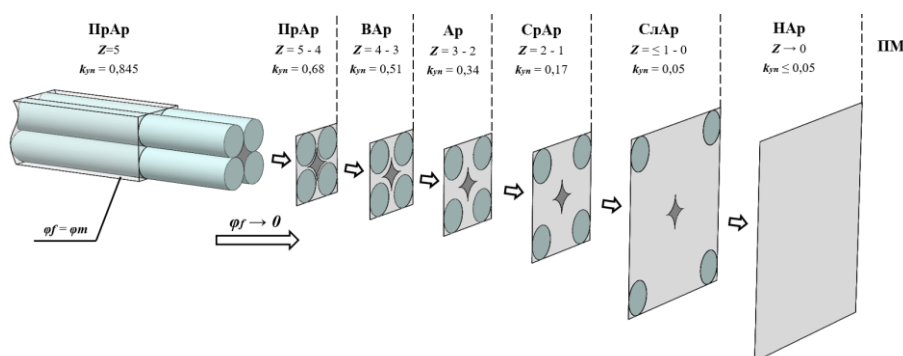


Рис. 2 – Расширение гетерогенной структуры из непрерывных волокон пространстве

Используя основную закономерность Шкловского-Де Жена, можно рассчитать необходимое содержание непрерывного волокна ($\varphi_{f,i}$) в пространстве для создания заданного типа гетерогенной 1D - структуры в АрПКМ:

$$\frac{k_{yp,i}}{k_{yp,m}} = \frac{\varphi_{f,i}}{\varphi_{f,m}} = \frac{Z_i}{Z_m} \quad (1)$$

Гетерогенная 1D-структура армирующего наполнителя формирует свободный объем, который в технологическом процессе производства армированного пластика должен быть полностью заполнен полимерным связующим.

Свободный объем ($V_{cb.1D}$) сформированный гетерогенной 1D-структурой из непрерывных волокон в объеме можно разделить на две составляющие $V_{cb.1}$, $V_{cb.2}$ [8]:

$$V_{cb.1D} = V_{cb.1} + V_{cb.2} \quad (2)$$

Свободный объем $V_{cb.1}$ формируется при максимально плотной укладке волокон в пространстве (при Z_m и φ_{mf}), для которой расстояния между волокнами $a_{cp.f} = 0$ (рисунок 3).

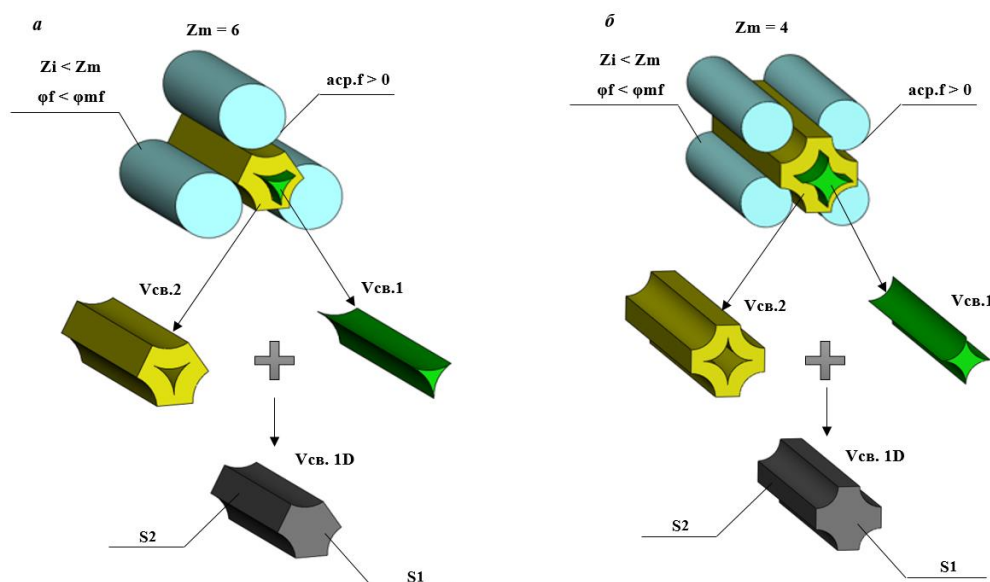


Рис. 3 – Схема свободного объема в армированной структуре с $Z_i < Z_m$ при треугольной укладке волокон с $Z_m = 6$, $\varphi_{mf} = 0,905$ об. д. (а) и $Z_m = 4$, $\varphi_{mf} = 0,785$ об. д. (б)

Долю свободного объема $V_{cb.1}$, заключенного между волокнами при максимально плотной укладке волокон (Z_m , φ_{mf} и $a_{cp.f} = 0$), можно рассчитать, как:

$$V_{cb.1} = 1 - \varphi_{mf} \quad (3)$$

При раздвижке волокон на расстояние $a_{cp.f}$ ($Z_i < Z_m$, $a_{cp.f} > 0$) и уменьшении их содержания ($\varphi_f < \varphi_{mf}$) формируется свободный объем $V_{cb.2}$, который рассчитывают по формуле:

$$V_{cb.2} = \frac{(1 - \varphi_{mf}) \cdot \varphi_f}{\varphi_{mf}} \quad (4)$$

На рисунке 4 приведены зависимости различных составляющих свободного объема $V_{cb.1}$, $V_{cb.2}$ и $V_{cb.1D}$ в 1D-структуре от параметров Z_m , Z_i , $a_{cp.f}/d_f$ однонаправленного армирующего волокнистого наполнителя с $Z_m = 5$.

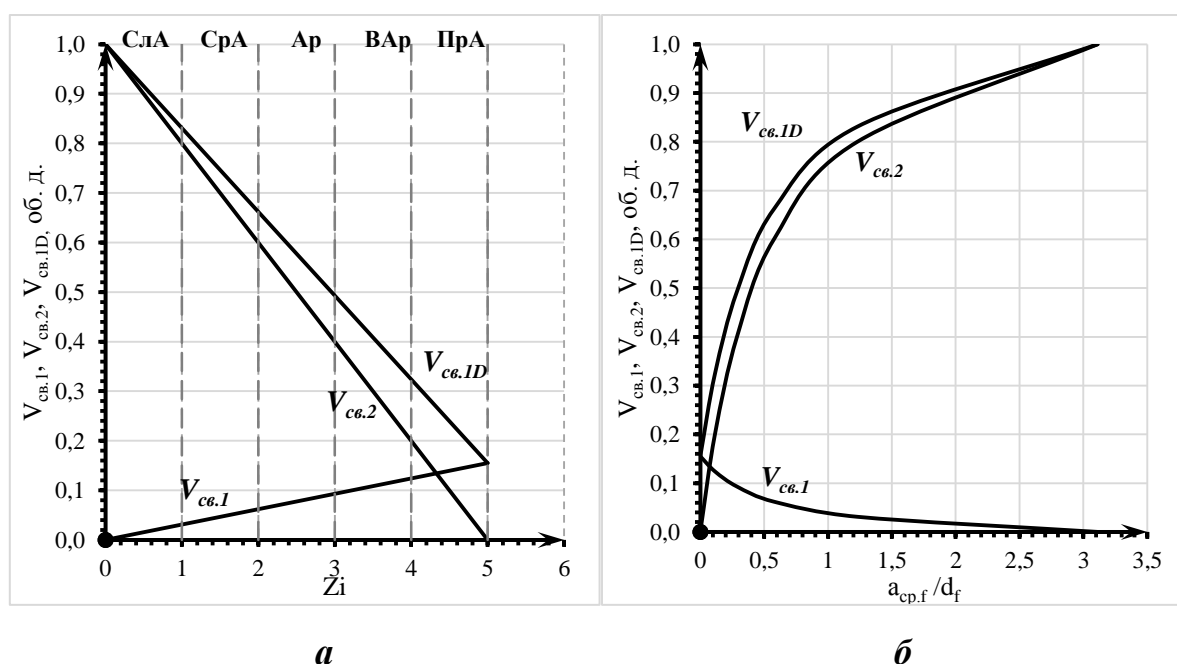


Рис. 4 – Зависимость свободного объема $V_{cb.1}$, $V_{cb.2}$, $V_{cb.1D}$ от координационного числа Z_i (а) и приведенного параметра $a_{cp.f}/d_f$ (б) при $Z_m = 5$, $\varphi_{mf} = 0,845$ об. д.

Приведенный параметр $a_{cp.f}/d_f$ используется для расчёта расстояния между волокнами с учетом влияния диаметра волокон d_f [5 – 7]:

$$a_{cp.f}/d_f = \left[\sqrt{\frac{\varphi_{mf}}{\varphi_f}} - 1 \right] \quad (5)$$

При создании монолитного АрПКМ свободный объем занимает полимерная матрица (связующее на технологической стадии процесса пропитки) и образуется единая структура конструкционного материала.

Структура свободного объема и ее основные составляющие ($V_{св1}$ и $V_{св2}$) диктуют условия для построения полимерной матрицы и ее деления на две функциональные составляющие.

При заполнении $V_{св1}$ доля полимерной матрицы B находится в замкнутом пространстве между плотноупакованными непрерывными волокнами при Z_m , φ_{mf} и $a_{ср.f} = 0$, что придает всей системе монолитность.

Долю полимерной матрицы B в структуре АрПКМ можно рассчитать по формуле [10 – 11]:

$$B = \left[\frac{(1 - \varphi_{mf})}{\varphi_{mf}} \right] f^2 \varphi_f \quad (6)$$

где $f^2 = \left(1 + \frac{2\delta}{d_f} \right)$ – коэффициент, учитывающий отношение толщины граничного слоя (δ) к диаметру волокна (d_f).

При контакте двух фаз (волокно-полимер) на границе раздела всегда формируется граничный (межфазный) слой, который по структуре и свойствам отличается от исходных компонентов.

Долю полимерной матрицы в граничном слое M рассчитывают, как:

$$M = (f^2 - 1)\varphi_f \quad (7)$$

С учетом граничного слоя доля полимерной матрицы для заполнения свободного объема $V_{св1}$ при Z_m , $\varphi_{m.f}$ и $a_{ср.f} = 0$ составит:

$$V_{св1} = (B + M) \quad (8)$$

Проектирование АрПКМ с различными типами структур с Z_i от 6-5-4 до 1 сопровождается при $\varphi_f < \varphi_{m.f}$ раздвижкой непрерывных волокон на $a_{ср.f} > 0$, а образующийся свободный объем между непрерывными волокнами ($V_{св2}$) заполняет полимерная матрица, доля Θ которой составляет [10 – 11]:

$$\theta = \frac{(\varphi_{mf} - f^2 \varphi_f)}{\varphi_{mf}} \quad (9)$$

Для армированных пластиков с диаметром волокна более ~ 5 мкм значение коэффициента f^2 можно принять равным единице ($f^2 = 1$).

Таким образом, общую структуру полимерной матрицы в АрПКМ можно разделить по функциональному признаку на три составляющие – $(B+M) + \Theta$, которые выполняют разную роль, как в технологическом процессе получения, так и при эксплуатации армированных пластиков.

На рисунке 5 приведены зависимости обобщенных параметров Θ и $(B+M)$ от содержания волокна ϕ_f (а) и координационного числа Z_m и Z_i (б), а также проведена классификация по значению параметра Z_i при $Z_m = 6$ -5-4.

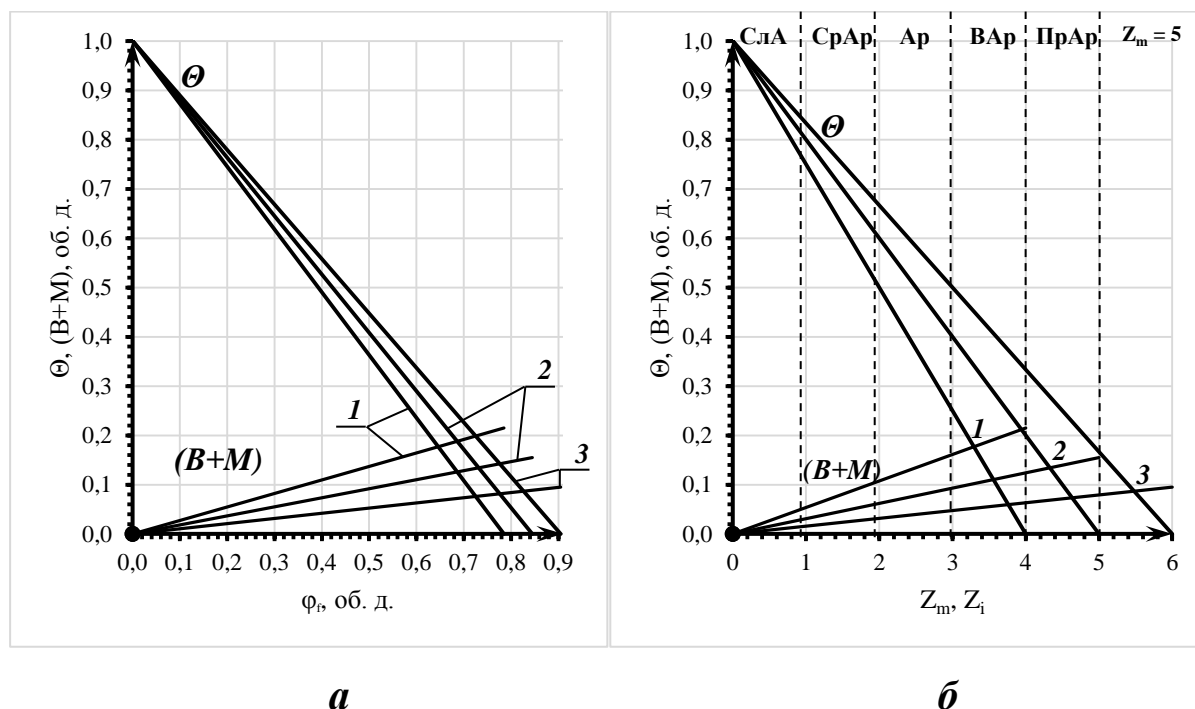


Рис. 5 – Зависимость обобщенных параметров Θ и $(B+M)$ от содержания волокна ϕ_f (а) и координационного числа Z_m , Z_i (б) при максимальном содержании волокна ϕ_{mf} :
1 – 0,785 об. д.; 2 – 0,854 об. д.; 3 – 0,905 об. д.

По мере уменьшения содержания армирующего наполнителя до определенного значения ϕ_f , в структуре АрПКМ превалирует доля полимерной матрицы $B+M$, заключенная в пространстве между волокнами,

после чего в следствии расширения (перестроения) системы и уменьшения числа касаний армирующих элементов от Z_m до Z_i возрастает роль объемной доли Θ полимерной матрицы.

Полимерная матрица Θ обеспечивает раздвижку непрерывных волокон на $a_{cp.f} > 0$ и соответственно подвижность, пропитку и формуемость АрПКМ.

На основании выше изложенного предложена классификация АрПКМ по структурному принципу с использованием параметров Z_m , Z_i ; $a_{cp.f}/d_f$ и $(B+M)$, Θ (таблица 1).

Таблица 1 – Параметры 1D-структуры и классификация АрПКМ по структурному принципу с учетом координационного числа

п/п	Тип структуры АрПКМ	Классификация по геометрическому параметру $a_{cp.f}/d_f$ [9]		Классификация по координационному числу $Z_m = 5$ и Z_i [4]		Обобщенный параметр, об. д.	
		$a_{cp.f}/d_f$	φ_f , об. д.	Z_m, Z_i	φ_f , об. д.	$(B+M)$, об. д.	Θ , об. д.
1	Предельно-армированные (ПрАр)	0 – 0,125	$\varphi_{f,m} - 0,65$	5 – 4	0,845 – 0,68	0,15 – 0,12	0 – 0,23
2	Высоко-армированные (ВАр)	0,125 – 0,25	0,65 – 0,50	4 – 3	0,68 – 0,50	0,12 – 0,10	0,23 – 0,40
3	Армированные (Ар)	0,250 – 0,50	0,50 – 0,35	3 – 2	0,50 – 0,34	0,10 – 0,05	0,40 – 0,60
4	Средне-армированные (СрАр)	0,50 – 1,0	0,35 – 0,20	2 – 1	0,34 – 0,17	0,05 – 0,03	0,60 – 0,80
5	Слабо-армированные (СлАр)	1,0 – 3,0	0,20 – 0,05	1 – 0	0,17 – 0,05	0,03 – 0,01	0,80 – 0,94
6	Неармированные (НАр)	$a_{cp.f}/d_f > 3,0$	$\varphi_f < 0,05$	$\rightarrow 0$	$\varphi_f \leq 0,05$	$\leq 0,01$	$\geq 0,94$

Как видно из таблицы 1, представленные данные хорошо коррелируют с ранее проведенной классификацией [9] по приведенному геометрическому параметру $a_{cp.f}/d_f$.

Новый подход к описанию и классификации структуры АрПКМ учитывает, как пространственную гетерогенную структуру в рамках решетчатой модели упаковки, так и образование свободного объема, и функциональное построение полимерной матрицы.

Технологические и эксплуатационные свойства армированных пластиков зависят от типа структуры и изменяются в характерных точках при её перестроении, что связано с параметром Z_i .

В работе [12] приведены экспериментальные данные по прочностным характеристикам АрПКМ 1D-структуры, которые были нами пересчитаны в зависимости от параметров гетерогенной структуры ($a_{cp.f}/d_f$, Z_m , Z_i) и полимерной матрицы (Θ , $(B+M)$) (рисунок 6).

Пластики с малой долей армирования (НАр) ($a_{cp.f}/d_f \geq 3,0$; $Z_i \rightarrow 0$) практически не используются на практике и в дальнейшем не будут рассматриваться.

Сверх высоко-армированные системы (СВАр) с $a_{cp.f}/d_f < 0,0$; $Z_i \rightarrow Z_m$ трудно формуются и характеризуются высокой пористостью, в связи с чем практически не используются.

Наибольший интерес представляют АрПКМ с максимальными прочностными характеристиками.

Согласно экспериментальным зависимостям (рисунок 6) разрушающего напряжения при растяжении (σ_p) однонаправленного стеклопластика на основе эпоксидного олигомера при использовании жгута марки ЖС-24/4 (кривая 1) и первичной нити (кривая 2) максимальное значение прочности АрПКМ достигается при ВАр структуре с $a_{cp.f}/d_f \approx 0,14$; $Z_i = 4 - 3$ (при $Z_m = 5$); $\Theta \approx 0,25$ об. д. при этом содержание волокнистого наполнителя достигает ~ 65 об. %.

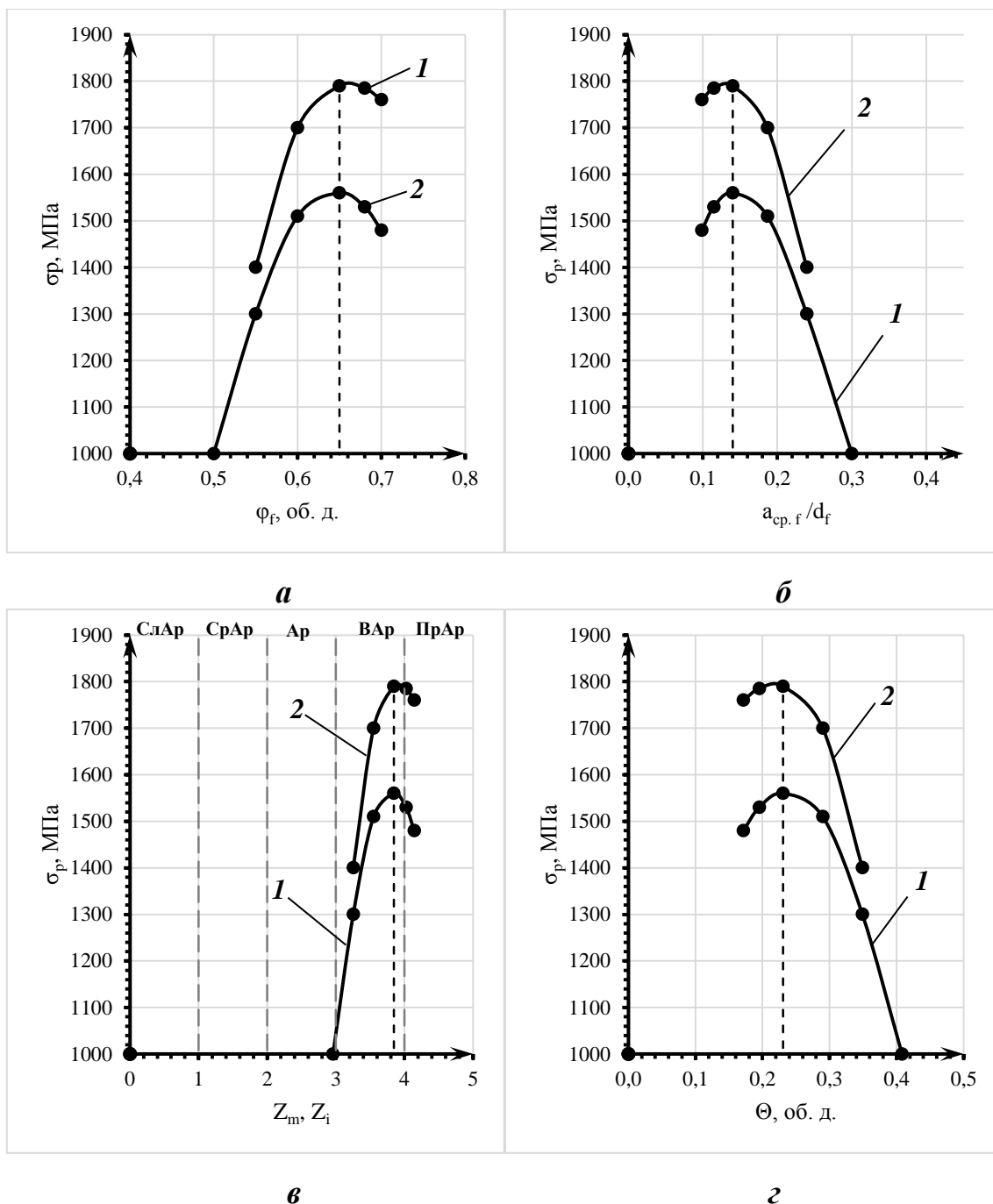


Рис. 6 – Зависимость разрушающего напряжения при растяжении (σ_p) однонаправленного эпоксидного стеклопластика на основе жгута ЖС-24/4 (1) и первичной нити (2) от содержания волокна φ_f (а), геометрического приведенного параметра $a_{ср.г}/d_f$ (б), координационного числа Z_m и Z_i (в), обобщённого параметра Θ (г)

Практически максимальная прочность в АрПКМ реализуется при соотношении доли полимерной матрицы в пространстве между волокнами (В+М) и в прослойках между волокнами $\Theta - \Theta/(В+М) \approx 2$.

Дальнейшее расширение системы, выраженное в увеличении расстояния $a_{cp.f}$ ($a_{cp.f}/d_f$), уменьшении Z_i и доли полимерной матрицы Θ , приводит к снижению прочностных характеристик армированных пластиков (рисунок 6).

Таким образом, представленная обобщенная классификация армированных пластиков 1D – структуры (рисунок 7), включает структуру армирующего волокна в пространстве (левая колонка), структуру свободного объема в армирующей системе с $Z_m = 5$ и $Z_i = 4...1$, структуру полимерной матрицы (правая колонка) и объединяет их в единую структуру АрПКМ разных типов: ПрАр; ВАр; Ар; СрАр; СлАр; НАр. Причем реперные точки для деления АрПКМ на отдельные типы структур установлены на основе научно обоснованного анализа построения решеток с заданным координационным числом ($Z_m = 5$ и $Z_i = 4...1$) и обобщения огромного многолетнего опыта создания армированных пластиков с комплексом заданных свойств [1-8].

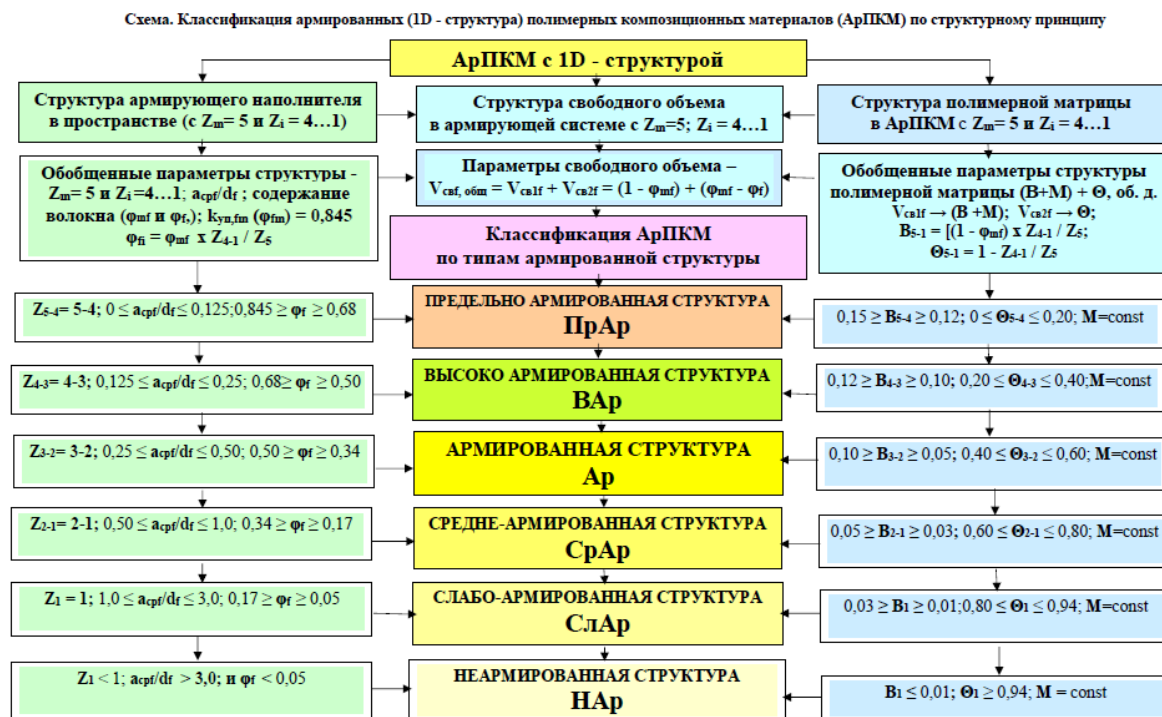


Рис. 7 – Классификация армированных (1D-структура) полимерных композиционных материалов по структурному принципу.

Алгоритм проектирования составов АрПКМ с заданным типом структуры, а, следовательно, с требуемым уровнем технологических и эксплуатационных свойств основан на предложенной выше (рисунок 7) классификации и предполагает расчет составов (содержания армирующего наполнителя ϕ_{mf}) по значениям основных параметров структуры $Z_m = 5$ и $Z_i = 4 \dots 1$, ϕ_{mf} , $a_{cp.f}/d_f$ и Θ .

Классификация армированных пластиков (1D – структура) по структурному принципу наиболее полно отражает процессы поэтапного формирования структуры (армирующий наполнитель – свободное пространство – полимерная матрица), изменение параметров (Z_m и Z_i , $a_{cp.f}/d_f$, ϕ_{mf} и Θ) и, как следствие, свойств АрПКМ, что подтверждается большим объемом экспериментальных данных, представленных в научно-технической и патентной литературе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые композиты, НОТ, С-П 2009 с. 380.
2. Головкин Г.С., Бунаков В.А. «Армированные пластики.» Под ред. Проф. Г.С. Головкина, В.И. Семенова. - М.: МАИ, 1997, с. 404.
3. Полимерные композиционные материалы. Свойства. Структура. Технологии. под. ред. акад. А. А. Берлина / С-П, Профессия, 2008 с. 558.
4. Трофимов, Д. А. Построение гетерогенной 1D-структуры из элементарных волокон в пространстве и классификация армированных полимерных композиционных материалов / Д. А. Трофимов, Д. А. Еромолаев, И. Д. Симонов-Емельянов // Конструкции из композиционных материалов. – 2025. – № 2(178). – С. 3 – 8.
5. Симонов-Емельянов, И. Д. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов / И. Д. Симонов-Емельянов. – Санкт-Петербург: ЦОП «Профессия», 2024. – 280 с.

6. Де Жен П. «Идеи скейлинга в физике полимеров» - М. Мир. 1982 с. 368.
7. Шкловский Б. И. / Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // Успехи физических наук. -1975 -Т 117 - Вып. 3 с. 401 – 435.
8. Свободный объем в гетерогенной 2D-структуре конструкционных тканей и создание монолитных армированных полимерных композиционных материалов / Д. А. Ермолаев, И. Д. Симонов-Емельянов, Д. А. Трофимов [и др.] // Конструкции из композиционных материалов. – 2025. – № 3(179). – С. 19 – 27.
9. Симонов-Емельянов, И. Д. Армированные пластики и их классификация по структурному принципу и перерабатываемости / И. Д. Симонов-Емельянов // Пластические массы. – 2016. – № 5-6. – С. 3 – 8.
10. Симонов-Емельянов, И. Д. Обобщенные параметры структуры армированных пластиков, их классификация и свойства / И. Д. Симонов-Емельянов, Н. В. Апексимов, С. И. Шалгунов // Теоретические основы химической технологии. – 2021. – Т. 55, № 4. – С. 545 – 556.
11. Симонов-Емельянов, И. Д. Построение структур армированных полимерных композиционных материалов в обобщенных и приведенных параметрах, свойства и методы переработки в изделия / И. Д. Симонов-Емельянов, С. И. Шалгунов // Пластические массы. – 2022. – № 1-2. – С. 5 – 9.
12. Х. Л. Кортен. Разрушение армированных пластиков. Под ред. Ю. М. Тарнопольского, пер. с англ. под ред. Т. Я. Кинциса. - М.: Химия, 1967, с. 92 – 97.

УДК: 666.3

3D-ПЕЧАТЬ ПОЛИМЕР-КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ПО ТЕХНОЛОГИЯМ SLA И DLP ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ

А.В. Бутузов, Ю.Е. Лебедева, Е.А. Серкова, А.В. Семина,
М.В. Турченко, К.И. Светогоров, А.С. Чайникова, С.В. Неруш,
П.Б. Мазалов, Е.А. Кукушкина, М.В. Гамазина

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
Москва, Россия
E-mail: admin@viam.ru*

Аннотация: В работе рассмотрены возможности применения методов лазерной стереолитографии (SLA) и цифровой обработки светом (DLP) для 3D-печати полимер-керамических изделий с последующим пиролизом полимерного связующего для изготовления сложнопрофильных изделий из корундовой керамики.

Реферат: В ходе работы были разработаны высоконаполненные (80 - 85 % масс.) фотоотверждаемые керамические композиции (паста и суспензия) на основе оксида алюминия, позволяющие получать сложнопрофильные изделия из корундовой керамики методами SLA и DLP со свойствами на уровне лучших аналогов конструкционного назначения, получаемых традиционными методами. Показано влияние массовой доли оксида алюминия на реологическое поведение и динамическую вязкость фотоотверждаемых керамических композиций. Для аппроксимирования данных реологического анализа фотоотверждаемых керамических композиций использовалась модель Гершеля-Балкли. Представлены данные термогравиметрического анализа полимер-керамических изделий, полученных при 3D-печати. Представлены микроструктура и свойства плотной и пористой корундовой керамики, полученной методами SLA и DLP.

Ключевые слова: полимер-керамическое изделие, фотоотверждаемая керамическая композиция, алюмооксидная керамика, лазерная стереолитография, цифровая обработка светом

3D-PRINTING OF POLYMER-CERAMIC PRODUCTS USING SLA AND DLP TECHNOLOGIES FOR THE SUBSEQUENT PRODUCTION OF CORUNDUM CERAMICS

A.V. Butuzov, Yu.E. Lebedeva, E.A. Serkova, A.V. Semina, M.V. Turchenko,
K.I. Svetogorov, A.S. Chajnikova, S.V. Nerush, P.B. Mazalov, E.A.
Kukushkina, M.V. Gamazina

*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of
Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute»
Moscow, Russia
E-mail: admin@viam.ru*

Annotation: *The paper considers the possibilities of using laser stereolithography (SLA) and digital light processing (DLP) methods for 3D printing of polymer-ceramic products followed by pyrolysis of a polymer binder for the manufacture of complex corundum ceramic products.*

Abstract: *In the course of the work, highly filled (80-85% wt.) photo-curable ceramic compositions (paste and suspension) based on aluminum oxide, which make it possible to obtain complex corundum ceramic products using SLA and DLP methods with properties at the level of the best structural analogues obtained by traditional methods. The influence of the mass fraction of aluminum oxide on the rheological behavior and dynamic viscosity of photo-cured ceramic compositions is presented. The Herschel-Bulkley model was used to approximate the rheological analysis data of photo-cured ceramic compositions. Data from thermogravimetric analysis of polymer ceramic products obtained by 3D printing have been obtained. The microstructure and properties of dense and porous corundum ceramics obtained by SLA and DLP methods are presented.*

Keywords: *polymer-ceramic product, photo-curable ceramic composition, alumina ceramics, stereolithography, digital light processing*

Введение

В современном мире материалы на основе оксида алюминия вследствие комплекса высоких физико-механических, теплоизоляционных и электрических свойств, хорошей термостойкости, отличной коррозионной стойкости и биосовместимости приобрели широкое распространение в самых разных областях промышленности, особенно в аэрокосмической, электротехнической, биоинженерной, стоматологической и других [1]. Из алюмооксидной керамики изготавливают изделия вакуумплотной керамики, подложки для микроэлектроники, керамические топливные элементы, изоляторы, пьезоэлектрические материалы, тонкостенные стержни со сложной геометрией для литья охлаждаемых лопаток ГТД и

другие [2]. В настоящее время потребность в алюмооксидной керамике с большой удельной площадью поверхности и сложной структурой постепенно возрастает по мере улучшения характеристик устройств [3]. Однако традиционные технологии производства сталкиваются с рядом ограничений при изготовлении сложнопрофильных керамических изделий и особенно микродеталей [4].

В связи с этим, достаточно перспективной задачей представляется использование новых методов получения керамических изделий таких как аддитивные технологии [2, 5, 6], которые позволили бы получить керамические изделия любой сложности и исключаящие механическую обработку керамики из производственного цикла, что существенно снизит трудоемкость и время производства керамических изделий. На сегодняшний день, методы фотополимеризации в ванне (VP – Vat-photopolymerization), такие как лазерная стереолитография (SLA – Stereolithography apparatus) и цифровая обработка светом (DLP – Digital light processing), являются наиболее распространенными среди технологий аддитивного производства в области изготовления керамических материалов [7]. Комплексный процесс производства керамических изделий с помощью технологий SLA и DLP включает несколько последовательных этапов, каждый из которых играет критически важную роль в формировании конечного керамического изделия. Данный процесс производства состоит из следующих этапов (рис. 1): 3D-печать полимер-керамического изделия, постобработка полимер-керамического изделия, термическое удаление отвержденного полимерного связующего, спекание керамики. В основе методов SLA и DLP лежит принцип послойного построения трехмерной модели путем селективного отверждения фотоотверждаемой керамической композиции (пасты или суспензии) под действием УФ-источника света. Данные методы позволяют изготавливать высокоэффективную керамику, изделия сложной конфигурации с

относительной плотностью $> 99 \%$ и свойствами, сравнимыми со свойствами деталей, полученных традиционными методами [8 - 10]. Однако при всей перспективности данных технологий, они не лишены ограничений и недостатков, которые усложняют процесс получения керамических изделий.

В технологии SLA в качестве исходного сырья используется высоконаполненная фотоотверждаемая керамическая паста отверждаемая под действием УФ-лазера при длине волны 355 нм. Данная керамическая паста не проявляет течения в статическом состоянии и характеризуется высокой вязкостью и наличием предела текучести, что обеспечивает ее хорошую седиментационную стабильность. Главной особенностью технологии SLA керамическими пастами является возможность печати изделий с нависающими частями при помощи технологии бесконтактных поддержек в виде ложементов, в отличие от технологии DLP, где все нависающие части должны быть закреплены поддерживающими структурами.

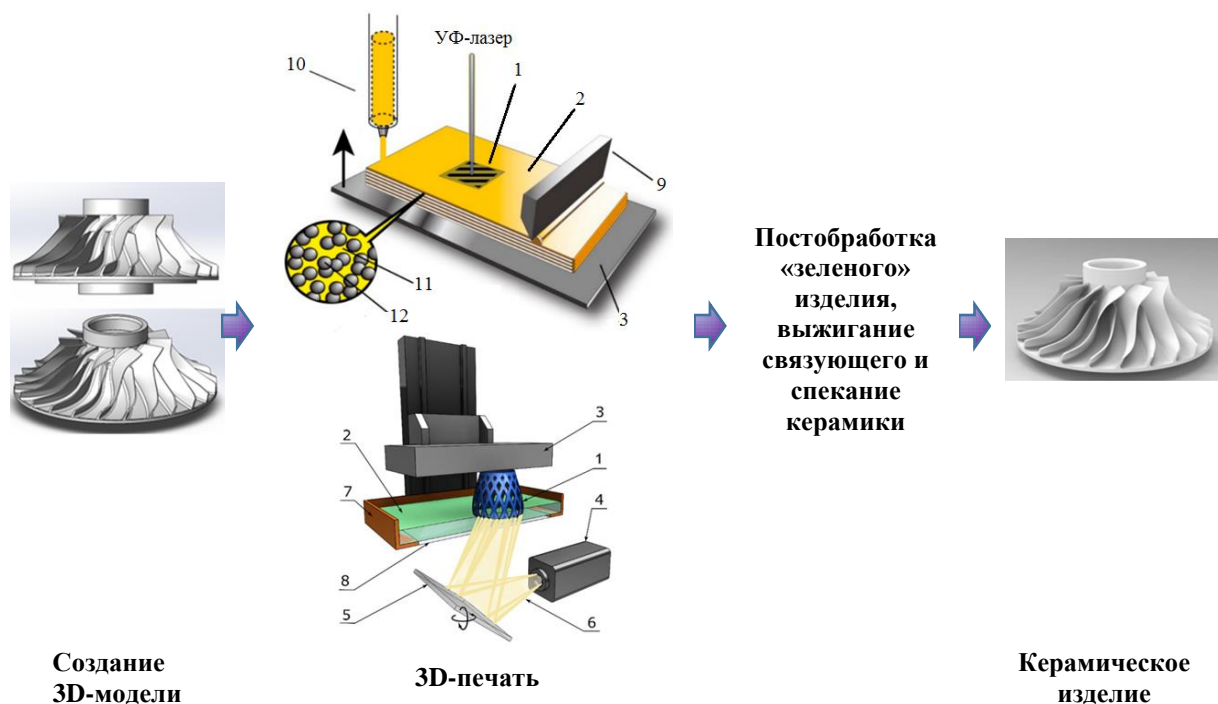


Рис. 1. Схема полного цикла аддитивного производства изделий из керамики по технологиям SLA и DLP: 1 – печатаемое изделие, 2 – фотоотверждаемая керамическая композиция (паста для SLA или суспензия для DLP), 3 – платформа построения, 4 – проектор, 5 – цифровое мультизеркальное устройство, 6 – световой поток, 7 – ванна, 8 – пленка, 9 – рапель, 10 – система подачи керамической пасты, 11 – фотоотверждаемое полимерное связующее, 12 – частицы оксида алюминия

Для технологии DLP в качестве исходного сырья используется высоконаполненная фотоотверждаемая керамическая суспензия отверждаемая под действием светового-излучения проектора при длине волны 405 нм. Данная керамическая суспензия должна одновременно обладать низкой вязкостью (≤ 5 Па·с), хорошей текучестью, седиментационной стабильностью и высоким содержанием керамических частиц (≥ 40 объемн. %), вследствие чего разработка таких суспензий представляет из себя сложную задачу. Одним из основных положительных качеств метода DLP кроется в применении текучей суспензии, что позволяет использовать гораздо меньшее количество исходной керамической композиции при печати, а также возможности быстрого и

легкого ее удаления из полых и сложнопрофильных изделий. В том числе технология DLP значительно опережает технологию SLA в скорости печати изделий. При этом SLA превосходит DLP в качестве печати полимер-керамического изделия. Поэтому можно сказать, что данные технологии не только между собой конкурируют, но и полноценно друг друга дополняют.

В НИЦ «Курчатовский институт - ВИАМ» были разработаны высоконаполненные фотоотверждаемые керамические паста и суспензия на основе оксида алюминия, а также технологии получения из них алюмооксидной керамики методами лазерной стереолитографии и цифровой обработки светом.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных компонентов для получения высоконаполненных фотоотверждаемых керамических композиций использовались фотоотверждаемые полимерные связующие марок BC-73 (для паст, используемых в технологии SLA при длине волны 355 нм) и BC-82 (для суспензий, используемых в технологии DLP при длине волны 405 нм) на основе акрилатных мономеров и олигомеров, фотоинициаторов и смачивающе-диспергирующих добавок и порошок оксида алюминия, микроструктура которого представлена на рисунке 2.

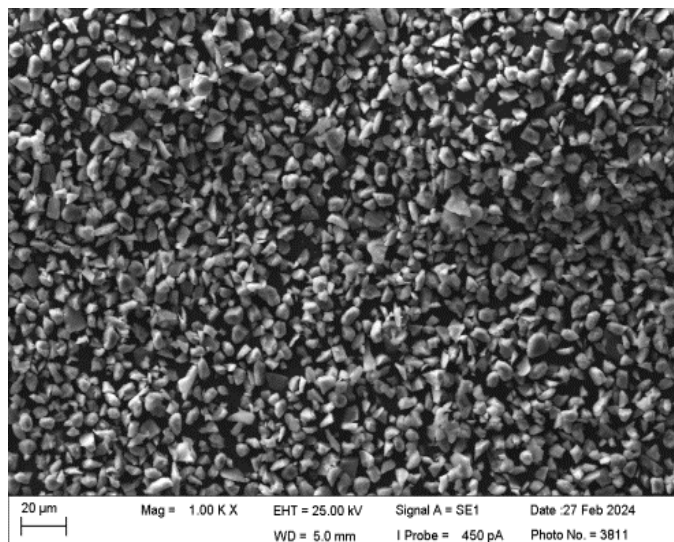


Рис. 2. Структура исходного порошка Al_2O_3 , используемого для приготовления фотоотверждаемых керамических паст и суспензий

Реологические исследования фотоотверждаемых керамических суспензий проводили на реометре с геометрией рабочего узла «плоскость-плоскость» в соответствии с ГОСТ 25276 при температуре $25,0 \pm 1,0$ °С. Метод заключается в том, что исследуемый образец помещается в малый зазор между двумя поверхностями, необходимый для сдвига исследуемой среды – модельной композиции. Одна из поверхностей на протяжении всего опыта остаётся неподвижной, другая совершает вращение с постоянной скоростью. Измерительный зазор составлял 1 мм.

Массовую долю керамического порошка в керамической суспензии определяли в соответствии с ГОСТ 27184-86 после прокаливания в электрической печи при температуре 600 ± 10 °С с выдержкой 3 ч.

Микроструктурные исследования проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа в режиме вторичных электронов при увеличениях от $\times 600$ до $\times 20000$.

Термогравиметрический анализ проводили с использованием синхронного термического анализатора в атмосфере воздуха (100 мл/мин)

с обычной калибровкой (in, Sn, Bi, Zn, CsCl) и скоростью нагревания – 10 К/мин в диапазоне измерений 20 - 700 °С.

Результаты и их обсуждение

На основе порошка оксида алюминия и фотоотверждаемых полимерных связующих были изготовлены образцы фотоотверждаемых керамических композиций для технологий SLA и DLP (рис. 3) с различной массовой долей частиц (от 60 до 85 % масс.) и исследованы их реологические свойства. Как можно видеть из рис. 3, композиции для технологии SLA с содержанием 75 масс. % и менее частиц Al_2O_3 представляют из себя густые текучие суспензии. При увеличении содержания частиц более 75 масс. % происходит переход от текучего к пастообразному состоянию композиций, при котором паста способна держать заданную форму. Композиции для технологии DLP при содержании частиц в диапазоне от 60 до 85 % масс. все демонстрируют текучую консистенцию суспензий. Исследования реологии фотоотверждаемых керамических паст и суспензий проводились на ротационном вискозиметре в интервале скоростей сдвига 0 – 100 s^{-1} при температуре 25 °С и полученные результаты представлены на рис. 4.

При том, что фотоотверждаемые полимерные связующие, выступающие в качестве дисперсионной среды, проявляют ньютоновское течение при сдвиге, высоконаполненные керамические пасты и суспензии на их основе обладают неньютоновским поведением из-за частиц оксида алюминия, выступающих в качестве дисперсной фазы. Из-за многофазности, характерной для высоконаполненных керамических композиций, на их реологическое поведение влияют свойства дисперсионной среды, дисперсной фазы, а также взаимодействия между ними. Как можно видеть из рис. 4 (а), фотоотверждаемые керамические композиции для технологии SLA в целом описываются реологическим

поведением с характерным «разжижением» при сдвиге. Реологическое поведение керамических композиций, проявляющих «разжижение» при сдвиге, является предпочтительным для технологии SLA, поскольку оно препятствует седиментации частиц в состоянии покоя и способствует надлежащему течению суспензии при воздействии скорости сдвига. Фотоотверждаемые керамические суспензии для технологии DLP проявляют сложное реологическое поведение (рис. 4 (в)), характеризующееся «разжижением» в диапазоне $0 - 10 \text{ с}^{-1}$ и «загущением» в диапазоне $10 - 100 \text{ с}^{-1}$. Реологическое поведение полученных паст и суспензий хорошо описывается при помощи модели Гершеля-Балкли (рис. 4 (б) и (з)):

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

где τ - напряжение сдвига, τ_0 - предел текучести, K - показатель консистенции, $\dot{\gamma}$ - скорость сдвига, а n - индекс течения, который показывает степень отклонения от ньютоновского поведения. Высокое значение коэффициента детерминации ($R^2 \geq 0,9973$) говорит о хорошей сходимости экспериментальных данных с расчетными (табл. 1 и 2). На основе полученных данных были построены зависимости параметров модели от массовой доли частиц оксида алюминия (рис. 5). Как можно видеть из графика рис. 5 (а), с увеличением массовой доли частиц оксида алюминия происходит увеличение значений показателей K , τ_0 и уменьшение n . Таким образом, можно сказать, что с ростом массовой доли оксида алюминия не только увеличивается прочность начальных структур и вязкость фотоотверждаемых керамических паст, но также изменяется реологическое поведение от ньютоновского к более вязкопластичному течению (в диапазоне скоростей сдвига от 0 до 100 с^{-1}). При этом, как можно видеть из графика рис. 5 (б), с увеличением массовой доли частиц оксида алюминия происходит увеличение значений показателей K , τ_0 и n . Следовательно, с ростом массовой доли оксида алюминия в суспензиях увеличивается прочность начальных структур, вязкость

фотоотверждаемых керамических паст, а также в диапазоне скоростей сдвига от 0 до 100 с^{-1} изменяется реологическое поведение от ньютоновского к дилатантному.

Композиции для SLA				Композиции для DLP			
Массовая доля керамических частиц в составе композиций, % масс.							
60	65	70	75	60	65	70	75
							
77	80	83	85	77	80	83	85

Рис. 3. Внешний вид высоконаполненных фотоотверждаемых керамических композиций на основе оксида алюминия с различным содержанием частиц для технологий SLA и DLP

Для того, чтобы наглядно увидеть влияние смачивающе-диспергирующих добавок, входящих в состав фотоотверждаемых полимерных связующих, на зависимости вязкости суспензий (при 30 с^{-1}) от содержания керамических частиц был построен график, представленный на рис. 6. Как можно видеть из данного графика, для керамических композиций, не содержащих смачивающе-диспергирующих добавок, характерно экспоненциальное возрастание вязкости при достижении предельного наполнении системы керамическим порошком. Данное явление можно объяснить доминированием физико-химических взаимодействий над объемным фактором и агрегированием отдельных керамических частиц при переходе в область высоких концентраций керамического порошка в составе композиции. При этом можно отметить, что подобранные системы смачивающе-диспергирующих добавок в составе фотоотверждаемых

связующих позволили получить фотоотверждаемые керамические пасты и суспензии с гораздо более высоким содержанием частиц Al_2O_3 , чем без их использования.

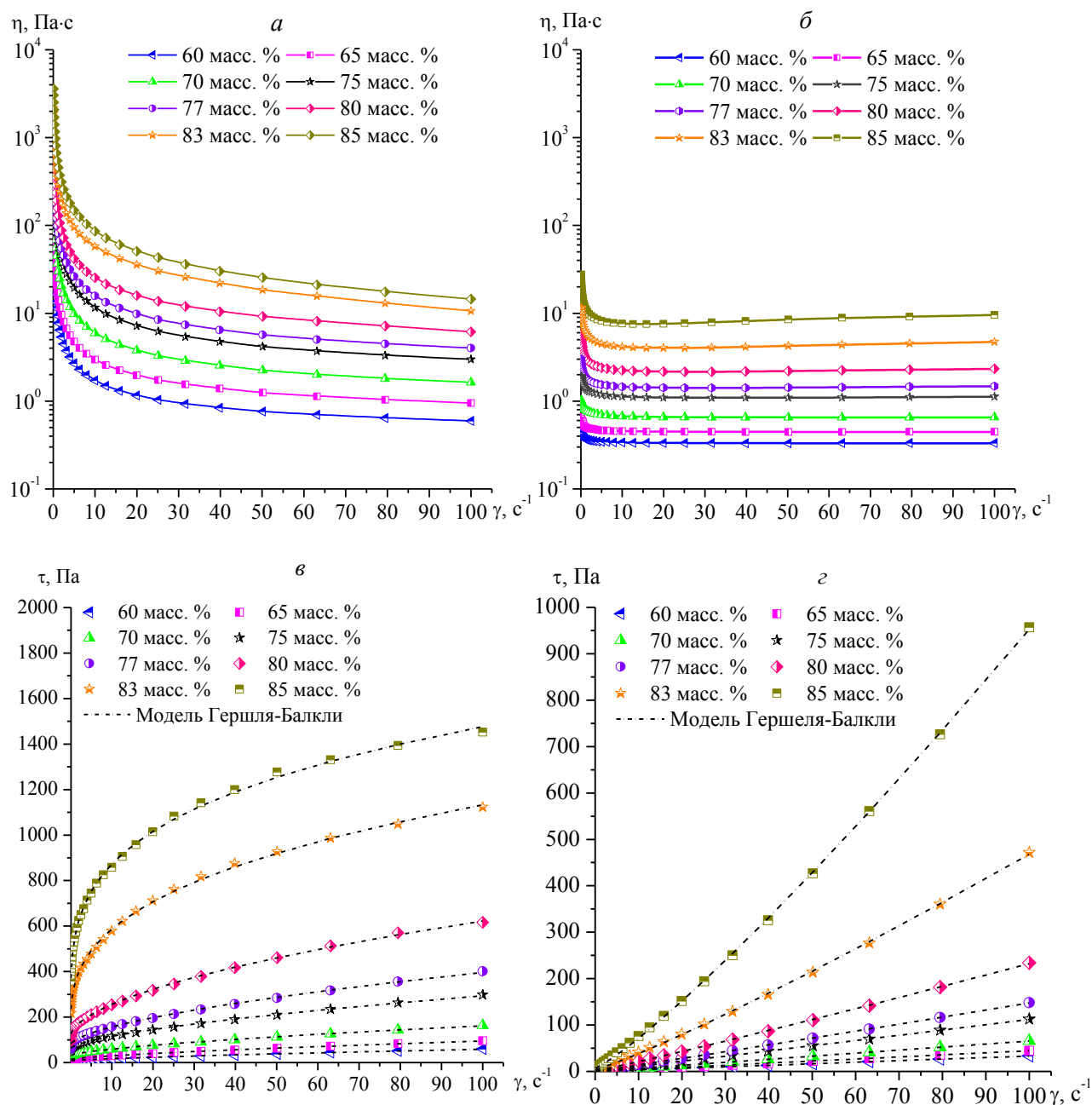


Рис. 4. Графики зависимостей реологических свойств фотоотверждаемых керамических паст для SLA и суспензий для DLP от объемной доли частиц оксида алюминия при температуре 25 °C.

Таблица 1

Параметры модели Гершеля-Балкли фотоотверждаемых керамических паст для технологии SLA

	Массовая доля порошка оксида алюминия, % масс.							
	60	65	70	75	77	80	83	85
τ_0	7,4064	13,4676	30,0442	61,2555	77,3450	114,0879	149,0279	166,0618
K	1,7777	3,1864	6,4520	12,4141	19,6812	39,3777	194,2774	380,2153
n	0,7308	0,7021	0,6542	0,6364	0,6045	0,5552	0,3523	0,2686
R ²	0,9998	0,9996	0,9996	0,9994	0,9973	0,9981	0,9992	0,9996

Таблица 2

Параметры модели Гершеля-Балкли фотоотверждаемых керамических суспензий для технологии DLP

	Массовая доля порошка оксида алюминия, % масс.							
	60	65	70	75	77	80	83	85
τ_0	0,0476	0,0748	0,1509	0,4317	0,7107	1,5558	3,9273	7,4223
K	0,3281	0,4393	0,6409	0,9883	1,2142	1,6812	2,5747	4,3805
n	1,0026	1,0032	1,0044	1,0264	1,0412	1,0687	1,1279	1,1670
R ²	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9998	0,9996	0,9994	0,9996

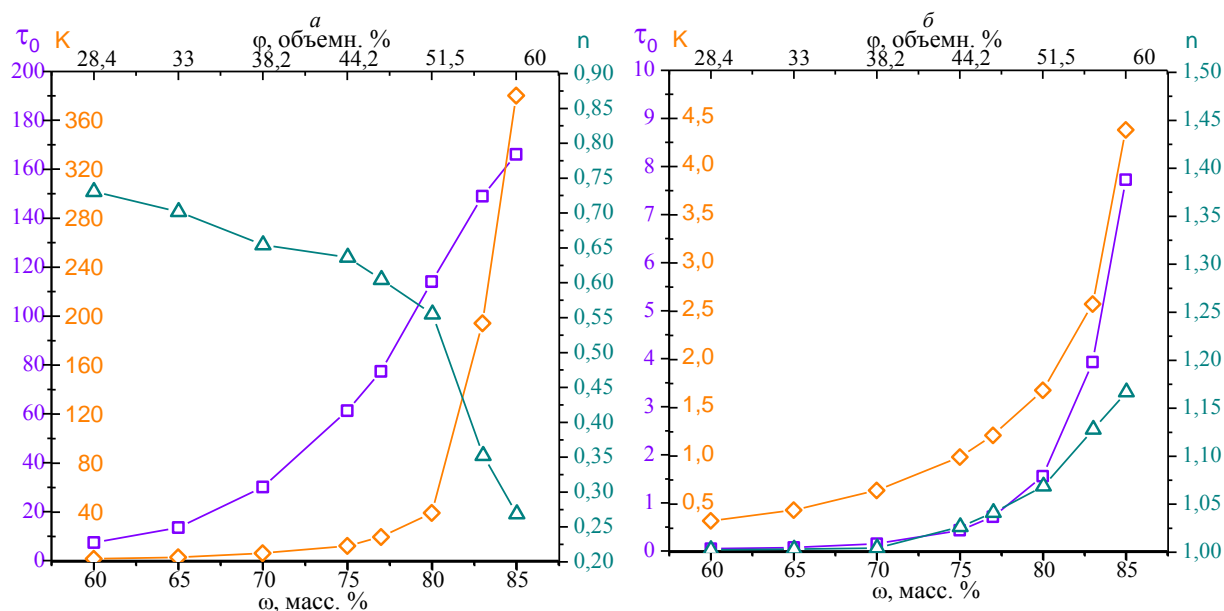


Рис. 5. Графики зависимостей реологических параметров модели Гершеля-Балкли фотоотверждаемых керамических композиций от массовой доли частиц оксида алюминия: (а) – пасты для SLA, (б) – суспензии для DLP

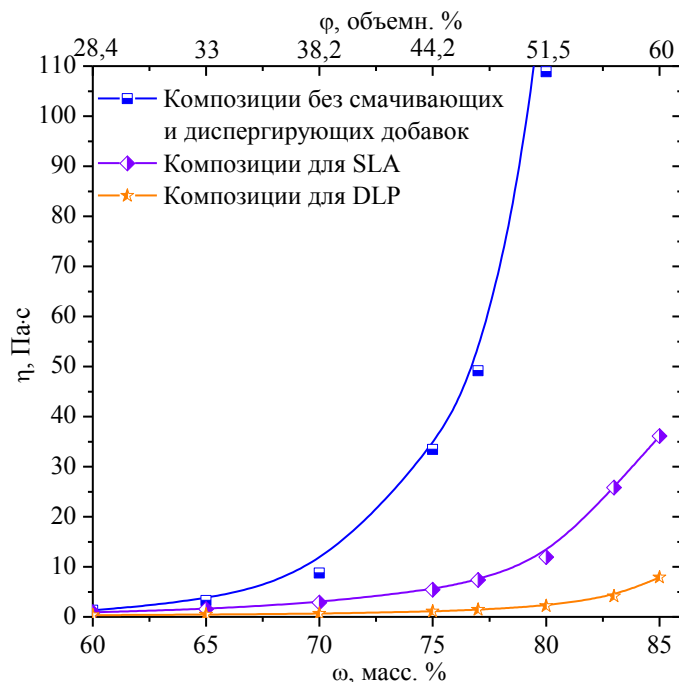


Рис. 6. Влияние содержания порошка оксида алюминия на динамическую вязкость керамических композиций (при скорости сдвига 30 с⁻¹, при 25 °C)

Таким образом, для дальнейшего исследования нами были выбраны фотоотверждаемая керамическая паста с 85 масс. % Al_2O_3 и фотоотверждаемая керамическая суспензия с 80 масс. % Al_2O_3 и низкой вязкостью, что позволило ее использовать на DLP принтере, предназначенном для печати фотополимерными смолами. Внешний вид фотоотверждаемой керамической пасты и фотоотверждаемой керамической суспензии на основе оксида алюминия представлены на рис. 7.

Определение мощности УФ-лазера для SLA-печати керамической пастой осуществлялось экспериментальным путем. На рабочую платформу наносился исходный слой толщиной 300-350 мкм, который в последующем подвергался отверждению при различных мощностях УФ-лазера. После каждого отверждения при каждой мощности (150, 170, 222,5, 340, 500 мВ) измерялась глубина отверждаемого слоя при помощи микрометра. Получена зависимость изменения глубины отверждаемого слоя от

мощности лазера, что позволило определить оптимальную мощность лазера 225,5 мВ, обеспечивающую глубину отверждения 246 мкм (рис. 8).

Выбор параметров DLP-печати производили из анализа глубины полимеризации керамической суспензии от дозы излучения. Полученную экспериментальным путем зависимость строили в полулогарифмических координатах (рис. 9) и аппроксимировали уравнением, которое P.F. Jacobs вывел, из уравнения Beer-Lambert'a:

$$C_D = D_p \ln(E/E_c) \quad (2)$$

где C_D – глубина фотополимеризации; D_p – фоточувствительность керамической суспензии; E – энергия воздействия источника излучения; E_c – критическая величина энергии воздействия УФ-источника излучения, необходимая для фотополимеризации экспериментального образца фотоотверждаемой керамической суспензии. Экспериментально полученная зависимость глубины фотополимеризации керамической суспензии от дозы излучения имеет высокое согласование с уравнением (2), поскольку коэффициент детерминации $R^2 = 0.9989$, и может быть представлена в виде уравнения:

$$C_D = 120,66 \cdot \ln(E) - 264,62 = 120,66 \cdot \ln(E/8,963) \quad (2)$$

На основании полученных параметров фотополимеризации керамической суспензии, 3D-печать полимер-керамических образцов осуществлялась с толщиной монослоя 50 мкм при 37,5 мДж/см².



Рис. 7. Высоконаполненные фотоотверждаемые керамические композиции на основе оксида алюминия: (а) - паста с содержанием 85 масс. % Al_2O_3 ,
(б) - суспензия с содержанием 80 масс. % Al_2O_3

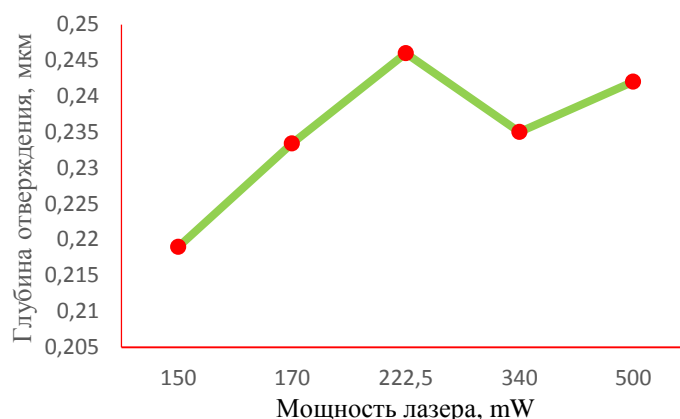


Рис. 8. Зависимость изменения глубины отверждения пасты от мощности лазера

На рис. 10 приведены микрофотографии поверхностей шлифа и скола образца полимер-керамического изделия, полученного путем 3D-печати из керамической суспензии на основе оксида алюминия по технологии DLP. Слои печати от 3D-принтера в материале слабо выраженные, толщина слоев составляет от 46 до 50 мкм. Структура матрицы материала многофазная, состоит из полимерной части, с размерами агрегатов дисперсных частиц от 140 до 720 нм, а также из порошкообразных частиц оксида алюминия неправильной формы размеры которых составляют не более 9 мкм. При изготовлении шлифа и скола, в материале происходят многочисленные выкрашивания порошкообразных частиц неправильной формы.

После 3D-печати методами SLA и DLP проводился процесс низкотемпературной постобработки с последующим выжиганием связующего. Режимы термического удаления отвержденных полимерных связующих подбирались после проведения термогравиметрического анализа, который показал, что процесс пиролиза полимера происходит в интервале температур от 100 до 500 °С (рис. 11).

Процесс спекания образцов из алюмооксидной керамики проводили при температуре 1500 - 1750 °С в воздушной среде. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 22409-90.

Прочность при трехточечном изгибе определяли на образцах с размерами 4x50x12 мм. Твердость и трещиностойкость определялись на микротвердомере при нагрузке 5 кг. Определение ТКЛР проводили на дилатометре в интервале температур 20-1600 °С.

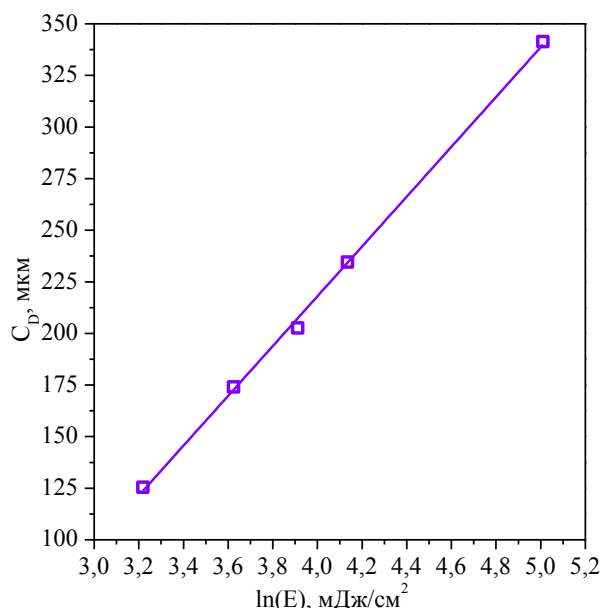


Рис. 9. Зависимость изменения глубины отверждения монослоя фотоотверждаемой керамической суспензии от интенсивности светового потока

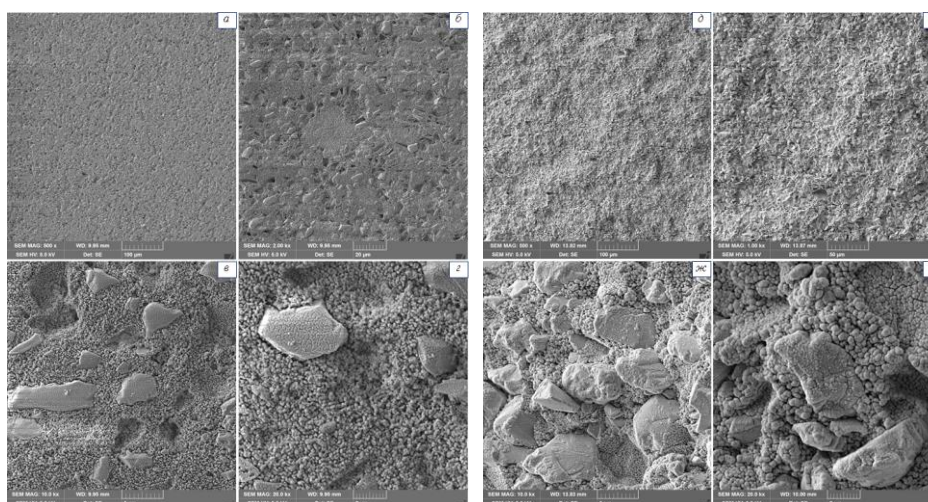


Рис. 10. Микроструктура шлифа (а – г) и скола (д – з) образца полимер-керамического изделия, полученного из керамической суспензии с содержанием 80 % масс. оксида алюминия по технологии DLP:

(а), (д) x500; (б), (е) x2000; (в), (ж) x10000; (г), (з) x20000

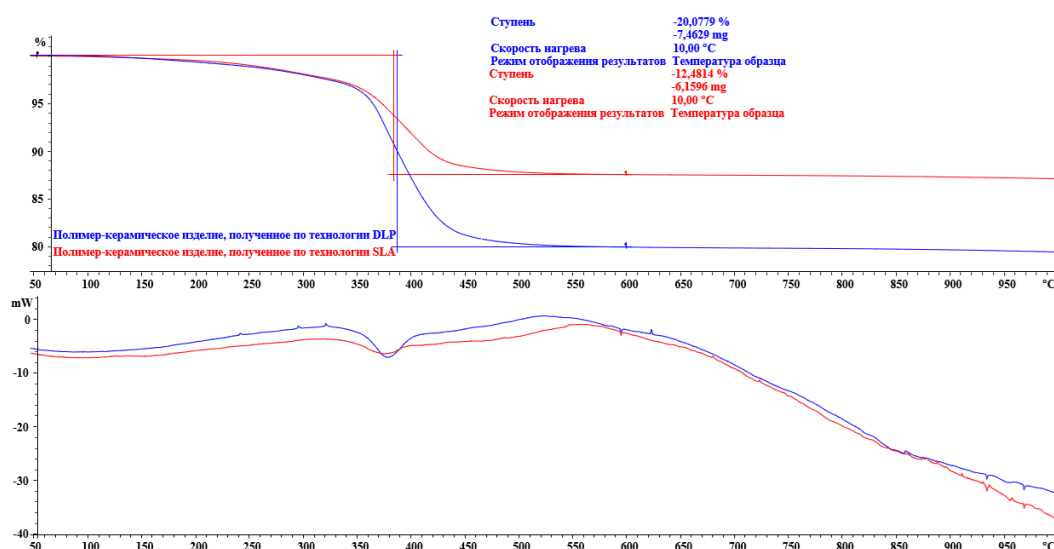


Рис. 11. Результаты синхронного термического анализа (ТГ/ДСК) полимер-керамических изделий, полученных методами SLA и DLP

Изготовленные фотоотверждаемые высоконаполненные керамические паста и суспензия на основе оксида алюминия позволили обеспечить формирование равномерной мелкокристаллической структуры и высокие значения физико-механических характеристик. На рис. 12 и 13 показана микроструктура полученной плотной алюмооксидной керамики с помощью методов SLA и DLP. В образцах спеченных керамических деталей, явных очертаний слоев от послойного построения при 3D-печати выявлено не было, при этом в объеме образцов выявлены многочисленные пустоты неправильной формы. Размер зёрен в образцах составил не более 7 мкм. Плотность керамического материала из оксида алюминия, полученного по технологии SLA, составила 3,6-3,9 г/см³, по технологии DLP - 3,5-3,8 г/см³.

Результаты исследования физико-механических и тепло-физических характеристик (плотность, прочность при изгибе, ТКЛР, трещиностойкость, твердость) изготовленной алюмооксидной керамики методами SLA и DLP в сравнении со свойствами импортных аналогов приведены в табл. 3 и 4. Полученные характеристики керамики на основе оксида алюминия делают её перспективной для изготовления различных

изделий сложной формы (например, втулки для малоразмерного ГТД, тигли для термоанализа, подложки для микроэлектроники и др.). Полученные свойства керамики находятся на уровне зарубежных аналогов.

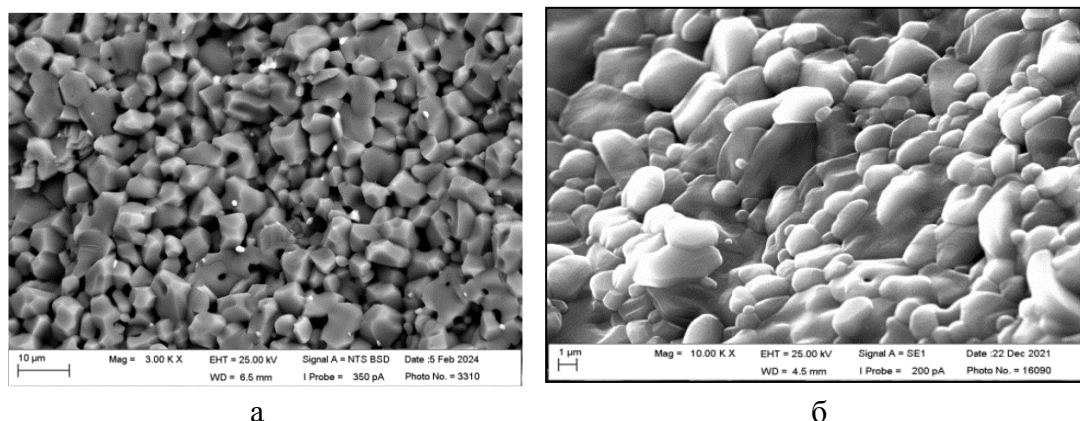


Рис. 12. СЭМ изображения керамики на основе оксида алюминия, полученной по технологии SLA: а) спеченный образец; б) поперечный срез образца.

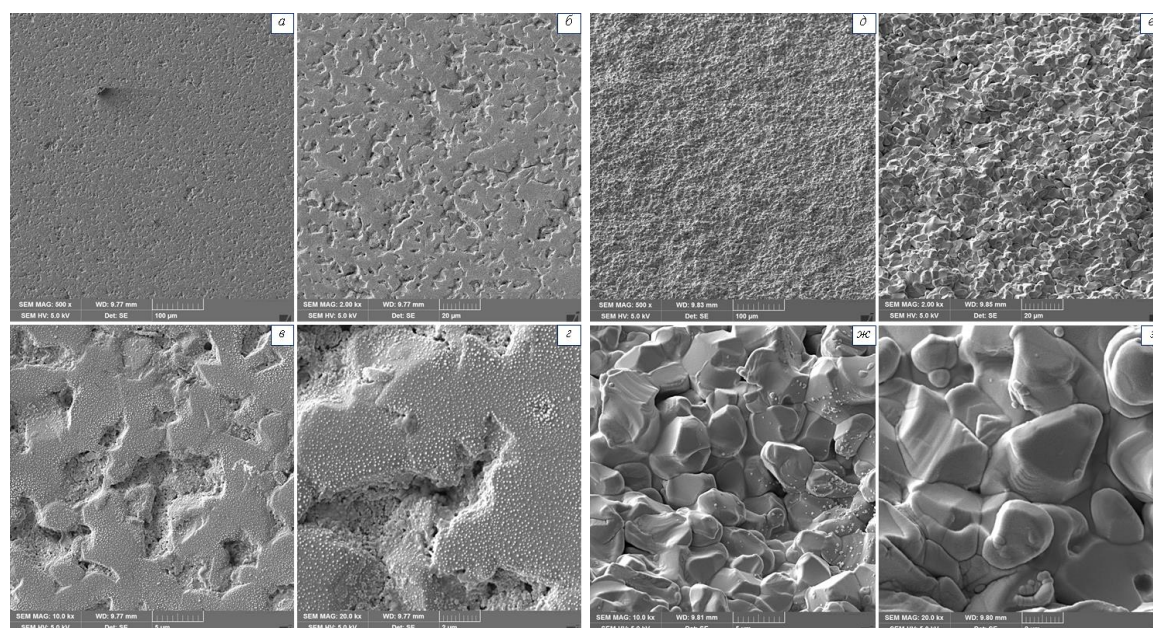


Рис. 13. Микроструктура шлифа (а – з) и скола (д – з) образца спеченной алюмооксидной керамики, полученной по технологии DLP:
(а), (д) $\times 500$; (б), (е) $\times 2000$; (в), (ж) $\times 10000$; (з), (з) $\times 20000$

Таблица 3

Сравнение свойств алюмооксидной керамики, полученной методом SLA из импортной керамической пасты и керамической пасты разработки НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ

Свойства образцов плотной алюмооксидной керамики	Образцы из керамической пасты на основе Al_2O_3 разработки НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ	Образцы из импортной пасты Al_2O_3
Плотность, г/см ³	3,6-3,9	3,7-3,8
Прочность при изгибе при 20 °С, МПа	233-312	275-350
Прочность при изгибе при 1550°С, МПа	75,7 ± 3,2	–
ТКЛР, (20-1600 °С), × 10 ⁻⁶ К ⁻¹	8,47	8,55
Твердость, ГПа	15,3	16,4
Трещиностойкость (K_{IC}), МПа·м ^{1/2}	5,9	4,0

Таблица 4

Сравнение свойств алюмооксидной керамики, полученной по технологии DLP из импортной керамической суспензии и керамической суспензии разработки

НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ

Свойства образцов плотной алюмооксидной керамики	Образцы из керамической суспензии разработки НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ	Образцы из импортной керамической суспензии Al_2O_3
Плотность, г/см ³	3,5 - 3,8	3,82
Прочность при изгибе при 20 °С, МПа	142 - 223	123,99
ТКЛР, (20-1600 °С), × 10 ⁻⁶ К ⁻¹	8,4	-
Трещиностойкость (K_{IC}), МПа·м ^{1/2}	5,9	-

Также из разработанной фотоотверждаемой керамической пасты можно получать пористые изделия из оксида алюминия, в том числе керамические стержни для литья охлаждаемых лопаток газотурбинного

двигателя (ГТД) по выплавляемым моделям. Структура пористой алюмооксидной керамики с открытой пористостью более 35 % представлена на рис. 14.

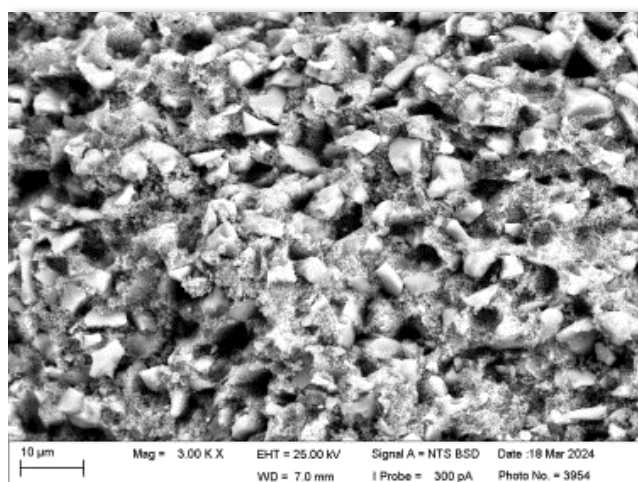


Рис. 14. Структура пористой алюмооксидной керамики, полученной методом SLA

Результаты исследования физико-механических характеристик (плотность, прочность при изгибе, открытая пористость) полученной пористой керамики на основе оксида алюминия приведены в таблице 5.

Таблица 5

Свойства пористой керамики на основе Al_2O_3 , полученной методом SLA из керамической пасты разработки НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ

Свойства образцов пористой алюмооксидной керамики	Образцы из керамической пасты на основе Al_2O_3 разработки НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ
Плотность, г/см ³	2,71
Прочность при изгибе при 20 °С, МПа	38 - 50
Прочность при изгибе при 1550 °С, МПа	14,52 ± 1,6
Открытая пористость, %	32,6-38
Прогиб при 1550 °С, мм	1,23

На рис. 15 приведены примеры изделий, полученных методами лазерной стереолитографии и цифровой обработки светом в НИЦ «Курчатовский институт - ВИАМ».



Рис. 15. Примеры изделий из оксида алюминия, полученных методами SLA и DLP из высоконаполненной фотоотверждаемой керамической композиций разработки НИЦ «Курчатовский институт - ВИАМ»

Заключение

В НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ разработаны высоконаполненные фотоотверждаемые керамические паста для технологии SLA и суспензия для технологии DLP на основе оксида алюминия и из них получены изделия из плотной и пористой корундовой керамики. Разработанные составы керамических пасты и суспензии обеспечивают высокую степень наполнения – более 80 масс. % ($\geq 51,4$ объемн. %), что позволяет получать методами SLA и DLP высокоплотные сложнопрофильные изделия, характеризующиеся свойствами на уровне лучших аналогов конструкционного назначения, получаемых

традиционными методами. Разработанные технологии позволяют получать изделия из оксида алюминия любой сложности, в том числе для применения в изделиях авиационной техники.

Определены режимы удаления связующего и спекания керамики, обеспечивающие равномерную высокоплотную мелкокристаллическую структуру и высокие значения физико-механических свойств на уровне импортных аналогов: для технологии SLA (плотность 3,6 - 3,9 г/см³, прочность при изгибе 233 - 312 МПа, ТКЛР – $8,47 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, коэффициент интенсивности напряжений – $5,9 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$); для технологии DLP (плотность 3,5 - 3,8 г/см³, прочность при изгибе 142 - 223 МПа, ТКЛР – $8,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, коэффициент интенсивности напряжений – $5,9 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$).

На сегодняшний день в НИЦ «Курчатовский институт – ВИАМ» организован участок полного цикла керамического аддитивного производства, позволяющего получать сложнопрофильные изделия из алюмооксидной керамики методами SLA и DLP из высоконаполненных фотоотверждаемых керамических паст и суспензий на основе оксида алюминия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Толкачева А.С. Технология керамики для материалов электронной промышленности. Часть 1. Е.: Изд-во Урал. ун-та. 2019. 124 с.
2. Турченко М.В., Лебедева Ю.Е., Беляченков И.О., Прокофьев В.А. Получение керамических материалов методом стереолитографии // Труды ВИАМ. 2023. № 9 (127). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.10.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-79-89.
3. Bondareva N.S., Buonomo B., Manca O., Sheremet M.A. Heat transfer inside cooling system based on phase change material with alumina nanoparticles // Applied Thermal Engineering. 2018. Vol. 144. P. 972 – 981. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2018.09.002.

4. Minatto F.D., Milak P., De Noni A., Hotza D., Montedo O.R.K. Multilayered ceramic composites—a review // *Advances in Applied Ceramics*. 2015. Vol. 114. No. 3. P. 127 – 138. DOI: 10.1179/1743676114Y.00000000215.
5. Турченко М.В., Лебедева Ю.Е., Колмогоров А.Ю., Гуров Д.А., Чайникова А.С. Возможность применения технологии послойного наплавления (FDM) для получения керамических изделий // *Труды ВИАМ*. 2024. № 8 (138). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.10.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-8-64-76.
6. Бутузов А.В., Семина А.В. Предкерамические полимеры для производства керамических изделий путем фотополимеризации в ванне: способы получения и свойства. Часть 1 // *Труды ВИАМ*. 2025. № 3 (145). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.10.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-3-70-88.
7. Lacelle T., Sampson K.L., Sarvestani H.Y. et al. Additive manufacturing of polymer derived ceramics: Materials, methods, and applications // *APL Materials*. 2023. Vol. 11. P. 1 – 29. DOI: 10.1063/5.0151661.
8. Rasaki S.A., Xiong D., Xiong S. et al. Photopolymerization-based additive manufacturing of ceramics: A systematic review // *Journal of advanced ceramics*. 2021. Vol. 10. No. 3. P. 442–471. DOI: [10.1007/s40145-021-0468-z](https://doi.org/10.1007/s40145-021-0468-z).
9. Zakeri S., Vippola M., Levanen E. A comprehensive review of the photopolymerization of ceramic resins used in stereolithography // *Additive manufacturing*. 2020. V. 35. P. 1-14. DOI: 10.1016/j.addma.2020.101177
10. Camargo I.L., Morais M.M., Fortulan C.A. A review on the rheological behavior and formulations of ceramic suspensions for vat photopolymerization // *Ceramics International*. 2021. V. 47. P. 11906 – 11921. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.01.031.

Системные требования: Intel Pentium; 1,3 ГГц и выше; Windows 7/10; Adobe Reader 6.0 и выше; дисковод CD-ROM.

Использованное программное обеспечение: Microsoft Office Word 2010

Статьи представлены в авторской редакции

За содержание статей, точность приведенных фактов и цитирование
несут ответственность авторы публикаций

Объем издания: 9 Мб.

Тираж 100 экз.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Государственный научный центр Российской Федерации (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Изд-во НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ

admin@viam.ru