



---

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

(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)

Технологическая платформа «Новые полимерные композиционные  
материалы и технологии»

**III Всероссийская  
научно-техническая конференция «Полимерные  
композиционные материалы и производственные  
технологии нового поколения»**

Материалы конференции

29 ноября 2018 г.

Электронное издание

**Москва**

**2018**

УДК 678

ББК 35.719 + 30.36 + 34.651

П50

*Редакционная коллегия:*

А.Е. Раскутин, к.т.н., начальник НИО «Полимерные композиционные материалы и технологии их переработки»; И.Н. Гуляев, к.т.н., начальник лаборатории «Углепластики и органиты»; П.Н. Тимошков, начальник лаборатории; Е.А. Шейн, к.т.н., главный специалист; М.С. Закржевская, инженер 2-й категории.

**Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения** : материалы III Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 29 нояб. 2018 г.), [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». – М. : ВИАМ, 2018. – 406 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-36-4. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/Vista/7; Adobe Reader; дисковод CD-ROM; 10 Мб. – Загл. с экрана.

Основные тематические направления конференции:

- полимерные композиционные материалы (в том числе интеллектуальные);
- полимерные композиционные материалы на основе термопластичных матриц;
- высокотемпературные композиционные материалы;
- ударостойкость полимерных композиционных материалов;
- технологии получения и переработки полимерных композиционных материалов;
- 3D-печать изделий из полимерных композиционных материалов;
- утилизация полимерных композиционных материалов.

Конференция посвящена 105-летию со дня рождения д.т.н., профессора Матвея Матвеевича Гудимова.

УДК 678

ББК 35.719 + 30.36 + 34.651

## **Организационный комитет**

(ФГУП «ВИАМ»)

### **Председатель:**

Д.В. Гращенко – к.т.н., заместитель Генерального директора по неметаллическим материалам.

### **Заместители председателя:**

А.Е. Раскутин - к.т.н., начальник НИО «Полимерные композиционные материалы и технологии их переработки»;

И.Н. Гуляев – к.т.н., начальник лаборатории «Углепластики и органиты».

### **Члены организационного комитета:**

Д.Е. Каблов – к.т.н., заместитель начальника управления;

А.А. Каныгин – начальник управления;

П.Н. Тимошков – начальник лаборатории;

Е.В. Лахтикова – начальник сектора;

И.Ю. Ширяева – главный специалист по маркетингу;

А.В. Бабин – ведущий инженер;

Л.В. Прохорова - специалист по выставочной деятельности;

Е.А. Цилин – инженер 2-й категории.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Гудимов М.М. – основоположник научных направлений: авиационные материалы остекления и многофункциональные термопласты.....</b>	<b>9</b>
Павлюк Б.Ф.; Сентюрин Е.Г.; Петрова Г.Н.; Мекалина И.В.; Сорокин А.Е.	
<b>Опыт ВИАМ в разработке высокотемпературных ПКМ.....</b>	<b>27</b>
Гуляев И.Н.	
<b>Разработки ФГУП «ВИАМ» в области бензоксазиновых связующих.....</b>	<b>37</b>
Шимкин А.А.; Хмельницкий В.В.; Зеленина И.В.; Валужева М.И.	
<b>Современные полимерные композиционные материалы для применения в авиационной технике.....</b>	<b>40</b>
Тимошков П.Н.	
<b>Авиационные органические стекла .....</b>	<b>57</b>
Мекалина И.В.; Сентюрин Е.Г.; Айзатулина М.К.; Богатов В.А.; Попов А.А.	
<b>Возможности 3D-ткачества, для изготовления цельнотканых объемно-армирующих преформ для ПКМ, УУКМ и конструкционных изделий .....</b>	<b>63</b>
Белинис П.Г.; Лукьяненко Ю.В.	
<b>Разработка системы самозалечивания на основе микроинкапсулированных многокомпонентных смесей для применения в составе конструкций из слоистых углепластиков.....</b>	<b>73</b>
Данилов Е.А.; Горб П.В.; Гареев А.Р.; Самойлов В.М.	
<b>Углепластик на основе объемно-армирующей плетеной преформы для использования в конструкциях, работающих при воздействии наружного гидростатического давления.....</b>	<b>82</b>
Донецкий К.И.; Караваев Р.Ю.; Юдович В.М.; Дун В.А.	

- Современные композиционные материалы и технологии их изготовления для элементов конструкций ГЛА..... 90**  
Дорогов А.А.; Маслов А.И.; Шалыга С.В.; Бабашов В.Г.
- Применение полимерных композиционных материалов для изготовления элементов конструкции быстровозводимых мостовых сооружений ..... 101**  
Евдокимов А.А.; Мишкин С.И.; Дышенко В.С.; Раскутин А.Е.
- Новые полиимидные материалы и композиты на их основе ..... 113**  
Егоров А.С.; Богдановская М.В.; Иванов В.С.; Царькова К.В.; Косова О.В.
- Исследование термических свойств суперконструкционных термопластов для применения в аддитивных технологиях..... 123**  
Жанситов А.А.; Мусов И.В.; Слонов А.Л.; Байказиев А.Э.;  
Шахмурзова К.Т.; Хаширова С.Ю.
- Расплавное полиимидное связующее марки ВС-51 для термостойких ПКМ..... 136**  
Жаринов М.А.; Шимкин А.А.; Ахмадиева К.Р.; Зеленина И.В.;  
Валуева М.И.
- Тканепленочный материал для изготовления гибких элементов системы кондиционирования воздуха в летательных аппаратах ..... 147**  
Иванов М.С.; Вешкин Е.А.; Сатдинов Р.А.; Донских И.Н.
- Механическая релаксация композиционного материала на основе эпоксидной смолы с наполнителем из пеньки и костры конопли.. 154**  
Ивлев В.И.; Сигачев А.Ф.; Фомин Н.Е.; Юдин В.А.
- Моделирование метода автоматизированной выкладки деталей сложной геометрической формы ..... 163**  
Искиндиоров М.С.; Маринин В.И.; Князев Д.Н.
- Перспективные оптоволоконные датчики и их применение..... 174**  
Качура С.М.

**Воздействие нестационарных воздушных потоков на свойства полимерных композиционных материалов..... 187**

Иванов Д.А.; Колосков А.А.

**3D-печать стабилизированного оксида циркония сложной формы методом стереолитографии ..... 197**

Комиссаренко Д.А.; Соколов П.С.; Евстигнеева А.Д.; Шмелёва И.А.; Досовицкий А.Е.

**Исследование влияния метода SCFNA на свойства электропроводности полимерных композиционных материалов ..... 207**

Кормаков С.А.; Дамин Ву; Скопинцев И.В.

**Антифрикционные органопластики для самосмазывающихся узлов трения скольжения ..... 234**

Кулагина Г.С.; Железина Г.Ф.; Деев И.С.

**Конструктивно-техническое решение подкрепления отверстий для механического крепежа в конструкционных углепластиках с помощью втулок из стеклопластика..... 245**

Насонов Ф.А.; Морозов Б.Б.; Бухаров С.В.; Зинин А.В.

**Определение температуры обработки углерод-углеродных композиционных материалов в интервале температур 1100–2800°C методом рамановской спектроскопии образцов-свидетелей ..... 256**

Находнова А.В.; Самойлов В.М.; Вербец Д.Б.; Тимощук Е.И.; Пономарева Д.В.

**Борорганические олигомерные светостабилизаторы для стеклопластиков..... 262**

Ожогин А.В.; Ленский М.А.; Корабельников Д.В.; Новицкий А.Н.

**Перспективные материалы на основе карбида кремния для нужд авиа- и ракетостроения ..... 271**

Пономарева Д.В.; Тимощук Е.И.; Находнова А.В.; Самойлов В.М.

**Опыт создания и применения управляющих программ для проведения процесса формования конструкций из ПКМ на обогреваемой оснастке ..... 277**

Рахматуллин А.Э.

**Полимерный композиционный материал с повышенными вибропоглощающими свойствами ..... 286**

Сагомонова В.А.; Сорокин А.Е.; Целикин В.В.; Долгополов С.С.

**Композиционные материалы на основе полиэфиркетонов и полифениленсульфона ..... 299**

Слонов А.Л.; Мусов И.В.; Курданова Ж.И.; Ржевская Е.В.; Жанситов А.А.; Хаширова С.Ю.

**Термопластичные материалы для 3D-печати..... 311**

Сорокин А.Е.; Ларионов С.А.; Петрова Г.Н.; Складневская Н.М.; Антонов Ф.К.; Ткачук А.И.; Трапезников А.В.

**Экспериментальные исследования влияния типов переплетения 3D-тканых композитов на механические свойства полимерного композиционного материала ..... 325**

Струнгарь Е.М.; Феклистова Е.В.; Бабушкин А.В.; Лыкова А.В.

**Оборудование для автоматизированной выкладки деталей авиационной техники из композиционных материалов..... 338**

Маринин В.И.; Тигишвили С.С.; Князев Д.Н.

**Применения новых композиционных материалов на основе синтактических углеродных пен и войлоков для повышения эффективности тепловой защиты в авиа- и ракетостроении..... 352**

Тимощук Е.И.; Пономарева Д.В.; Находнова А.В.; Данилов Е.А.; Самойлов В.М.

**Адгезионные модели полимерных композитов ..... 356**

Турусов Р.А.

**Полимерные композиционные материалы на основе фенол/крезол/бисфенолформальдегидных смол как прекурсоры для легковесных углерод-углеродных и керамоматричных композиционных материалов..... 371**

Хасков М.А.; Шестаков А.М.; Сорокин О.Ю.; Гуляев А.И.; Давыдова Е.А.; Сульянова Е.А.; Синяков С.Д.; Валужева М.И.; Зеленина И.В.; Пономаренко С.А.

**3D-печать изделий из композиционных материалов на основе высокотемпературных термопластичных матриц ..... 384**

Хаширова С.Ю.; Жанситов А.А.; Хаширов А.А.; Слонов А.Л.; Мусов И.В.

**Перспективные термопластичные композиционные материалы ..... 396**

Киринов Б.С.; Петрова Г.Н.; Сорокин А.Е.; Ларионов С.А.; Малышенко С.В.; Лонский С.Л.; Куршев Е.В.

УДК 629.735.33.023.26

**Гудимов М.М. – основоположник научных направлений:  
авиационные материалы остекления и многофункциональные  
термопласты**

Павлюк Б.Ф.<sup>1</sup>, к.х.н.; Сентюрин Е.Г.<sup>1</sup>, к.т.н.; Петрова Г.Н.<sup>1</sup>, к.т.н.;

Мекалина И.В.<sup>1</sup>, к.т.н.; Сорокин А.Е.<sup>1</sup>, к.т.н.

[glass627@viam.ru](mailto:glass627@viam.ru)

*<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

***Аннотация:***

В докладе представлены основные этапы жизни Гудимова М.М., научные достижения в области авиационных материалов остекления и многофункциональных термопластов, вклад в развитие авиационной промышленности.

***Ключевые слова:***

органические стекла, прозрачная броня, термопласты, светофильтры, гермошлемы, эксплуатация, остекление, фторопласты, полиамиды, термоэластопласты.

Гудимов Матвей Матвеевич

Доктор технических наук, профессор,

основоположник научных направлений: авиационные материалы  
остекления и многофункциональные термопласты.

23.08.1913 ÷ 20.09.2001

Детство и юность Матвея Матвеевича прошли в тяжелые годы войн и революций, изменений порой трагических, сложившихся в течение сотен лет устоев сельской жизни. Он родился в селе Богатое, Курской области. Окончил среднюю школу в селе Ракитное. После окончания школы в 1930–1933 гг. работал учителем средней школы в селе Нижние Пены Курской области. В 1933 г. он поступил в Воронежский государственный военный университет на химический факультет, который закончил в 1938 г. получив специальность физико-химика. После окончания университета поступил в аспирантуру Воронежского института коллоидной химии.

С начала Великой Отечественной Войны учеба в аспирантуре была прервана, и Матвей Матвеевич поступил на работу на завод №18 им. К.Е. Ворошилова (г. Воронеж) старшим инженером. Коллектив завода был эвакуирован в г. Куйбышев, где М.М. Гудимов познакомился с доктором химических наук, профессором Б.В. Ерофеевым – сотрудником ВИАМ. В Куйбышеве ими была начата совместная работа по созданию прозрачной брони.

В мае 1942 года руководством института было принято решение о создании лаборатории самолетного остекления в г. Куйбышеве, куда ВИАМ был эвакуирован в начале войны. Начальником лаборатории был назначен доктор химических наук, профессор Б.В. Ерофеев, его заместителем М.М. Гудимов. Главной задачей лаборатории в период войны было создание прозрачной брони, в первую очередь для самолета-штурмовика ИЛ-2, впоследствии названного фашистами «Черная смерть».

Сложность задачи состояла в том, что броня должна была обладать не только пулестоякостью, но и высокими оптическими свойствами. Параллельно с широкими экспериментальными и теоретическими исследованиями уже в конце 1942 г. началась работа по освоению выпуска прозрачной брони в г. Дзержинске на заводе «Рулон» (впоследствии «Дзержинское оргстекло»), где М.М. Гудимов возглавил работу межведомственной научно-исследовательской бригады «К-01». В должности руководителя бригады он проработал два года. В короткий срок была решена задача создания и выпуска прозрачной авиаброни для самолета ИЛ-2. Параллельно велись работы по прозрачному бронированию самолетов-истребителей А.С. Яковлева (ЯК-1, ЯК-3, ЯК-9) и С.А. Лавочкина (ЛА-5, ЛА-7). Опытные образцы брони сразу же устанавливались на боевые самолеты. При создании прозрачной брони была выдвинута и реализована идея композиционной брони.

Если для непрозрачной стальной бронезащиты принцип гетерогенности использовался частично в броневых слитках, то в прозрачной броне он являлся единственным средством решения задачи. Уже первые материалы прозрачной брони состояли из двух частей – бронезрана из закаленного силикатного стекла и «подушки» из органического стекла. При одинаковой массе отечественная композиционная броня обеспечивала необходимую защиту с дистанции 50 м, в то время как американская такую защиту обеспечивала только с дистанции 880 м.

Бронезран из силикатного стекла предназначался для раздробления бронебойной пули, «подушка» из полиметилметакрилатного стекла погашали кинетическую энергию пули. Бронезран из силикатного стекла имел мозаичную структуру. На «подушку» из органического стекла, что позволяло создать броню, обладающую определенной локальностью

поражения. Комплект брони штурмовика ИЛ-2 состоял из 5 деталей, которые выполняли из 17 элементов-таблеток.

Важными результатами работы было установление постоянной скорости распространения трещин (1600 м/с) в силикатном стекле независимо от скорости снаряда, а так же конструктивное оформление обоймы брони и кабины.

Скольким отважным советским летчикам спасла жизнь виамовская броня! За эту работу Б.В. Ерофееву и М.М. Гудимову в 1946 году была присуждена Сталинская премия, остальные участники работ награждены орденами.

В годы войны под руководством М.М. Гудимова проводились так же серьезные работы по изучению причин образования трещин «серебра» и разработке способов их предотвращения (созданию новых видов двухслойного остекления и материалов для проектирования пробоев в остеклении в боевой обстановке [1–4].

По инициативе М.М. Гудимова было создано специальное конструкторское бюро (ГСПКБ), призванное решать вопросы конструирования бронестекления, которое позже было реорганизовано в Научно-исследовательский институт технического стекла (НИТС).

В послевоенный период под руководством М.М. Гудимова были созданы новые типы прозрачной брони для защиты самолетов от авиационного оружия крупного калибра. Эта броня нашла применение в самолетах П.О. Сухого, А.С. Яковлева, А.Н. Туполева. За эту работу в 1952 г. он был награжден орденом «Знак почета».

Для обеспечения непрерывного производства исходных химических продуктов при заводе «Оргстекло» был создан филиал ГосНИИОХТ – ведущего института по разработке и производству химически опасных веществ. В настоящее время это ФГУП «НИИ полимеров им. Академика В.А. Каргина» с опытным заводом.

В связи с созданием самолетов со скоростями, превышающими скорость звука, на всех самолетах начали применяться герметичные кабины. Органическое стекло становится типичным конструкционным материалом. Длительное время для остекления самолетов использовалась пластифицированное полиметилметакрилатное стекло (СО-95). Оргстекло с рабочими температурами в интервале  $\pm 60^{\circ}\text{C}$  применяется и сегодня для остекления самолетов со скоростью до 1 М.

Начиная с 1954 года в соответствии с Постановлением правительства над созданием более теплостойких стекол при ведущей роли ВИАМ работали институты Академии Наук, МХП, МАП. На основании этих работ были созданы и исследованы десятки составов теплостойких стекол [5–6].

Постоянным участником этих работ был академик В.А. Каргин. Основ науки о полимерах были практически реализованы при создании теплостойких авиационных органических стекол. В дальнейшем с учетом теоретических положений об ориентационных явлениях в полимерах, о связи молекулярного строения полимеров с их физическими свойствами, особенностях их стеклообразного – вынужденноэластического и высокоэластического состояния впервые в нашей стране в ВИАМе разработана, а в дальнейшем широко реализована в промышленности технология ориентации органических стекол [7].

Ориентированные стекла изготавливаются методом плоскостного растяжения при температуре выше температуры размягчения. Ориентированные стекла в отличие от неориентированных при локальном ударе разрушаются без трещин. Образуется локальное отверстие. Неориентированные стекла разрушаются на осколки.

Только в ВИАМ было возможно комплексное решение проблем остекления не только в направлении создания оргстекол, слоистых материалов на их основе, но и творческое участие специализированных

лабораторий по созданию герметиков, крепежных лент, прозрачных эластомеров, лакокрасочных материалов, методов испытания всех материалов остекления.

При этом опыт эксплуатации не только учитывался при создании новых материалов, но и являлся основанием для постоянного совершенствования серийных материалов с учетом изменившихся требований к авиационной технике.

Примером может служить полиметилметакрилатное стекло линейного строения СО-120А, которое первое время применялось на всех самолетах с максимальной скоростью полетов в течение 3–15 минут от 2,1 до 2,35 М. Температура внешней поверхности до 100–130°С.

Усилия предприятий и институтов химической промышленности при ведущем участии ВИАМ в начале 60-х годов разработано и организовано производство на заводе «Оргстекло» в городе Дзержинске фторакрилатное стекло Э-2 с рабочими температурами до 200–250°С. По всем показателям оргстекло Э-2 до сих пор не имеет себе равных в мире. Для получения деталей двойной кривизны из оргстекла Э-2 впервые в отечественной практике требовалось проводить полимеризацию высокотоксичного мономера в смонтированных по окончательному профилю деталей формах из полированного силикатного стекла.

Тем не менее, нужно было решать проблему ресурса и надежности остекления. Однако в результате жестких условий эксплуатации с 1969 года было зафиксировано 32 случая растрескивания стекол в условии полета. С целью предотвращения растрескивания и продления ресурса до 7 лет был проведен комплекс работ по созданию новых технологических процессов и материалов. Заводом «Оргстекло» был получен мономер Э-2 1-ого сорта для получения стекла с повышенной термостабильностью, разработки ориентированного стекла и формование криволинейных заготовок остекления из листового стекла. Было изготовлено 5 вариантов

слоистых стекол на основе ориентированного и неориентированного стекла Э-2, а так же нового теплостойкого сополимерного стекла СО-200 с применением склеивающих заливочных и пленочных слоев.

За создание теплостойких и высокопрочных органических стекол, в том числе стекла Э-2, внедрение их в авиационную технику М.М. Гудимову и Б.В. Перову в составе группы ученых в 1973 году была присуждена государственная премия СССР.

Стекло СО-200 на основе полимера Э-2 и парахлорфенилакрилата с теплостойкостью на 20°С выше, чем у стекла Э-2 – совместно запатентованная разработка НИИ Полимеров и ВИАМ. Отработаны режимы отжига и полировки в процессе эксплуатации.

Специалисты ВИАМ внесли большой вклад в совместные с НПП «Звезда» работы по созданию светофильтров и гермошлемов космонавтов. Это обеспечило защиту от прямого солнечного излучения и терморегуляцию скафандра. Эффективность принятых решений впервые подтвердилась при выходе космонавта А.А. Леонова в открытый космос. В дальнейшем для выхода из станции «Салют-6» в открытый космос космонавтов Г.М. Гречко, В.В. Коваленка, А.С. Иванченкова, В.А. Ляхова, В.В. Рюмина и др. были разработаны для скафандра «Орлан Д» – светофильтры из поликарбоната с комбинированным светофильтрующим покрытием из золота и сульфида меди. Для обеспечения необходимой адгезии и абразивостойкости светофильтрующих и полупроводниковых покрытий к бесцветным органическим стеклам были разработаны лаковые покрытия (акриловые и акриламиновые). Выбор светофильтрующих и лаковых покрытий потребовал проведения большого объема специальных теоретических и экспериментальных исследований.

Летчик Е.В. Хрунов в 1969 г посетил ВИАМ и выразил благодарность коллективу института за активное участие в разработке

светофильтров «Ястреб». Институт поставил более 100 светофильтров различных типов.

Для комплектации снаряжения космонавтов были разработаны небьющиеся зеркала из органического стекла с напылением алюминия и лаковой защитой, которые изготовили и поставили в необходимом количестве.

В 1964 году под руководством М.М. Гудимова в лаборатории остекления было открыто новое научное направление – «Разработка и применение термопластичных материалов в авиакосмической отрасли». Были инициированы работы по созданию, изучению свойств, переработке и применению в авиационной технике различных типов термопластичных материалов для интерьера, внутреннего оборудования самолета, приборов и агрегатов.

Проведены следующие работы по модификации и изучению свойств фторопластов, созданию технологических процессов изготовления фторопластовых рукавов для топливных систем, работоспособных при температурах от  $-200^{\circ}\text{C}$  до  $+250^{\circ}\text{C}$  в агрессивных средах, что позволило в короткий срок увеличить ресурс рукавов с 10 до 500 и более часов. Именно М.М. Гудимовым начаты работы по изготовлению авиационных деталей и термопластов методом литья и по нанесению защитных и декоративных покрытий методом напыления.

Работы М.М. Гудимова внесли огромный вклад в комплексное изучение термопластов, позволили выделить работы по термопластам в самостоятельное научное направление авиационного материаловедения.

Опыт разработки теплостойких оргстекло и технологии их применения актуальны и в наше время, являются научной основой при создании остекления отечественной авиационной техники.

Произошедшие в 90-х годов политико-экономические изменения отразились на объемах производства авиационной техники. Прекратили

работы многие предприятия химического производства. Из-за отсутствия полномасштабных заказов снизилось качество основных авиационных стекол СО-120А, АО-120, полностью прекратилось производство стекла Э-2.

Для решения возникших проблем было предложено в рамках государственно-частного партнерства организовать научно-производственную кооперацию на базе соглашения между ФГУП «ВИАМ», ФГУП «НИИ Полимеров им. Академика В.А. Каргина» и малого предприятия по производству ориентированного стекла ООО «РОШИБУС». Это предложение было поддержано и реализовано под руководством Генерального директора ФГУП «ВИАМ», академика Е.Н. Каблова.

В результате совместных исследований ООО «РОШИБУС», работающий по лицензионному соглашению с ФГУП «ВИАМ», существенно усовершенствовал технологию изготовления органического стекла. На основе неориентированных заготовок стекла СО-120А, выпускаемых ФГУП «НИИ Полимеров», ООО «РОШИБУС» выпускает ориентированное стекло марки АО-120А, значительно превосходящее серийное стекло АО-120 по оптическим характеристикам – термостойкости.

Эффект повышения качества серийного ориентированного стекла достигнут за счет обработки режимов и введения в технологию 100% обязательной механизированной шлифовки и полировки поверхности оргстекла после ориентации на специальных установках. В настоящее время все новые стекла рекомендуется применять только в ориентированном состоянии.

Специалистами ФГЦП «ВИАМ», ФГУП «НИИ Полимеров», МГУ в настоящее время показана перспективность направления создания теплостойких органических стекол частично сшитого строения. В соответствии с современными требованиями к авиационным оргстеклам о

повышении их серебростойкости и долговечности в эксплуатации до 20–30 лет созданы и освоены промышленностью:

– новое полиметилметакрилатное частично сшитое стекло в неориентированном – СО-120С и ориентированном состоянии АО-120С для замены стекол СО-120 и АО-120;

– сополимерные частично сшитые теплостойкие стекла ВОС-1, ВОС-2, ВОС-2АО – для замены снятого с производства стекла Э-2.

Развивается направление по созданию технологий получения слоистых ударостойких с дополнительными функциональными свойствами материалов окисления.

Разработана и запатентована (приоритет 15.10.2015) технология получения слоистых материалов остекления на основе оргстекла с нанесенными в вакууме металлическими или полупроводниковыми покрытиями, поликарбоната, склеивающей полиуретановой пленки.

Изготовленная по данному способу композиция может быть применена для создания электрообогреваемых, теплоотражающих, радиопоглощающих деталей остекления.

Совместно с ОАО «Институт Пластмасс» проведен комплекс работ по созданию нового атмосферостойкого прозрачного поликарбоната марки ВТП-8/ПК-ЭА-7,0.

Новый поликарбонат проходит опробование для изделий семейства Су.

Новые разработанные и паспортизованные оргстекла в настоящее время готовы к внедрению на предприятиях отрасли.

В АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина» совместно с ВИАМ опробована технология получения электрообогреваемых, птицестойких деталей. Результаты опробования положительные.

Стекло ВОС-2АО внедрено как альтернатива стеклу Э-2 для изготовления фар подсвета крыла на изделии ИЛ-96-300, эксплуатация в

течение 3 лет без замечаний. Стекло так же опробовано на ряде других предприятий авиационной промышленности.

В 1963 году в лаборатории остекления под руководством М.М. Гудимова было открыто новое научное направление – «Разработка и применение термопластичных материалов в авиакосмической отрасли» [8–9].

Были инициированы работы по созданию, изучению свойств, переработке и применению в авиационной технике различных типов термопластичных материалов для интерьера, внутреннего оборудования самолета, приборов и агрегатов. По сравнению с широко применяемыми в то время реактопластами термопласты обеспечивали снижение трудоемкости в 1,2–3 раза при изготовлении изделий, повышение КИМ до 95%, экологическую чистоту производства за счет отсутствия растворителей, улучшение декоративного вида и пожаробезопасность изготавливаемых изделий и др.

Термопласты уже были внедрены в таких отраслях народного хозяйства, как строительство, транспорт, химическая и перерабатывающая промышленность, сельское хозяйство и т. д.

Основным направлением работ лаборатории стали работы по созданию материалов на основе фторопластов. Совместно с НПО «Пластполимер» и объединением «Гидравлика» были разработаны фторопластовые рукава для пневмо-, гидро- и топливных систем высокого давления, которые широко используются в изделиях авиационной техники и в настоящее время.

Разработанные совместно с НПО «Пластполимер» композиционные материалы на основе фторопласта-4 с добавками порошковых и волокнистых наполнителей Ф4К20, Ф4С15, Ф4КС2 применяются практически на всех изделиях авиационной техники в качестве деталей уплотнительного, антифрикционного и

электроизоляционного назначения, работающих в широком диапазоне температур от -196 до +250°С.

Для изготовления изделий конструкционного и антифрикционного назначения с повышенной прочностью и жесткостью сотрудниками лаборатории были паспортизованы и рекомендованы термопласты Капролон, Фенилон и Графелон, детали из которых получают механической обработкой заготовок в виде пластин, втулок, стержней и т.д.

Работы по изготовлению авиационных деталей и термопластов методом литья под давлением и по нанесению защитных и декоративных покрытий методом напыления были начаты именно М.М. Гудимовым, после того, как была показана эффективность применения термопластов в зарубежных летательных аппаратах.

В 1967 г. были созданы группы «Литьевые термопласты» и физико-механических испытаний термопластичных материалов. Первые работы заключались в разработке и исследовании оптически прозрачных материалов на основе «ЛСО-М», «Дакрила-2М», а также унификации литьевых материалов.

Следующим этапом явились работы в области создания литьевых термопластов с пониженными пожароопасными свойствами. В связи с ограничением выпуска в конце прошлого столетия самозатухающих полиамидов ПА 12-Л и ПА 610-Л, нашедших наиболее широкое применение в интерьере всех типов самолетов и вертолетов, были разработаны пожаробезопасный полиамид Армамид ПАТМ-25-4АП, дымообразование которого в 5 раз ниже, чем у полиамидов ПА12-Л и ПА610-Л, литьевые термопластичные композиции ВТП1-Л и ВТП-5, полностью отвечающие нормам летной годности по пожаробезопасности.

Прекрасно зарекомендовал себя в эксплуатации модифицированный поликарбонат марки ПК-М-2, который отличается от обычного

поликарбоната ПК-М-2 пониженными горючестью и дымообразованием, серебростойкостью.

Совместно с ИНХС АН СССР, НИИПМ и МХТИ им. Д. Менделеева были разработаны жидкокристаллический термопласт марки СКБ-1, отличительной чертой которого являлись чрезвычайно высокие показатели прочности и модуля упругости при растяжении, трудносгорающие композиции - полисульфон ПСФ-150-1 и полиэфирсульфоны ПЭС и Викор, а также полисульфон марки Полисарт-КС, модифицированный жидкокристаллическим термопластом соответственно.

С 2006 г. лаборатория приступила к разработке литевых материалов нового класса – термоэластопластов, сочетающих технологические и прочностные свойства термопластов и деформационные - резин. Совместно с ИХФ РАН, ФГУП «НИИСК» и АО «ГалоПолимер» разработаны и освоены выпуск 3-х марок термоэластопластов серии ВТЭП, в том числе фторсодержащий термоэластопласт марки ВТЭПЗ-Л, по комплексу свойств не имеющих зарубежных аналогов.

Последние разработки лаборатории – литевые термопластичные композиции функционального назначения марок ВТП-7 и ВТП-10, обладающие антистатическими свойствами, и вибропоглощающие материалы ВТП-1В – ВТП-4В, ВТП-1ВА, ВТП-1ВД на основе термоэластопластов, которые имеют повышенный по сравнению с резинами ресурс работы и не требуют их замены в процессе эксплуатации. Вибропоглощающие материалы предназначены для снижения уровня вибрации и шума в кабине экипажа и пассажирском салоне.

Работы по порошковому напылению, инициатором которых был также М.М. Гудимов, были начаты в 1968 г. Первой была работа по разработке порошкового покрытия на основе полиэтилена и поливинилбутираля для защиты куриных батарей на птицефабриках. Выпускали куриные батареи Тбилисский завод, Дубна и др. Сетки были

установлены в Подмосковье и Пятигорске. Далее шли работы по использованию порошковых покрытий для защиты полок холодильника «Саратов» (начало 70-х годов), разработке фторопластовых покрытий для спецтехники.

С середины 70-х годов проводились работы по разработке уже всех видов покрытий с температурой эксплуатации от  $-60$  до  $+250^{\circ}\text{C}$  (эпоксидные, эпоксиполиэфирные, эпоксикремнийорганические и кремнийорганические покрытия, а также порошковые компаунды) для авиационной техники (роторы, статоры, штурвалы, магнитопроводы и др.). Разработанные материалы внедрены на всех типах летательных аппаратов.

В настоящее время порошковое напыление используется при разработке и изготовлении полимерных композиционных материалов, матрицей которых являются порошковые термопласты.

Направление «Конструкционные материалы-термопласты, наполненные непрерывными полимерными, стеклянными и углеродными волокнами» открылось в лаборатории в 1985 г. Исследования по созданию высокопрочных листовых термопластов, армированных непрерывными волокнами, стали возможными после синтеза конструкционных термопластов с прочностью и модулем упругости выше 70 и 250 МПа соответственно.

В лаборатории впервые в России разработан ряд композиционных термопластичных материалов (КТМ), армированных непрерывными органическими, стеклянными и углеродными волокнами (ленты, жгуты, ткани). Все материалы получены без использования растворителей по экологически чистым технологиям: электронно-ионной, пленочной и волоконной, где термопластичные связующие имеют форму порошка, пленки или волокна.

В настоящее время в области термопластичных КМ основное внимание уделяется отработке технологии получения из термопластичных

препрегов листов и изделий сложной конфигурации. Отработаны технологические процессы формования из КТМ деталей методами гидравлического прессования, штамповки, гибки, сварки и склеивания.

В последнее десятилетие в секторе «Термопластичные материалы» получило развитие новое направление – пеноматериалы на основе теплостойких термопластов. Пенополиимиды марки ВПП-1 разработаны для замены импортного эластичного пенополиимида марки «Солиמיד» (США) и предназначены для теплоизоляции системы кондиционирования воздуха, а также трубопроводов пневмо-, масло- и гидрожидкостей летательных аппаратов. Пенополиимид ВПП-1 отвечает требованиям пожарной безопасности, работает в интервале температур от -60 до +200°С, отличается низкими значениями плотности (7–10 кг/м<sup>3</sup>) и теплопроводности (0,045 Вт/м.К).

Пенопласты ВПП-2, ВПП-3, ВПП-5 и ВПП-5/1 разработаны для замены импортного жесткого пенополиакрилимида марки «Рохаселл» и предназначен для применения в качестве заполнителя (вместо сот) при изготовлении трехслойных панелей и обтекателей. Отличительной особенностью пенопласта ВПП-5/1 является создание внутреннего давления в процессе вспенивания, что позволит усовершенствовать технологию изготовления лопастей вертолетов за счет сокращения количества технологических циклов.

Идеи и направления, инициированные М.М. Гудимовым, открывают новые возможности перед следующими поколениями:

- разрабатываются материалы на основе термопластов, в том числе и суперконструкционных, для переработки аддитивными методами;
- осваиваются технологии 3D-печати двуматричными полимерными композиционными материалами;
- ведутся исследования в области разработки технологий изготовления ПКМ способом термоформования и с помощью ленты для

автоматизированной выкладки на основе термопластичного связующего класса полиэфирэфиркетон;

– создаются научно-технические заделы и разрабатываются новые литьевые термопласты и термоэластопласты.

### **Выводы**

Отмечая столетие со дня рождения Матвея Матвеевича нельзя не вспомнить о нем как о замечательном человеке и педагоге. Его ученики (более 20 докторов и кандидатов наук) стали признанными специалистами в различных областях науки и техники. Под руководством Матвея Матвеевича всегда работал дружный творческий коллектив – где каждый чувствовал себя полноправным участником общего дела независимо от должности: от научного сотрудника до рабочего. Каждый знал свои обязанности, когда обсуждался очередной этап какой-либо новой работы, никто не стеснялся высказывать свое мнение, предложить какую-то часть своего решения. Взаимное уважение и помощь, нацеленные на творческие решения практических и связанных с ними научных задач, стали незыблемой основой работы коллектива. Специалисты лаборатории пользовались заслуженным уважением на всех самолето- и вертолетостроительных, а также ремонтных предприятиях от Украины до Дальнего Востока.

В особом положении в лаборатории всегда была молодежь – инженеры, техники, рабочие. С первых дней работы инженерам, как правило, поручалось решать новые научные вопросы, связанные с практическими требованиями промышленности. Никто никого не «нянчил». Опытные специалисты помогали молодым людям быстро адаптироваться в коллективе, учили работать со специалистами заводов и научных организаций. В результате молодые сотрудники быстро становились ведущими специалистами, их научные работы отличались

новизной и практической ценностью для решения конкретных проблем авиационной и смежных с ней отраслей промышленности.

Особое внимание Матвей Матвеевич уделял повышению квалификации работников промышленности как в Институте повышения квалификации МАП, так и консультируя работников ОКБ и заводов, командированных в институт.

Специалисты, проводившие на своих предприятиях работы по освоению новых технологий, сотрудники министерства, родственных институтов МАП, химической промышленности, Высшей школы были постоянными участниками научно-технического совета лаборатории. Благодаря постоянному контакту с лабораторией, многие из них оформили результаты своих работ в виде кандидатских и докторских диссертаций. По итогам обсуждения научно-технических проблем лаборатории в МАП принимались решения по освоению и внедрению на предприятиях отрасли новых материалов и технологий.

Ученые и инженеры двадцать первого века активно продолжают развивать научные направления, заложенные М.М. Гудимовым и его соратниками в двадцатом веке.

#### Литература

1. Гудимов М.М. Трещины серебра на органическом стекле. – М.: ЦИПКК АП, 1997. – 260 с.
2. Гудимов М.М., Сентюрин Е.Г., Тригуб Т.С. Серебростойкость остекления самолетов из органического стекла в процессе его производства и эксплуатации // Авиационная промышленность. 1995. - №9-10. - С. 55–60.
3. Гудимов М.М., Тригуб Т.С., Сентюрин Е.Г. Серебростойкость остекления тяжелых самолетов //Авиационная промышленность. 1997. - №7-8. - С. 53–55.

4. Гудимов М.М., Перов В.Б., Осикина Е.С. Об особенностях развития трещин в ориентированных массивных полимерах под действием одноосных растягивающих напряжений. Доклады Академии наук СССР. 1969. Т. 185. №2. С. 349–352.
5. Гудимов М.М., Перов Б.В. Органическое стекло. - М.: Химия, 1981. – 216 с.
6. Гудимов М.М., Перов Б.В. Материалы остекления самолетов. – М.: ОНТИ ВИАМ. 1961. – 155 с.
7. Трусова К.И., Лазарева Е.С., Гудимов М.М., Михеев С.А., Стойкость ориентированного органического стекла к воздействию перепада температур // Свойства и переработка термопластов. – М.: ОНТИ, 1970. - с. 121.
8. Свойства и переработка термопластов. Под редакцией Гудимова М.М., Перова Б.В. – М: ОНТИ ВИАМ, 1970.- С. 121-133.
9. Перов Б.В., Гудимов М.М. Термопласты в авиационной технике, сборник трудов конференции. – М.: ОНТИ ВИАМ. 1974. С. 26–32.

УДК 678

## Опыт ВИАМ в разработке высокотемпературных ПКМ

Гуляев И.Н.<sup>1</sup>, к.т.н.

[ivan\\_viam@mail.ru](mailto:ivan_viam@mail.ru)

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### ***Аннотация:***

В работе проведен обзор, высокотемпературных углепластиков, разработанных в ФГУП «ВИАМ» с 1970-х по настоящее время.

### ***Ключевые слова:***

авиационные материалы, высокотемпературные углепластики, терморезистивные связующие, углеродные волокна.

Комплексным научным направлением № 13, определенным в «Стратегических направлениях развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года», является направление «Полимерные композиционные материалы» (ПКМ) [1–5].

В настоящее время тенденции в области создания изделий авиационно-космической техники с новыми характеристиками подразумевают значительное расширение областей применения ПКМ. Соответственно, постоянное развитие промышленности определяет необходимость в создании и применении высокотехнологичных изделий из новых материалов с улучшенными свойствами. Поэтому становится

необходимо не только доведение до максимально возможных значений показателей эксплуатационных характеристик материалов, но и сохранение высокого уровня свойств в наиболее широком температурном интервале, что особенно непросто, когда конструкция работает в условиях повышенных температур.

Для создания новой авиационно-космической техники ведется поиск новых материалов и в частности ведутся разработки конструкционных ПКМ. Эти материалы должны обладать, кроме высокой прочности, низкой пористостью, повышенной термоокислительной стабильностью для достижения максимального сохранения прочностных характеристик при высокотемпературной эксплуатации. Таким образом, необходимо создание термостойких ПКМ, среди которых рассматриваются высокотемпературные углепластики [6–9].

Высокотемпературные углепластики предназначены для применения в теплонагруженных деталях и конструкциях авиационно-космической техники, находящихся под высокими нагрузками, среди которых: детали перспективных двигателей (спрямляющие лопатки, лопатки высокоскоростной ступени компрессора, воздухозаборник, входное устройство сепаратора), элементы планера самолетов (обтекатель, носок крыла, элероны, киль) (Рисунок 1) [10].



Рис. 1 – Области применения высокотемпературных ПКМ [7, 8]

В мире в настоящее время применяются высокотемпературные (до 230–350°C) ПКМ, а частности углепластики, на основе полиимидных (PI),

бисмалеимидных (ВМІ), фталонитрильных, фенолтриазиновых и др. связующих.

ФГУП «ВИАМ» на протяжении уже 40 лет занимается разработкой углепластиков и обладает компетенциями по созданию высокотемпературных углепластиков на основе термостойких термореактивных полимерных связующих [11–15], перерабатываемых по различным технологиям.

История создания высокотемпературных углепластиков начинается в середине 1970-х гг., когда только появились углеродные волокна в промышленных количествах. Этим материалом стал **КМУ-2л**, который обладал рабочей температурой свыше **250°C**.

**КМУ-2** был разработан на основе растворного полиимидного связующее серии **СП-97**, которое было использовано для пропитки жгутовых и ленточных углеродных наполнителей. Разработанный углепластик, он был предназначен для деталей газотурбинных двигателей, работающих при температурах до **280-300°C**.

Следующим этапом, в середине 1980-х был получен углепластик **КМУ-8** на основе полиаминоимидного связующего **ПАИС-104** и углеродной ленты **ЭЛУР-П**, как указано выше его максимальная рабочая температура составляла, **250°C**. Связующее в виде порошка наносилось на углеродный наполнитель в среде электростатического поля. Для этого была разработана специальная пропиточная линия, позволявшая получать полуфабрикат с необходимыми свойствами (рисунок 2) [16]. Переработка его проводилась методом прессового или автоклавного формования. Материал был использован в конструкции космического корабля «Буран» для изготовления створок отсека полезного груза.

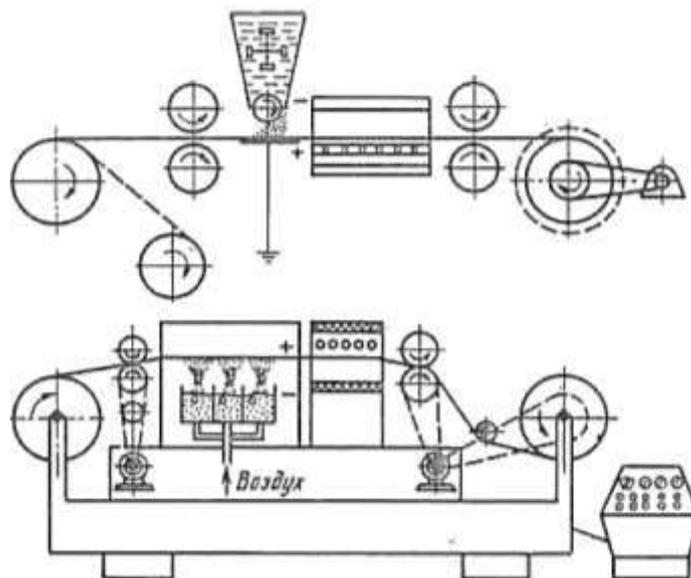


Рис. 2 – Схема получения препрега методом электронно-ионной технологии

Уже в 2006 году на основе макрогетероциклического связующего, получившего марку **ИП-5**, был разработан углепластик марки **ВКУ-14** для работы при температуре до **370°C** (кратковременно – до **400°C**). Данный материал предназначался для изготовления из него широкохордной лопатки вентилятора авиационного двигателя. **ИП-5** - порошкообразное связующее, наносилось на углеродный армирующий наполнитель УОЛ-330-0,23/190-ЭД в среде электростатического поля, что позволяло контролировать необходимый нанос связующего и в дальнейшем физико-механические свойства углепластика. Углепластик получался также прессовым или автоклавным формованием с дополнительной термообработкой при температуре **350°C**. При этом температура стеклования углепластика была не менее **400°C**.

В 2011г. на основе модифицированного связующего марки СП-97к был разработан углепластик марки **ВКУ-21**. Разработанный материал имел рабочую температуру до **300°C**, в качестве армирующего наполнителя использовалась углеродная ткань саржевого переплетения, производства фирмы «Toray» марки «Torayca Style» №426 на основе волокна 12К. Температура стеклования углепластика **ВКУ-21** зависит от конечной температуры формования и варьируется от **~280°C** до **~350°C**.

Также в период с 2013 по 2014 годы были разработаны цианэфирные связующие под разные технологии: **ВСТ-32** для препреговой и **ВСТ-1210** для безавтоклавной – инфузионной. На основе этих связующих разработаны **ВКУ-42** и **ВКУ-48**, соответственно. Углепластики рассчитаны на рабочую температуру до **200°C**.

Углепластик ВКУ-42 разработан для изготовления пылезащитного устройства лямбда образного типа, при этом для повышения эрозионной стойкости его поверхность плакировалась органопластиком.

Углепластик ВКУ-48 показал помимо высокого уровня физико-механических свойств при рабочей температуре, высокую стойкость к воздействию открытого пламени, что позволяет его использовать в огнезащитных конструкциях.

Дальнейшим развитием высокотемпературных углепластиков в 2014–2015 гг. стала разработка состава и технологии получения фталонитрильного связующего **ВСН-31** и соответственно углепластиков на его основе серии **ВКУ-38** с применением различных текстильных форм. Получаемые углепластики имеют рабочую температуру до **300°C** (кратковременно – до **350°C**). На основе данных материалов разработана технология по изготовлению элементов рабочего колеса центробежного компрессора (РКЦК) (кольцевого элемента и лопатки) [17]. Связующее ВСН-31 обладает следующими специфическими особенностями: *температура плавления составляет 180–190°C, конечная температура формования углепластика составляет 300°C, при этом необходима дополнительная термообработка при 350–375°C. В итоге температура стеклования углепластика достигает более 420°C.*

В настоящее время в ФГУП «ВИАМ» продолжаются работы по исследованию в области разработки составов и технологий получения высокотемпературных углепластиков [11–15].

В предыдущем 2017 г. было разработано новое полиимидное связующее полимеризационного типа марки **BC-51**. Связующее позволяет получать углепластики с рабочей температурой до **300°C**. Оно предназначено для получения полуфабрикатов в виде препрегов как из раствора, так и с использованием расплавного метода (технологии Hot-melt). Первые исследования показали, что температура стеклования, определенная методом динамического механического анализа (ДМА) [17], образцов углепластика на основе углеродной ткани ВТкУ-2.200 находится в диапазоне от **360°C** до **370°C** (рисунок 3).

В рамках развития данного направления продолжается разработка новых связующих и углепластиков на их основе. Так создано полиимидное связующее марки **BC-54**, рассчитанное на рабочую температуру **250°C**, перерабатываемых в углепластики по препреговой технологии. Для получения углепластиков, перерабатываемых по безавтоклавной технологии (вакуумная инфузия, RTM) разработано **фенолтриазинового связующее марки BC-55** на рабочую температуру **250°C** (рисунок 4).

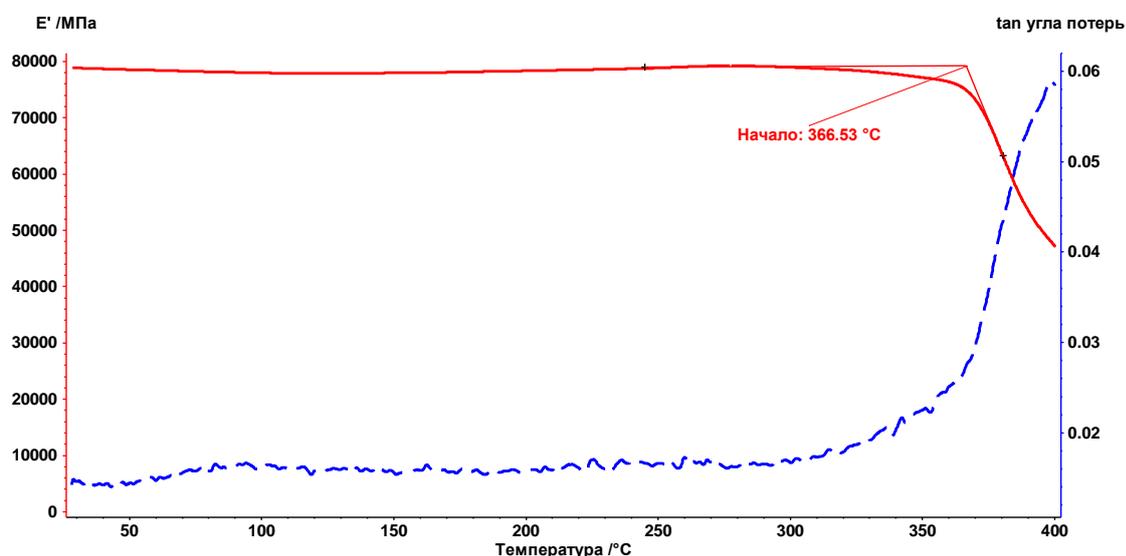


Рис. 3 – Температура стеклования углепластика на основе полиимидного связующего марки BC-51, определенная методом ДМА

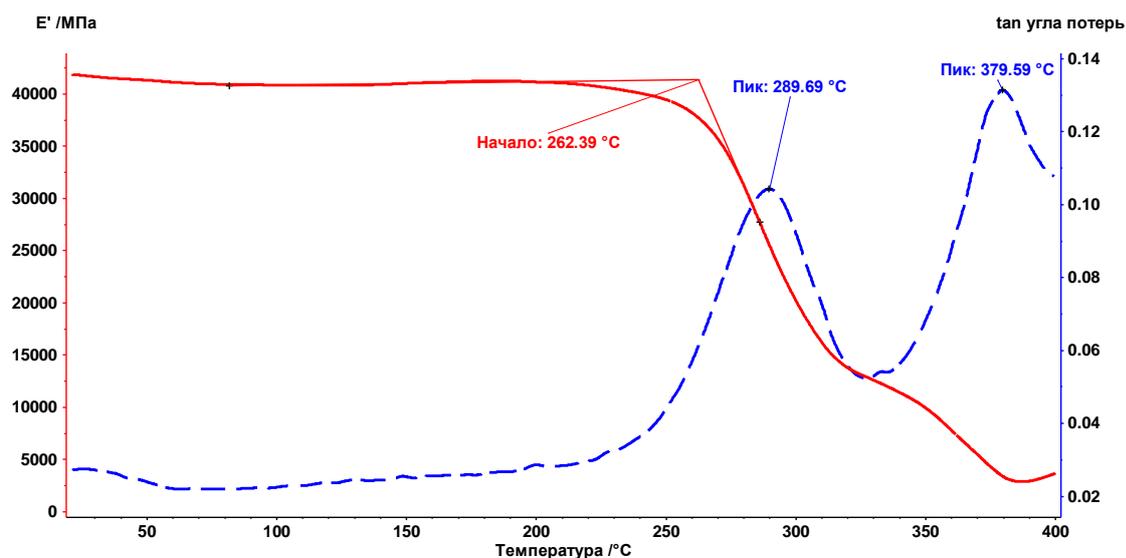


Рис. 4 – Температура стеклования углепластика на основе фенолтриазинового связующего марки ВС-55, определенная методом ДМА

#### Основные тенденции и перспективы:

1. Увеличение температурного диапазона и повышение эксплуатационных характеристик материалов.
2. Снижение пористости и степени влагопоглощения высокотемпературных ПКМ. Повышение пожаробезопасности для возможности использования материалов в конструкциях обитаемых отсеков летательных аппаратов.
3. Проведение работ по разработке материалов с использованием различных текстильных форм армирующих наполнителей. Так, например, будет разработана технология получения изделий с использованием объемно-армированных тканых преформ и связующего ВСН-31.
4. Снижение температуры переработки высокотемпературных углепластиков для упрощения аппаратного оформления технологии получения изделий.

Важной особенностью является то, что разрабатываемые материалы характеризуются высокими значениями кислородного индекса и пониженной горючестью по сравнению с эпоксидными связующими.

Соответственно, разработка высокотемпературных материалов с широким температурным диапазоном от 200 до 370°C будет способствовать повышению эффективности новой авиационной техники.

#### Литература

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.

2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

3. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. информ. материалов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.

4. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36–39.

5. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №5. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.

6. Валуева М.И., Гуляев И.Н. Углеродные волокна и углепластики: история, современность и перспективы развития. Обзор // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. №11. С. 2–8.

7. High-performance plastics for aviation and aerospace // URL: <http://www.sdplastics.com/ensinger/aerodef.pdf> (дата обращения 01.06.2018).

8. Innovative aircraft polymer matrix composites: Development of high production rate CFRP products for aircraft and quality assurance technology //

Japan science and technology agency. URL: [https://www.jst.go.jp/sip/k03/sm4i/dl/pamph\\_a\\_e.pdf](https://www.jst.go.jp/sip/k03/sm4i/dl/pamph_a_e.pdf) (дата обращения 01.06.2018).

9. Yi Xiao-Su. Research, Development and Enhancement of High-performance Polymer Matrix Composites for Aerospace in China // International Committee on Composite Materials. URL: <http://www.iccm-central.org/Proceedings/ICCM17proceedings/Themes/Industry/AEROSPACE%20APPLICATIONS/INT%20-%20AEROSPACE%20APPLICATIONS/IA2.1%20Yi.pdf> (дата обращения 01.06.2018).

10. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. СПб.: Научные основы и технологии. 2011. 416 с.

11. Мухаметов Р.Р., Долгова Е.В., Меркулова Ю.И., Душин М.И. Разработка бисмалеимидного термостойкого связующего для композиционных материалов авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. 2014. №4. С. 53–57. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-4-53-57.

12. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.С., Соловьева Н.А., Гуляев А.И. Повышение водостойкости бисмалеимидного связующего // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал. 2017. №5. Ст. 8. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 01.06.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-8-8.

13. Мухаметов Р.Р., Шимкин А.А., Гуляев А.И., Кучеровский А.И. Фталонитрильное связующее для термостойких композитов // Материаловедение. 2015. №11. С. 48–53.

14. Гуляев И.Н., Власенко Ф.С., Зеленина И.В., Раскутин А.Е. Направления развития термостойких углепластиков на основе полиимидных и гетероциклических полимеров // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал. 2014. №1. Ст. 4. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 01.06.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-1-4-4.

15. Зеленина И.В., Гуляев И.Н., Кучеровский А.И., Мухаметов Р.Р. Термостойкие углепластики для рабочего колеса центробежного компрессора //Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал. 2016. №2. Ст. 08. С. 64–71. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 01.06.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-2-8-8.

16. Шалин Р.Е., Зиновьев С.Н., Померанцева К.П., Моисеев Е.В., Шепелева Л.И. Термостойкий углепластик КМУ-8 // Авиационная промышленность. 1987. №5. С. 10–19.

17. Хасков М.А. Сравнительное определение температур стеклования полимерных композиционных материалов методами ДСК, ТМА и ДМА //Вопросы материаловедения. 2014. Т.3. №79. С. 138–144.

УДК 542.06

**Разработки ФГУП «ВИАМ» в области  
бензоксазиновых связующих**

Шимкин А.А.<sup>1</sup>, к.х.н.; Хмельницкий В.В.<sup>1</sup>;

Зеленина И.В.; Валуева М.И.<sup>1</sup>, к.т.н.

[alexshimkin@gmail.com](mailto:alexshimkin@gmail.com)

*<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

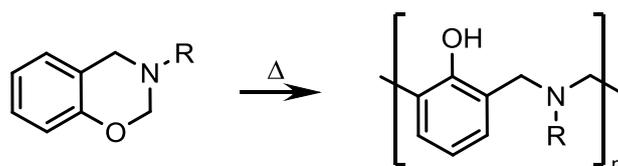
***Аннотация:***

Бензоксазиновые смолы – новый класс полимерных смол, сочетающих лучшие свойства эпоксидных и фенолформальдегидных смол. В докладе будут обсуждаться результаты исследований ФГУП «ВИАМ» в области получения бензоксазиновых смол и ПКМ на их основе.

***Ключевые слова:***

бензоксазины, бензоксазиновые смолы, полимерные связующие, ПКМ, углепластики.

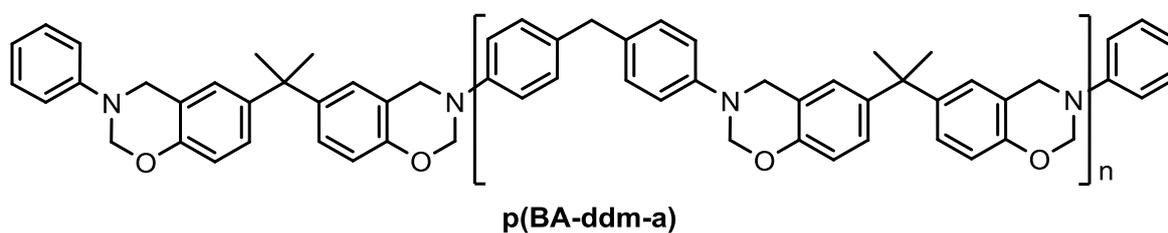
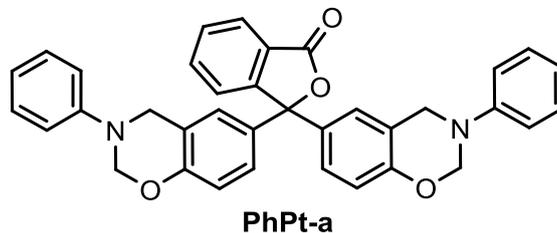
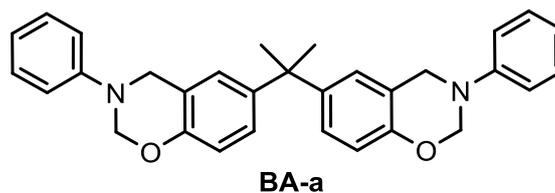
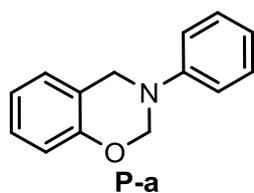
Бензоксазиновые смолы (3,4-дигидро-1,3-бензоксазины) – относительно новый класс термореактивных смол, которые можно рассматривать как циклические мономеры амино-фенолформальдегидных смол. Отверждение бензоксазиновых смол протекает при нагревании с раскрытием цикла с образованием структур, аналогичных фенолформальдегидным смолам, и, в отличие от последних, не сопровождается выделением низкомолекулярных веществ:



Среди преимуществ бензоксазиновых смол называют:

- стабильность при комнатной температуре (снижение издержек при перевозке и хранении);
- возможность переработки как препреговой технологией, так и пропиткой связующим (технологии RTM, VaRTM, RFI и проч.);
- высокую термостойкость (свыше 200°C);
- высокую огнестойкость (класс V1 или V0 по UL-94 без добавления антипиренов);
- низкое влагопоглощение;
- высокую прочность;
- низкую усадку;
- низкую диэлектрическую проницаемость.

В лаборатории 12 ФГУП «ВИАМ» разрабатываются методы синтеза бензоксазиновых смол различного состава. Будут представлены результаты исследований в области получения моно- и дифункциональных бензоксазинов, в т. ч. высокотемпературных, а также данные по олигомерным бензоксазиновым смолам.



Будут приведены данные по теплостойкости, прочности, горючести и дымообразованию углепластиков на основе бензоксазиновых смол.

УДК 678.8

## Современные полимерные композиционные материалы для применения в авиационной технике

Тимошков П.Н.<sup>1</sup>

[p\\_timoshkov@mail.ru](mailto:p_timoshkov@mail.ru)

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### **Аннотация:**

В докладе рассмотрены расплавные связующие и препреги на их основе для применения в конструкции летательных аппаратов, а также материалы и технологии, которые могут использоваться в других областях промышленности.

Приведены свойства расплавных связующих ВСЭ-1212, ВСП-3М, ВСТ-1208, ВСЭ-34, которые могут применяться в авиационной промышленности. Рассмотрены свойства препрегов ВКУ-28/SYT55S и ВКУ-25/SYT49S/6,35, адаптированных для автоматизированной выкладки по технологии ATL и AFP. Приведена схема применения полимерных композиционных материалов разработки ФГУП «ВИАМ» в гражданских самолетах нового поколения. Для применения в конструкции мотогондолы двигателя ПД-14 во ФГУП «ВИАМ» были разработаны препреги ВКУ-39/ВТкУ-2.200, ВКУ-29/ВТкУ-3, ВПС-48/7781 с указанием свойств углепластиков на их основе. Приведены характеристики материалов ФГУП «ВИАМ» для конструкции полов, систем кондиционирования воздуха летательных аппаратов, а также свойства материалов неавиационного применения.

### **Ключевые слова:**

полимерный композиционный материал, препрег, автоматизированная выкладка, ATL, AFP, авиастроение, стеклопластик.

Одной из важнейших задач на сегодняшний день для специалистов в области авиастроения является снижение веса конструкции и повышение удельных прочностных характеристик материалов.

Во многих случаях такую проблему решают полимерные композиционные материалы (ПКМ). Специалисты ФГУП «ВИАМ» разработали широкую линейку современных и перспективных материалов, которые сегодня рассматриваются как альтернатива традиционным материалам во многих конструкциях летательных аппаратов [1–4].

Создание современных ПКМ невозможно без разработки новых связующих в улучшенном комплексе свойств. В ВИАМе освоено производство таких расплавных связующих и препрегов на их основе. Основным критерием при разработке связующих является достижение высокой прочности при растяжении отвержденной матрицы при сохранении высоких значений относительной деформации при разрушении. «ВИАМ» разработаны расплавные связующие, обеспечивающие прочность при растяжении отвержденной матрицы на уровне  $\geq 90$  МПа, с относительным удлинением  $\geq 3,5\%$ , сохранением уровня механических свойств после термовлажностного старения  $\geq 85\%$ .

Расплавные связующие ВСТ-1208, ВСЭ-1212, ВСП-3М, ВСЭ-34 (относительное удлинение при изгибе не менее 5%), с сохранением уровня механических свойств после термовлажностного старения  $\geq 85\%$ , для ПКМ с рабочей температурой до 170°C, 120°C и 100°C. Свойства вышеуказанных материалов приведены в таблице 1.

Свойства материалов ВСЭ-1212, ВСП-3М, ВСТ-1208, ВСЭ-34

Связующее	Свойства	Значения	Методика
ВСЭ-1212	$T_{g_2}$ , °С	187	ГОСТ Р 56753-2015
	$\sigma$ , МПа	90	ГОСТ 11262-80
	$E$ , ГПа	3,5	ГОСТ 11262-80
	$\varepsilon_+$ , %	3,0	ГОСТ 11262-80
ВСЭ-34	$T_{g_2}$ , °С	145	ГОСТ Р 56753-2015
	$\sigma$ , МПа	75	ГОСТ 11262-80
	$E$ , ГПа	3,4	ГОСТ 11262-80
	$\varepsilon_+$ , %	2,9	ГОСТ 11262-80
ВСТ-1208	$T_{g_2}$ , °С	200	ГОСТ Р 56723-2015
	$\sigma$ , МПа	75	ГОСТ 4648-2014
	$E$ , ГПа	3,4	ГОСТ 4648-2014
	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	1,223	ГОСТ 15139-69
ВСП-3М	$T_{g_2}$ , °С	170	ГОСТ Р 56723-2015
	$\sigma$ , МПа	79	ГОСТ 4648-2014
	$E$ , ГПа	3	ГОСТ 4648-2014
	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	1,23	ГОСТ 15139-69

Препреги на основе связующих ВСЭ-1212 и ВСЭ-34 разработаны для применения в конструкциях изделий МС-21, ПД-14, SSJ-75 и др. Схема внедрения ПКМ, разработанных ФГУП «ВИАМ» для применения в элементах конструкций современных самолетов, приведена соответственно на рисунке 1 и в таблице 2.

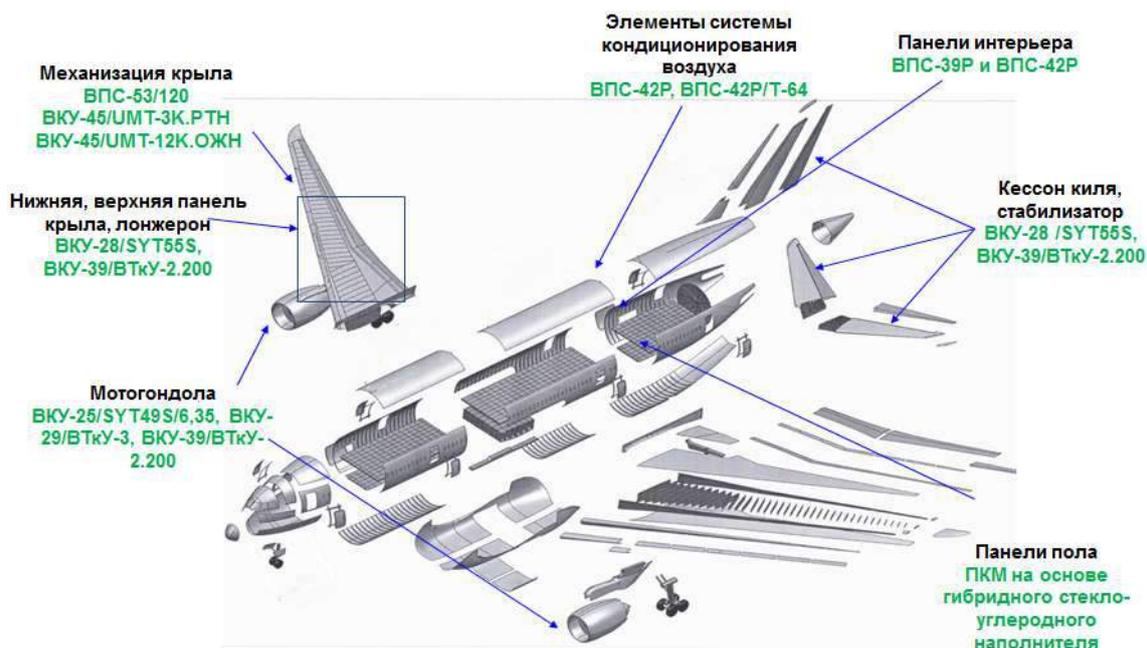


Рис. 1 – Препреги «ВИАМ» для применения в конструкциях современных гражданских самолетов

Материалы для применения в конструкции летательных аппаратов

Элемент конструкции	Материал
Механизация крыла	ВПС-53/120 ВКУ-45/УМТ-3К.РТН ВКУ-45/УМТ-12К.ОЖН
Нижняя, верхняя панель крыла, лонжерон	ВКУ-28/SYT55S, ВКУ-39/ВТкУ-2.200
Мотогондола	ВКУ-25/SYT49S/6,35, ВКУ-29/ВТкУ-3, ВКУ-39/ВТкУ-2.200
Элементы системы кондиционирования воздуха	ВПС-42Р, ВПС-42Р/Т-64
Панели интерьера	ВПС-39Р и ВПС-42Р
Кессон киля, стабилизатор	ВКУ-28/SYT55S, ВКУ-39/ВТкУ-2.200
Панели пола	ПКМ на основе гибридного стекло- углеродного наполнителя

Все большее значение в производстве элементов изделий авиационной техники приобретают технологии автоматизированной выкладки заготовок из препрега для последующей сборки для формования в автоклаве или вакуумной печи. Основными способами автоматизированной выкладки, применяемыми на предприятиях авиационной промышленности в РФ, являются ATL (выкладка широкой лентой препрега шириной 75, 150 или 300 мм) [5] и AFP (выкладка узкой лентой препрега шириной 6,35 или 12,7 мм) [6]. Такие технологии выкладки уже освоены и применяются на ПАО «ВАСО», АО «КАПО-Композит», НОЦ АКТ ПНИПУ, ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина. Во ФГУП «ВИАМ» были разработаны технологии изготовления препрегов для ATL (150 мм) и AFP (6,35 мм) способов выкладки – препреги ВКУ-28/SYT55S и ВКУ-25/SYT49S/6,35. Производственный цикл состоит из нескольких операций. Сначала изготавливается однонаправленный препрег шириной до 600 мм. В зависимости от того, под какой метод

выкладки необходимо изготовить препрег, выбирается ширина, на которую разрезают исходные рулоны препрега. В случае метода AFP, где используется лента препрега шириной 6,35 мм, исходный препрег разрезают на рулоны шириной до 300 мм, которые далее разрезают на машине для продольной резки на ширину 6,35 мм и затем перематывают на бобины с использованием защитной полимерной пленки, что позволяет препрегу беспрепятственно разматываться при выкладке [7]. Проведена специальная квалификация указанных материалов для применения в конструкциях мотогондолы, панелей кессона киля и стабилизатора самолета МС-21. Свойства данных материалов представлены в таблице 3.

Таблица 3

Свойства материалов ВКУ-28/SYT55S и ВКУ-25/SYT49S/6,35

Свойства	ВКУ-28/SYT55S	ВКУ-25/SYT49S/6,35
$\sigma_{11+}$ , МПа	2510	1850
$E_{11+}$ , ГПа	165	125
$\sigma_{11-}$ , МПа	1220	1100
$E_{11-}$ , ГПа	145	120
$\tau_{13}$ , МПа	94	95
$P_{пов}$ , г/м <sup>2</sup>	320	330
$h_{моно}$ , мм	0,19	0,21
Прочность при сжатии после ударного воздействия, САІ, МПа, энергия удара 30 Дж	250	247

В 2017 году «ВИАМ» в кооперации с ПАО «ОДК» разработал материалы для мотогондолы двигателя ПД-14: ВКУ-25/SYT49S, ВКУ-39/ВТкУ-2.200, ВКУ-29/ВТкУ-3. На рисунке 2 представлена схема применения материалов в узлах мотогондолы двигателя ПД-14. Квалификация материалов будет закончена в 2018 году. Перечень материалов представлен в таблице 4.

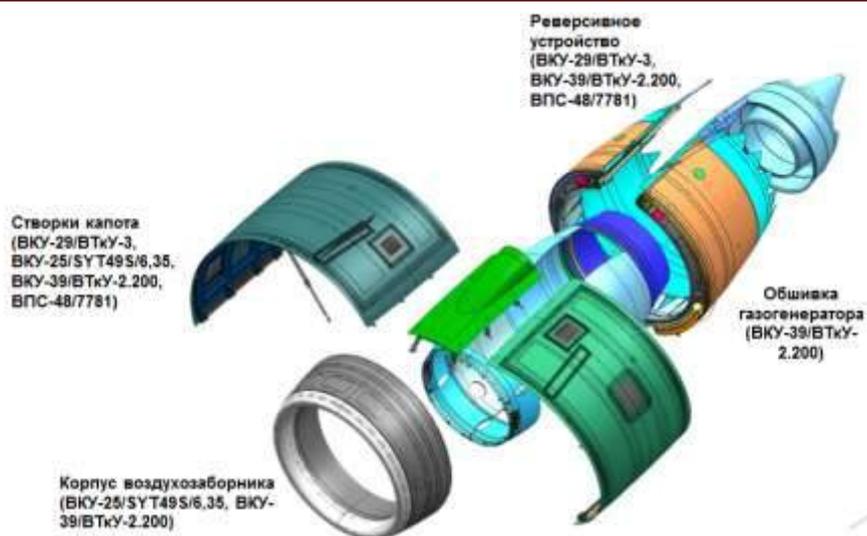


Рис. 2 – Препреги для применения в мотогондоле ПД-14

Таблица 4

Препреги для применения в мотогондоле ПД-14

Деталь	Материал
Створки капота	ВКУ-29/ВТкУ-3, ВКУ-25/СУТ49S/6,35, ВКУ-39/ВТкУ-2.200, ВПС-48/7781
Ревёрсивное устройство	ВКУ-29/ВТкУ-3, ВКУ-39/ВТкУ-2.200, ВПС-48/7781
Обшивка газогенератора	ВКУ-39/ВТкУ-2.200
Корпус воздухозаборника	ВКУ-25/СУТ49S/6,35, ВКУ-39/ВТкУ-2.200

Таблица 5

Свойства препрегов ПКМ для применения в конструкции мотогондолы двигателя ПД-14

Материал	ВКУ-39/ ВТкУ-2.200	ВКУ-39/ ВТкУ- 2.280	ВКУ-29/ ВТкУ-3	ВПС-48/ 7781	ВПС-48/ 120	Методика
Наполнитель	Углеродная ткань ВТкУ-2.200	Углеродная ткань ВТкУ- 2.280	Углеродная ткань ВТкУ-3	Стеклоткань тип 7781	Стеклоткань тип 120	
$\rho_{\text{пов}}, \text{г/м}^2$	200 ± 10	280 ± 10	200 ± 10	296 ± 10	105 ± 10	ГОСТ 15139-73
$P_{\text{связ}}, \%$	36 ± 4	36 ± 4	36 ± 4	37 ± 2	45 ± 2	ММ 1.595-25-295-2006 /ASTM D 3529M
$H_{\text{моно}}, \text{мм}$	0,19-0,24	0,24-0,28	0,19-0,24	0,22 ± 0,03	0,10 ± 0,03	ММ 1.595-25-295-2006
$\sigma_{11+}, \text{МПа}$	1090	1020	2290	450	400	ГОСТ 25.601-80 /ASTM D 3039/D 3039M
$E_{11+}, \text{ГПа}$	79	81	145	29	24	ГОСТ 25.601-80 /ASTM D 3039/D 3039M
$\sigma_{11-}, \text{МПа}$	740	720	1090	630	540	ГОСТ 25.602-80 / ASTM D6641/D6641M
$E_{11-}, \text{ГПа}$	73	62	125	30	23	ГОСТ 25.602-80 / ASTM D6641/D6641M
$\tau_{13}, \text{МПа}$	75	76	83	71	66	ОСТ 1 90199-75 / ASTM D2344/D2344M
Прочность при сжатии после ударного воздействия, CAI, МПа, энергия удара 30 Дж	279	275	230	-	-	ASTM D7137

Для применения в конструкции элементов механизации крыла самолета МС-21 «ВИАМ» разработал линейку препрегов на основе связующего ВСЭ-34 с пониженной температурой отверждения: ВПС-53/120, ВКУ-45/УМТ-3К.РТН, ВКУ-45/УМТ-12К.ОЖН.

В 2017 году «ВИАМ» получил положительные результаты при опробовании препрегов ВПС-53/120, ВКУ-45/УМТ-3К.РТН и ВКУ-45/УМТ-12К.ОЖН в условиях производства «КАПО-Композит». В настоящее время ВИАМ проводит паспортизацию указанных материалов, механические свойства которых приведены в таблице 6.

Таблица 6

Свойства материалов ВПС-53/120, ВКУ-45/УМТ-3К.РТН и ВКУ-45/УМТ-12К.ОЖН

Свойства	ВПС-53/120	ВКУ-45/УМТ-3К.РТН	ВКУ-45/УМТ-12К.ОЖН
$\sigma_{11+}$ , МПа	$\geq 400$	$\geq 700$	$\geq 1800$
$\sigma_{11-}$ , МПа	$\geq 450$	$\geq 650$	$\geq 950$
$\tau_{13}$ , МПа	$\geq 45$	$\geq 65$	$\geq 70$
$H_{\text{моно}}$ , мм	$\leq 0,1$	0,22	0,13
$\rho_{\text{пов}}$ , г/м <sup>2</sup>	155	325	200
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	1,9	1,50	1,53
Прочность при сжатии после ударного воздействия, САІ, МПа, энергия удара 30 Дж	-	-	190

ФГУП «ВИАМ» разработал препреги и технологии их изготовления для внедрения ПКМ в конструкцию лопасти несущего винта перспективного скоростного вертолета. Технологическая цепочка состоит из четырех шагов:

1. Автоматизированный раскрой
2. Сборка заготовки
3. Формование
4. Получение детали

Для изготовления лопасти методом выкладки препрега и пенопластового наполнителя с последующим отверждением в обогреваемой форме используются однонаправленный гибридный препрег на основе углеродного жгута SYT45 3K, стеклоровинга РВМПН-10-400-14 и расплавленного связующего ВСП-3М, также в конструкции лопасти нашел применение препрег на основе равнопрочной углеродной ткани ВТкУ-2.280 и связующего ВСП-3М. С АО «МВЗ им. М.Л. Миля» в рамках договора осуществляются поставки данных препрегов. Фрагмент лопасти, изготовленной по данной технологии, представлен на рисунке 3.



Рис. 3 – Фрагмент лопасти трехслойной конструкции с пенопластом

В период 2018–2020 гг. будет проведена общая квалификация ПКМ на основе стеклоуглепластика ВСП-3М/РВМПН/SYT45, углепластика однонаправленного ВСП-3М/SYT55 и углепластика на тканом наполнителе ВСП-3М/ВТкУ-2.280, а также планируется проведение работ по общей квалификации ПКМ на основе связующего ВСП-3М и наполнителей российского производства марки Umatex.

В 2017 году был открыт участок производства углеродных тканей в ВЭТЦ ВИАМ. Основной единицей является ткацкий станок для производства тканей шириной до 1000 мм, на котором производятся три основных типа тканей. Данные приведены в таблице 7.

Основные типы тканей, производимые в ВИАМе

Наименование	Тип	Ширина	Поверхностная плотность
ВТкУ-2.200	Саржа	1000	200±10 г/м <sup>2</sup>
ВТкУ-2.280	Саржа	1000	270±10 г/м <sup>2</sup>
ВТкУ-3	Полотно	1000	200±10 г/м <sup>2</sup>

ПКМ разработки ФГУП «ВИАМ» нашли свое применение в системах кондиционирования воздуха (СКВ) и интерьера самолетов. В данных узлах присутствуют как гибкие, так и жесткие элементы. Для таких элементов ВИАМ разработал полимерные композиционные материалы, которые можно применять в конструкции: стеклопластики для жестких элементов СКВ: ВПС-42Р, ВПС-42Р/Т-64 и стеклопластик для гибких элементов СКВ. К ПКМ, которые могут применяться в качестве материалов для элементов интерьера самолета, относятся стеклопластики ВПС-39П и ВПС-42П. Для сотовых панелей интерьера, изготавливаемых по «cush-core» технологии, разработан стеклопластик ВПС-42Р. Свойства данных стеклопластиков указаны в таблице 8.

Свойства стеклопластиков ВПС-39П и ВПС-42П.

Наименование свойства	Уровень свойств	
	ВПС-39П	ВПС-42П
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,6-1,7	-
Прочность при сжатии, МПа	360	-
Горючесть	самозатухающий	самозатухающий
Дымообразование	слабодымящий	слабодымящий
Максимальная скорость выделения тепла (пик), кВт/м <sup>2</sup> ,	25	28

Для материалов, которые используются для изготовления панелей пола самолета, есть четкие требования. Что касается применения ПКМ в панелях пола самолета, у ВИАМа есть разработанные материалы на основе клеевого

связующего ВСК-14-6 с пониженной горючестью, что является важным фактором для данных конструкций. Немного об их технических характеристиках:

- Температура эксплуатации  $\geq 80^{\circ}\text{C}$ ;
- Горючесть по АП-25 Приложение F (аналогично HexPly HT 93/45/7781);
- $\sigma_{11}^{+} \geq 1300$  МПа (среднее значение);

Следует отметить, что у данного препрега жизнеспособность при температуре от +5 до 25 $^{\circ}\text{C}$  составляет более 3 месяцев, что является безусловным плюсом для производственного процесса. ФГУП «ВИАМ» обладает необходимой технической базой для изготовления заготовок панелей пола габаритными размерами до 1,25 $\times$ 2,00 м. Требования, которым должны соответствовать панели пола из ПКМ, указаны в таблице 9.

Таблица 9

Требования к панелям пола из ПКМ

Наименование характеристик	Тип зоны			
	Грузовой отсек	Подкресельная зона	Зона входов/выходов	Зона проходов
Поверхностную плотность, не более, кг/м <sup>2</sup>	4,9	2,2	2,77	3,66
Толщина, мм	12,6 $\pm$ 0,2	10,16 $\pm$ 0,2	10,16 $\pm$ 0,2	10,16 $\pm$ 0,2
Разрушающее усилие при изгибе длинной балки, не менее, Н	4248	1610	1868	1727
Прогиб при усилнии 445 Н, не более, мм	14	10,4	7,4	14
Разрушающее усилие при изгибе короткой балки, не менее, Н	4800	2200	2700	3000

Помимо полимерных композиционных материалов для авиации ФГУП «ВИАМ» разрабатывает решения для других отраслей промышленности. В рамках проекта «Арка» разработаны ПКМ для изготовления конструкций безавтоклавным способом. Суть проекта была заключена в разработке технологии изготовления арочных силовых элементов методом вакуумной инфузии для применения в строительстве мостов. Для изготовления арочных

элементов было разработано связующее ВСВ-43. Это винилэфирное связующее имеет следующие характеристики:

- $T_g$  (dry) – 105°C
- $T_g$  (wet) – 96°C
- Вязкость – 0,4 Па•с
- Жизнеспособность – 14 дней

Поскольку у ВСВ-43 температура отверждения лежит в диапазоне 15–40°C, отверждение конструкции возможно непосредственно на объекте строительства. Плюс ко всему, возможно использование широкого спектра наполнителей. Изготовленные арки из ПКМ и новый мост на их основании изображены на рисунках 4 и 5 соответственно.



Рис. 4 – Арки из ПКМ



Рис. 5 – Новый мост с силовыми элементами из ПКМ – длина пролета 15 метров

Характеристики используемых ПКМ

Арочные элементы

Связующее: ВСВ-43,  $T_g = 105^\circ\text{C}$

Наполнитель: плетеная преформа на основе углеволокна Panex 35

Свойства	Прочность, МПа	Модуль упругости, ГПа
Предел прочности при растяжении	700	112
Предел прочности при сжатии	459	51
Предел прочности при изгибе	910	69

Профильные элементы

Связующее: ВСВ-43,  $T_g = 105^\circ\text{C}$

Наполнитель: стеклоткань Ortex 560

Свойства	Прочность, МПа	Модуль упругости, ГПа
Предел прочности при растяжении	530	25
Предел прочности при сжатии	350	28
Предел прочности при изгибе	600	23

Также ФГУП «ВИАМ» разработаны технологии изготовления для двух типов шпунтов из стеклопластика ВПС-60Р для конструкций, работающих в условиях высокой влажности и агрессивных сред на основе эпоксидного связующего ВСВ-41, которое обладает следующими характеристиками:

- $T_g$  (dry) –  $80^\circ\text{C}$
- $T_g$  (wet) –  $75^\circ\text{C}$
- Вязкость –  $0,3 \text{ Па}\cdot\text{с}$
- Жизнеспособность – 14 дней

На рисунках 6 и 7 соответственно приведены изображения цилиндрического шпунтового элемента и шпунта корытного типа.



Рис. 6 – Цилиндрический шпунтовой элемент (до 300 мм в диаметре) на основе плетеной преформы.



Рис. 7 – Шпунт корытного типа (шпунт Ларсена) на основе стеклоткани.

Еще одним достижением в внедрении ПКМ являлся проект «ОПОРА». ВИАМ разработал материалы применения в конструкции силовой сборке на импульсных фототиристорах. Использование ПКМ в конструкции обеспечивает снижение веса на 35% в сравнении с конструкцией из стали. Силовая сборка и элементы конструкции, применяемые в сборке, представлены на рисунке 8, 9,10 соответственно. Технические характеристики препрегов ВПС-61/Т-25, ВПС-61, ВКУ-49, используемых в конструкции, приведены в таблице 11.

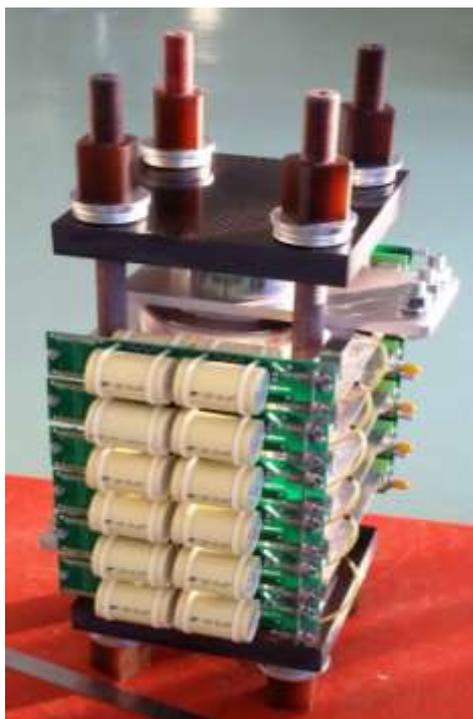


Рис. 8 – Силовая сборка

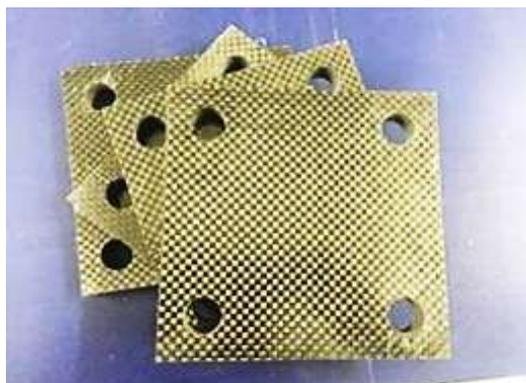


Рис. 9 – Опорные плиты



Рис. 10 – Стеклопластиковые шпилька и гайка

Технические характеристики препрегов ВПС-61/Т-25, ВПС-61, ВКУ-49

Свойства	ВПС-61/Т-25	ВПС-61	ВКУ-49
$\rho$ , г/м <sup>3</sup>	1,90	1,85	1,6
$\sigma_b$ , МПа	1460	460	793
$E_b$ , ГПа	40	17	58
$\sigma_{11-}$ , МПа	970	450	660
$\sigma_{11+}$ , МПа	1160	300	920
Влагопоглощение, %	0,09%	0,09%	-
Объемное сопротивление	$1,2 \cdot 10^{15}$	$1,2 \cdot 10^{15}$	-
Горючесть	Самозатухающий	Самозатухающий	Трудногорающий

### Выводы

Исследования и разработки в области современных полимерных композиционных материалов показывают, что применение ПКМ в авиационной технике, строительстве и гражданских объектах действительно является актуальным и перспективным направлением. Использование ПКМ предлагает множество возможностей для замены традиционных материалов в конструкциях авиационной техники и в гражданских объектах, при этом удовлетворять технические и эксплуатационные требования. Основными преимуществами в конструкциях из ПКМ техники являются легкость и прочность.

Безусловно, что всегда есть преимущества и недостатки. Среди недостатков, можно выделить дороговизну и длительность технологического процесса, что затрудняет внедрение в серийное и массовое производство. Из-за этих недостатков применение ПКМ достаточно ограничено в машиностроении, соответственно, необходимо проводить работы и исследования в направлении создания ПКМ, применение которых обеспечит их более глубокую и широкую интеграцию в производство.

### Литература

1. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи // Авиационные материалы. Избранные труды ВИАМ 1932–2002. М.: МИСИС - ВИАМ, 2002. С.23–47.
2. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // Редкие земли. 2014. №3. С. 8–13.
3. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
4. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36–39.
5. Hoa S. V. Automated composites manufacturing // Science and Engineering of Composite Material. 2015. №3. P. 113.
6. Gharabegi N. Composite Laminates Made by Automated Fiber Placement of Dry Fibers and Vacuum Assisted Resin Transfer Molding. Canada, 2018. 124 P.
7. Тимошков П.Н. Оборудование и материалы для технологии автоматизированной выкладки препрегов // Авиационные материалы и технологии. 2016. №2. С. 35-39. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-2-35-39.

УДК 678.744.3

## **Авиационные органические стекла**

Мекалина И.В.<sup>1</sup>, к.т.н.; Сентюрин Е.Г.<sup>1</sup>, к.т.н.; Айзатулина М.К.<sup>1</sup>;  
Богатов В.А.<sup>1</sup>, к.т.н.; Попов А.А.

[glass627@viam.ru](mailto:glass627@viam.ru)

*<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### ***Аннотация:***

Органические стекла в деталях остекления самолетов работают наряду с металлическими материалами как силовые конструкционные материалы в конструкциях на внешнем контуре самолета. Они должны удовлетворять требованиям высокой конструкционной прочности в широком диапазоне эксплуатационных температур, надежности и основному функциональному требованию – высокому светопропусканию без оптических искажений. На протяжении многих лет из органических полиметилметакрилатных (ПММА) оргстекла изготавливаются детали остекления практически всех самолетов и вертолетов. В настоящее время разработаны новые органические стекла СО-120С, АО-120С, ВОС-1, ВОС-2, ВОС-2АО, атмосферостойкий оптически прозрачный поликарбонат, электрообогреваемое птицестойкое остекление.

### ***Ключевые слова:***

органические стекла, авиационные детали остекления, эксплуатация, поликарбонат, электрообогрев, птицестойкость.

Органические стекла на протяжении многих лет обеспечивают большую часть площади остекления современных самолетов и вертолетов, работают наряду с металлическими материалами как силовые конструкционные материалы.

При этом они должны удовлетворять не только требованиям высокой конструкционной прочности в широком диапазоне эксплуатационных температур, но и отвечать основному функциональному требованию – высокому светопропусканию без оптических искажений.

Начиная с 40-х годов исследования и разработки по созданию органических стекол и промышленной технологии изготовления авиационного остекления проводились в тесной кооперации с опытно-конструкторскими бюро, предприятиями авиационной и химической промышленности, научно-исследовательскими институтами Академии наук, а также отраслевыми институтами высшего профессионального образования.

В течение длительного времени интервал рабочих температур деталей остекления из органического стекла составлял от  $-60$  до  $+60^{\circ}\text{C}$ , с развитием сверхзвуковой авиации и увеличением скорости полетов он расширился от  $-60$  до  $+200^{\circ}\text{C}$  и более.

Кроме того, были созданы материалы для работы оргстекла в составе конструкции остекления – клеи, герметики, крепежные ленты, резины, технологические материалы, шлифовальные и полировочные пасты.

Полиметилметакрилатные оргстекла марок СО-120А (59-е годы), АО-120 (65-е годы) и АО-120А (2001 г.) получили наиболее широкое применение [1–2].

Оргстекло СО-120А успешно применяется на самолетах и вертолетах.

Ориентированное оргстекло АО-120 в настоящее время является основным материалом для остекления отечественных самолетов.

Фторакрилатное органическое стекло Э-2 и СО-200 уже в 70-е годы прошлого века обеспечило работоспособность самых скоростных самолетов, эксплуатирующихся до настоящего времени [3–4].

ВИАМ совместно с НИИ полимеров разработаны новые высококачественные полиметилметакрилатные оргстекла частично сшитой (редкосшитой) структуры марок СО-120С, АО-120С, СО-120СМ, АО-120СМ с кратковременной рабочей температурой при перепаде по толщине оргстекла до 160°C и сополимерные оргстекла частично сшитой структуры марок ВОС-1, ВОС-2 и ВОС-2АО с кратковременной рабочей температурой при перепаде по толщине оргстекла до 200°C [5–6].

Данные стекла превосходят серийные стекла СО-120А, АО-120 по показателю «серебростойкость», температуре эксплуатации и предназначены для их замены.

Новые оргстекла имеют высокие оптические показатели стабильные при тепловом, ультрафиолетовом и атмосферном старении.

При этом необходимо отметить, что новые модифицированные теплостойкие органические стекла ВОС-1, ВОС-2 и ВОС-2АО превосходят зарубежные аналоги марки Плексиглас GS 245 и GS 249 (фирмы Рем Германия): по температуре стеклования на 15–30°C и температуре эксплуатации при перепаде температур по толщине на 40–80°C.

В неориентированном состоянии оргстекла выпускаются опытным заводом ФГУП «НИИ полимеров им. В.А. Каргина» по заявкам заводам и предприятий. Производство стекол в ориентированном состоянии освоено ООО «РОШИБУС».

Для создания ударо- и броне стойких композиций ВИАМ совместно с Институтом пластмасс в 2012–2015 годах проведена работа направленная на совершенствование научно-технологического задела и устранение дефицита в части создания атмосферостойкого оптически прозрачного поликарбоната, разработан новый оптически прозрачный поликарбонат марки ВТП-8/ПК-

ЭА-7,0 для изделий остекления авиационной техники, а также технология формования деталей остекления, позволяющая обеспечить максимальную температуру эксплуатации деталей до 150°C (при одностороннем нагреве), повышение ударной вязкости в 20 раз по сравнению с аналогичными деталями из серийного оргстекла АО-120 [7].

Внедрение материала позволит снизить массу остекления ~ в 2 раза в сравнении с силикатным стеклом; создать ударостойкие элементы остекления (в том числе двойной кривизны) авиационной техники и средств защиты летчика, тем самым повысит конкурентоспособность отечественной авиационной промышленности на мировом рынке, а также обеспечит импортозамещение материала в стране.

Совместно ОНПП «Технологией» и ГНИИХТЭОС разработана технология получения птицестойкого слоистого абразивостойкого полимерного остекления с интегрированным электрообогреваемым элементом криволинейной формы: внешний слой выполнен из оргстекла АО-120СМ, а внутренний представляет собой электрообогреваемый элемент из поликарбоната с нанесенным на выпуклую поверхность электропроводящим покрытием и токоподводами.

Изготовлена типовая деталь лобового остекления вертолета и исследована ее птицестойкость (ударная стойкость). Установлено, что после удара птицы изделие сохранило свою целостность, таким образом, подтверждая высокую ударную прочность разработанной композиции.

Кроме того, проведены комплексные исследования оптических и физико-механических свойств образцов из типовой детали остекления вертолета из абразивостойкого, обогреваемого органического слоистого материала. Аналога отечественного органического обогреваемого остекления нет.

Применение слоистого полимерного материала с интегрированным электрообогреваемым элементом для деталей остекления вертолетов позволит:

- повысить безопасность полетов за счет исключения таких негативных явлений как запотевание и обледенение полимерных деталей остекления кабины вертолета;
- в 2 раза снизить вес детали остекления на основе полимерных материалов по сравнению с силикатным остеклением;
- увеличить в 1,5–2 раза ресурс работы обогреваемых деталей остекления вертолетов на основе полимерных материалов;
- обеспечить птицестойкость деталей остекления за счет создания ударостойкой композиции.

### **Выводы**

Проведена паспортизация новых оргстекел, разработаны технологии ориентации, формования, изготовления деталей остекления на основе новых оргстекел, выпущена нормативная и технологическая документация.

### **Литература**

1. Гудимов М.М. Трещины серебра на органическом стекле. – М.: ЦИПКК АП, 1997. – 260 с.
2. Гудимов М.М., Перов Б.В. Органическое стекло – М. Химия. 1981. 215 с.
3. Мекалина И.В., Сентюрин Е.Г., Айзатулина М.К., Исаенкова Ю.А. История создания материалов самолетного остекления и полимерных материалов со специальными свойствами (к 75-летию лаборатории полимерных материалов со специальными свойствами) // Авиационные материалы и технологии. 2017. №3 (48). С. 81–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-81-86.

4. Сентюрин Е.Г., Мекалина И.В., Айзатулина М.К., Богатов В.А. Акрилатные высокотемпературные органические стекла. Опыт применения. Перспективы // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2015. Т.58. №8. С. 22 –24.

5. Мекалина И.В., Сентюрин Е.Г., Климова С.Ф., Богатов В.А. Новые «серебростойкие» органические стекла //Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 45–48.

6. Богатов В.А., Тригуб Т.С., Мекалина И.В., Айзатулина М.К. Оценка эксплуатационных характеристик новых теплостойких органических стекол ВОС-1 и ВОС-2 //Авиационные материалы и технологии. 2010. №1. С. 21–26.

7. Сентюрин Е.Г., Мекалина И.В., Фролков Ю.А., Исаенкова Ю.А. Листовой атмосферостойкий светопрозрачный поликарбонат. Новый материал авиационного остекления // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2017. №4. С. 28 –33.

УДК 678

**Возможности 3D-ткачества, для изготовления цельнотканых объемно-армирующих преформ для ПКМ, УУКМ и конструкционных изделий**

Белинис П.Г.<sup>1</sup>, к.т.н.; Лукьяненко Ю.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Центр 3D ткачества КНИТУ КАИ, г. Казань*

***Аннотация:***

В настоящее время технология безавтоклавного изготовления полимерных композиционных материалов (ПКМ) с использованием текстильных, как плетеных, так и тканых объемных преформ, освоено рядом зарубежных компаний, и находит применение в аэрокосмическом машиностроении. Такие ПКМ характеризуются значительным сопротивлением к расслаиванию, высокими усталостными показателями, высокой прочностью в зоне концентраторов напряжений. Использование таких преформ позволяет упростить проблему соединений в сборных конструкциях, обеспечить возможность автоматизации производства.

***Ключевые слова:***

полимерные композиционные материалы, объемные текстильные преформы, 3D-ткачество.

Технология ткачества уже давно используется для получения армированных материалов. Текстолит, получивший массовое распространение в первой половине прошлого века, яркий пример такого материала. Расположение армирующих нитей под прямыми углами друг к другу оказалось оптимальным для многих целей.

С появлением промышленной технологии стекловолокна и стеклотканей, в сороковых годах прошлого века, появился стеклотекстолит, который уже многие десятилетия является конструкционным материалом из класса полимерных композиционных материалов.

Текстолиты различного состава получили широкое распространение в электротехнической, машиностроительной, авиакосмической, судостроительной, военной, строительной, автомобильной и других отраслях промышленности.

Сложные конструкционные изделия из ПКМ получают путем выкраивания из ткани (или препрега) заготовок и последующей выкладки их друг на друга до получения необходимой толщины, формы и объема, затем формуют в изделие, используя специальные технологии. В некоторых случаях эти слои предварительно сшивают, получая объемно-армирующую преформу.

Слоистые пластики, полученные методом выкладки, могут иметь недостаточное противодействие межслоевому сдвигу и расслоению в процессе эксплуатационных нагрузок. Преодолеть этот недостаток можно с помощью цельнотканой объемно-армирующей преформы, имеющей ортогональное армирование (армирование в трех направлениях).

Для получения таких объемных преформ можно применить технологию объемного ткачества, – так называемое 3D-ткачество. Это сравнительно новая и сложная технология получения объемных тканей большой толщины, у которых нити расположены не только в горизонтальной

плоскости, но и в вертикальном направлении (или наклонном, близком к вертикальному).

Впервые, эта технология была разработана в СССР в середине 70-х годов, под руководством заслуженного деятеля науки и техники СССР, профессора Гордеева В.А. Появилась она в порядке инициативной разработки новых видов теплозащитных материалов. Школа трехмерного ткачества профессора Гордеева, разрабатывавшая трехмерные цельнотканые структуры, просуществовала до начала 90-х годов. Но после смерти профессора Гордеева в 1990 г., в ходе перестройки 90-х, она исчезла, как и многое другое в те времена.

Однако принцип структурного строения трехмерных тканей имеет большие перспективы для получения армирующих наполнителей для композиционных материалов и в наше время эта технология, наконец, оказалась по-настоящему востребованной. В настоящее время, при наличии научно-теоретической базы, прошлого опыта и материальной базы, в виде специализированного производственного оборудования, мы продолжаем и развиваем отечественное 3D-ткачество и разработки 3D-цельнотканых армирующих материалов на новом уровне. И теперь эту технологию, в сотрудничестве с ООО НПТП «Текстор», развивает и Казанский Авиационный Институт, Казанского Национального Исследовательского Технического Университета (КНИТУ КАИ), где организована научно-промышленная лаборатория 3D-ткачества, для разработки и промышленного внедрения этой технологии.

Технология 3D-ткачества позволяет формировать на ткацком станке цельнотканые структуры сложного, изменяемого по длине, профиля.

При создании изделий из композиционных волокнистых материалов широко используются самые различные текстильные структуры (наполнители).

Выбор оптимального варианта армирующего текстильного наполнителя играет очень важную роль в оптимизации свойств применяемого композиционного материала. Среди армирующих текстильных наполнителей распространение получили различные виды объемных (многомерных) текстильных наполнителей, получаемых методом ткачества, плетения, вязания.

Разнообразие структурных схем армирования и существенные различия в принципах построения армирующего каркаса даже в пределах одного класса композиционных материалов обуславливают трудности разработки расчетных моделей упругих свойств материала.

Материалы, армированные системой трех нитей, создаются, как правило, с ориентацией волокон вдоль осей прямоугольной или цилиндрической системы координат. Указанные особенности создания пространственного каркаса открывают возможности построения упрощенных моделей для расчета упругих характеристик рассматриваемого класса материалов как приведенной ортотропной среды. Так как волокна одного из направлений перпендикулярны плоскости, проходящей через волокна двух других [2]

Самые перспективные возможности 3D-ткачество обеспечивает в формировании объемных цельнотканых изделий сложной формы и внутренней структуры.

Для 3D-ткачества используются специализированные ткацкие станки, специально адаптированные под производство объемных изделий изменяющихся в процессе ткачества по ширине, толщине и профилю. Для обеспечения сложной заправки применяются шпулярники, обеспечивающие независимую подачу каждой нити в рабочую зону станка, с заданным натяжением. А зона формирования станка, для 3D-изделий сложных структур, нередко оснащается специальными адаптерами облегчающими

формирование сложной структуры и удерживающими ее в заданной позиции, в процессе формирования.



Рис. 3 – Пример заправки станка, для изготовления цельнотканой 3D-преформы сложной структуры и геометрии

При проектировании особо важных и ответственных ПКМ изделий, логично начинать с разработки и изготовления тканого армирующего наполнителя с заданной прочностью, толщиной и выполнить его в виде цельнотканой армирующей преформы (или частичной преформы). И затем, в процессе практической доработки на оборудовании, довести реальные характеристики до оптимальных.

Нашим коллективом, за годы работы по этому направлению, накоплен опыт проектирования и изготовления цельнотканых изделий и 3D-преформ сложной геометрической формы и внутреннего строения армирующих элементов.

Для проектирования используются как классические, так и современные методы компьютерного проектирования структур переплетений армирующих нитей и поддерживается сотрудничество с разработчиками новых, более совершенных систем компьютерного проектирования для

разработки сложных объемных структур получаемых методами 3D-ткачества.

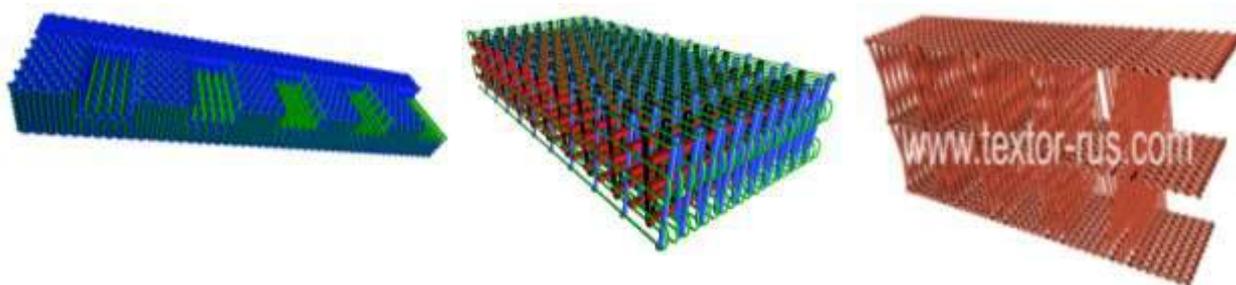


Рис.1 – Пример трехмерных армирующих структур выполненных методом компьютерного проектирования 3D-Weave [1]

Объемные, трехмерные армирующие наполнители, получаемые методом 3D-ткачества, могут быть тонкостенными и толстостенными.

Тонкостенные – имеют сложный профиль и предназначены для формирования легких объемных, тонкостенных пустотных панелей или тонкостенных профилей, которые могут менять свой профиль, структуру и толщину по длине профиля.



Рис. 2 – Некоторые варианты тонкостенных трехмерных профилей, получаемых методом 3D-ткачества [1]

Толстостенные (полнотелые) – представляют собой объемную армирующую структуру, для формования объемных пластин или матов, весь объем которой заполнен армирующими нитями расположенными в трех

перпендикулярных направлениях, образуя ортогональную структуру армирования. Но возможно и более сложное строение, когда к ортогональному строению добавляются нити идущие под углом к вертикали. Отформованные на базе таких армирующих структур ПКМ пластины, могут подвергаться механической обработке, с учетом расположения армирующих элементов внутри нее.



Рис.3 – Схемы объемных трехмерных структур получаемых методом 3D-ткачества [1]

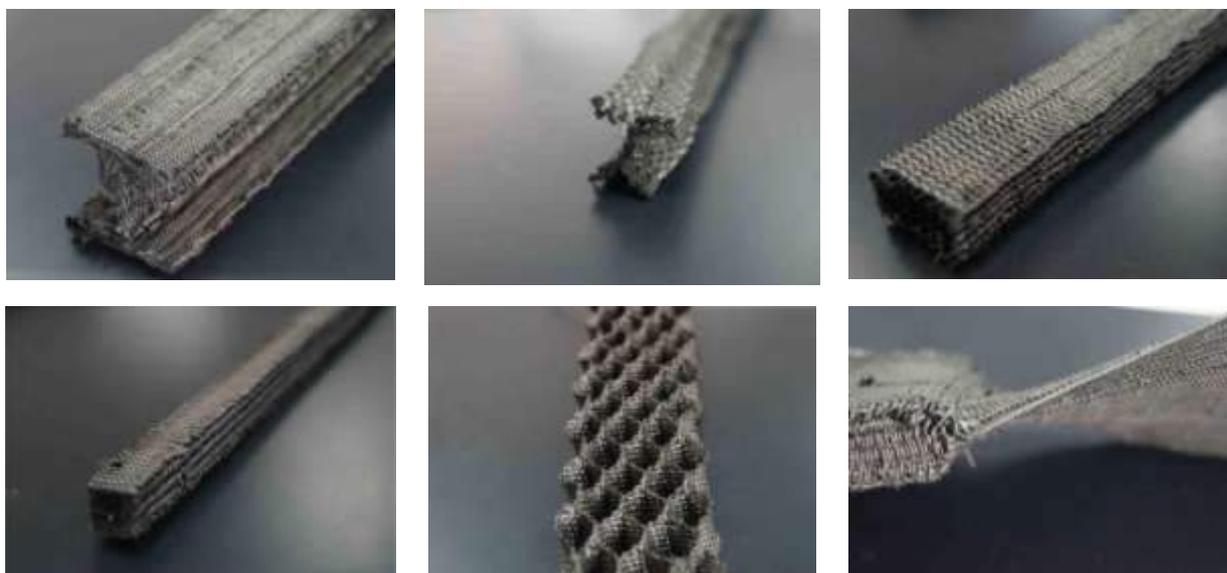


Рис. 4 – Образцы трехмерных армирующих наполнителей, выработанные нами методом 3D ткачества, из углеродных нитей [1]

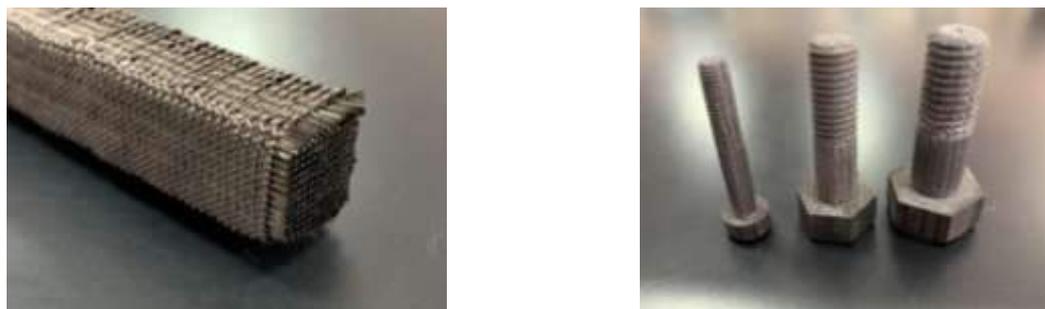


Рис. 5 – 3Д Преформа и болтовые изделия из ПКМ на основе 3Д преформы [1]

На рисунке 5 показана 3Д-преформа изготовленная по технологии 3Д ткачества. Особенностью этой преформы является процентное превалирующее соотношение волокон в Y и Z координате по отношению к X координате. Только таким образом при изготовлении резьбы из ПКМ на основе 3Д-преформы волокна равномерно находятся в резьбовой части болта.

Наибольшие перспективы 3D-ткачество обеспечивает в области создания объемно-армирующих преформ (3D-преформ), когда в ходе непрерывного процесса ткачества, формируется цельнотканая взаимосвязанная армирующая структура (преформа), соответствующая размерам и форме будущего композитного изделия.

Этот метод позволяет при проектировании структуры переплетения цельнотканой преформы, заранее запланировать в нужных местах армирующие усиления или изменение траектории армирующих нитей. Позволяет создать в преформе свободные от армирования зоны, которые обтекаются армирующими нитями, где будут плановые отверстия, либо будут вклеены вставки (например, подшипники), чтобы сверлением не ослаблять армирующую структуру изделия.

Следует отметить и возможность прогнозирования прочностных характеристик изделия на базе объемно-армирующей преформы. Поскольку при проектировании структуры 3D-преформы учитывается каждая армирующая нить и ее расположение в объемной структуре преформы, то

учитывая физико-механические характеристики армирующих нитей и связующего, можно прогнозировать и некоторые физико-механические характеристики ПКМ изделия, на базе этой преформы. А после проведения серии физико-механических испытаний изделий, на основе результатов этих испытаний, можно составить более точную методику расчета физико-механических характеристик изделия на базе конкретной 3D-преформы. Тем более, что преформы выработанные на станке будут единообразны. Возможность прогнозирования и расчетов по результатам испытаний, позволяет выполнить последующую корректировку структуры преформы, с целью получения оптимальных прочностных характеристик ПКМ изделия.

Следует отметить и стабильность качества и физико-механических характеристик изделий на базе объемно-армирующих преформ, полученных методом 3D-ткачества. Это обеспечивается постоянством технологических параметров при формировании преформы на ткацком станке. Поэтому все преформы будут единообразны по размерам, форме, внутренней структуре и физико-механическим характеристикам. И это – несомненное преимущество перед изделиями, получаемыми методом ручной выкладки объема изделия.

Применение объемно-армирующих преформ обеспечивает получение изделий с высокими физико-механическими характеристиками, обладающими стойкостью к расслоению и сдвигу, повышенной стойкостью к механическим повреждениям и удару, высокими усталостными показателями, повышенной прочностью в зоне отверстий и крепежных элементов.

Технология изготовления ПКМ на базе объемно-армирующих преформ, получаемых методом 3D-ткачества, дает такие преимущества как сокращение цикла изготовления сложно-профильных изделий, снижение производственных расходов за счет механизации получения преформы и уменьшения доли ручного труда. Технология пригодна для применения в

серийном производстве и позволяет за один технологический цикл формования получать готовые изделия.

Использование 3D-технологий в современном наукоемком производстве, для получения конструкционных материалов и объемно-армирующих преформ создает перспективы развития и применения новых решений в высокотехнологичных отраслях российской промышленности для изготовления новых образцов техники.

#### Литература

1. <http://textor-rus.com>

2. Пространственно-армированные композиционные материалы: Справочник / Ю.М. Тарнопольский, И.Г. Жигун, В.А. Поляков – М.: Машиностроение, 1987. – 224 с.: ил.

УДК 546.26-162; 678

**Разработка системы самозалечивания на основе микроинкапсулированных многокомпонентных смесей для применения в составе конструкций из слоистых углепластиков**

Данилов Е.А.<sup>1</sup>; Горб П.В.<sup>1</sup>; Гареев А.Р.<sup>1</sup>, к.т.н.;  
Самойлов В.М.<sup>1</sup>, д.т.н.

[EgADanilov@rosatom.ru](mailto:EgADanilov@rosatom.ru), [danilovegor1@gmail.com](mailto:danilovegor1@gmail.com), [poli50596@gmail.com](mailto:poli50596@gmail.com),  
[gareyev@niigrafit.org](mailto:gareyev@niigrafit.org), [vsamoilov@niigrafit.org](mailto:vsamoilov@niigrafit.org)

<sup>1</sup>*Акционерное общество "Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита "НИИГрафит" (АО «НИИГрафит»)*

***Аннотация:***

Работа посвящена разработке методик инкапсулирования компонентов эпоксидных смол и акрилатов для получения самозалечивающегося угле-/стеклопластиков с возможностью восстановления прочности после растрескивания.

***Ключевые слова:***

самозалечивание, полимерные композиционные материалы, эпоксидная смола, микрокапсулы, растрескивание.

## **Введение**

Значительная доля современных композиционных материалов, особенно используемых в авиационной технике — это композиционные материалы с полимерной матрицей. Использование полимерных композиционных материалов в таких отраслях, как космическая и авиационная, обеспечивает существенную экономию за счет сокращения массы летательных аппаратов. Но препятствием для реализации потенциала полимерных композиционных материалов является наличие таких специфических механизмов разрушения, как расслоение и растрескивание по матрице, обычно связанных с образованием микротрещин в матрице [1], а также малая ремонтпригодность. Диагностика повреждений и их устранение путем ручного вмешательства требуют немалых затрат или полной замены изделия, поэтому разработки в области систем самозалечивания, позволяющих частично или полностью восстановить механические характеристики конструкции после повреждения, являются крайне актуальными.

Процесс самозалечивания инициируется возникающими в хрупкой матрице повреждениями и обеспечивает устранение этих повреждений [2]. По принципу восстановления выделяют внутреннее и внешнее самозалечивание [3]. Внутреннее самозалечивание происходит при определенном внешнем воздействии (в основном, при нагревании) благодаря текучести или химизму (образованию сшивок) вещества матрицы. Для реализации внешнего самозалечивания необходимо предварительное введение залечивающего агента в матрицу. В связи с тем, что при внешнем самозалечивании зачастую нет необходимости останавливать эксплуатацию изделия, этот процесс вызывает большой интерес.

Наиболее распространенными типами внешнего самозалечивания являются самозалечивание на основе микрокапсул [4], полых волокон [5], сосудистых систем [6, 7].

В качестве залечивающих агентов зачастую используют эпоксидную смолу (ЭС) и полиэтиленгликольдиметакрилат [8, 9]. Недостаток системы с полыми стеклянными трубками или капиллярами заключается в сложности обеспечения герметичности системы (защиты от вытекания агента с торцов капилляров). Поэтому целью дальнейших исследований стало получение систем самозалечивания на основе микрокапсул.

### **Методика исследования**

Для получения микрокапсул с ЭС в качестве залечивающего агента использовали метод высокоскоростного диспергирования. Для этого в пластиковом стакане готовили водный раствор поливинилового спирта (ПВС) с концентрацией ПВС 3мг/мл, далее в течение 15 минут раствор подвергали действию ультразвука для полного растворения ПВС в воде, затем добавляли заданное количество прекурсора эпоксидной смолы или отвердителя, после чего перемешивали либо при помощи магнитной мешалки (ИКА HS7) в течение 30 минут, либо с помощью высокоскоростного механического диспергатора (ИКА Ultra Turrax T25 Basic) в течение 8 минут, в результате чего получали эмульсию, содержащую микрокапсулы, стенка которых была образована ПВС, а сами микрокапсулы были наполнены эпоксидной смолой.

Пробу полученной эмульсии наносили на предметное стекло, сушили и затем изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Hitachi TM300, 5 кВ, остаточное давление 1 мм рт.ст.), определяя средний размер полученных микрокапсул как среднее из 20–30 образцов.

Для выбора условий полимеризации при комнатной температуре и состава залечивающего агента на основе этиленгликольдиметакрилата (ЭГДМА) проводили смешивание ЭГДМА (98+%, Aldrich, стабилизированный гидрохиноном) с различными агентами: пероксидом метилэтилкетона (ROOR) (отвердитель для полиэфирной смолы П-160ПТ, РФ), метилметакрилатом (ММА) (95+%, РФ), цианакрилатом (ЦА)

(Kosmophen SA-12, Германия) и серной кислотой (хч) (СК). Измеряли время гелификации и полного отверждения.

Для получения микрокапсул на основе ЭГДМА готовили раствор 0,4 г поливинилпирролидона (ПВП, Acros, 4-8 кДа) в 20 мл воды, затем прибавляли заданные количества фторсодержащего ПАВ марки 3340 (3М, США) (ФПАВ), представляющего собой перфторалкилолигомер глицерина, 80 мг меламина-фенолформальдегидной смолы (МФФС) К-421-02, 0,4 г ЭГДМА, после перемешивали с помощью механического диспергатора в течение 8 минут. В результате получали эмульсию, содержащую микрокапсулы, стенка которых была образована меламина-фенолформальдегидной смолой, а сами микрокапсулы были заполнены ЭГДМА.

Исследование полученных микрокапсул проводили методом СЭМ (см. выше).

### Экспериментальная часть

#### *Исследование условий отверждения акрилатов*

Основные результаты отверждения акрилатов приведены ниже (таблица 1).

Таблица 1

#### Результаты экспериментов отверждения акрилатов

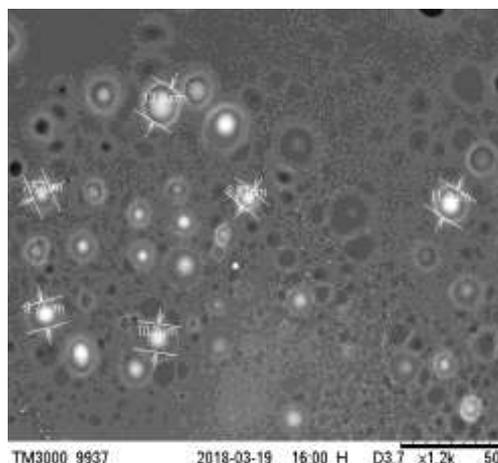
№ п/п	V <sub>ЭГДМА</sub> , мл	V <sub>ROOR</sub> , мл	V <sub>ММА</sub> , мл	V <sub>ЦА</sub> , мл	V <sub>СК</sub> , мл	τ <sub>гел</sub> , мин	τ <sub>отв</sub> , мин
1	5	1	5	0,6	6,8	10	12
2	3	0,3	5	-	0,15	10	20
3	5	-	5	-	0,5	18	40
4	5	1	5	-	0,8	15	20

Из полученных данных следует, что наличие инициатора полимеризации (ROOR), ЦА и катализатора разложения (СК) обеспечивает самое быстрое отверждение, причем в отсутствие ЦА отверждение протекает в 1,7 раза медленнее и не зависит от количества добавленной органической перекиси. Чистый ЭГДМА в присутствии СК отверждается в 3,3 раза медленнее по сравнению с наилучшей из испытанных систем.

*Применение метода сканирующей электронной микроскопии для изучения полученных микрокапсул*

Пример снимков микрокапсул на основе ЭС представлен на рисунке 1.

а)



б)

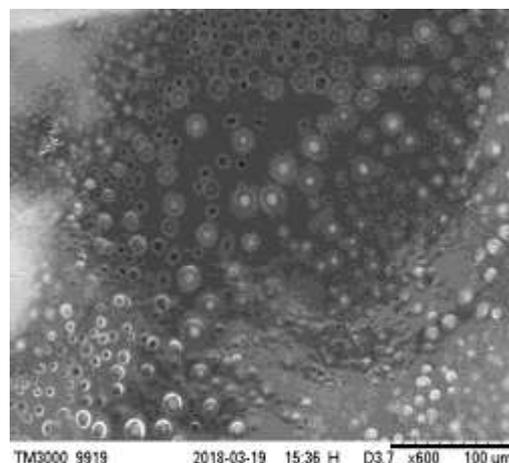


Рис. 1 – Фотография микрокапсул на основе эпоксидной смолы, полученных при скорости работы диспергатора 9500 (а), 13500 (б) об/мин.

Из рисунка видно, что микрокапсулы состоят из ядра (ЭС) и оболочки (ПВС), причем для данного типа микрокапсул оболочка имеет примерно постоянную толщину (около 1,5 мкм).

Из результатов исследования влияния скорости перемешивания на средний диаметр получаемых микрокапсул (рис. 2) видно, что зависимость носит сложный характер; вероятно, в высокотурбулентных потоках может происходить вторичная агломерация частиц. Вместе с тем, при каждой

данной скорости перемешивания диаметр капсул оказывается стабильным (разброс не превышает 10–12%).

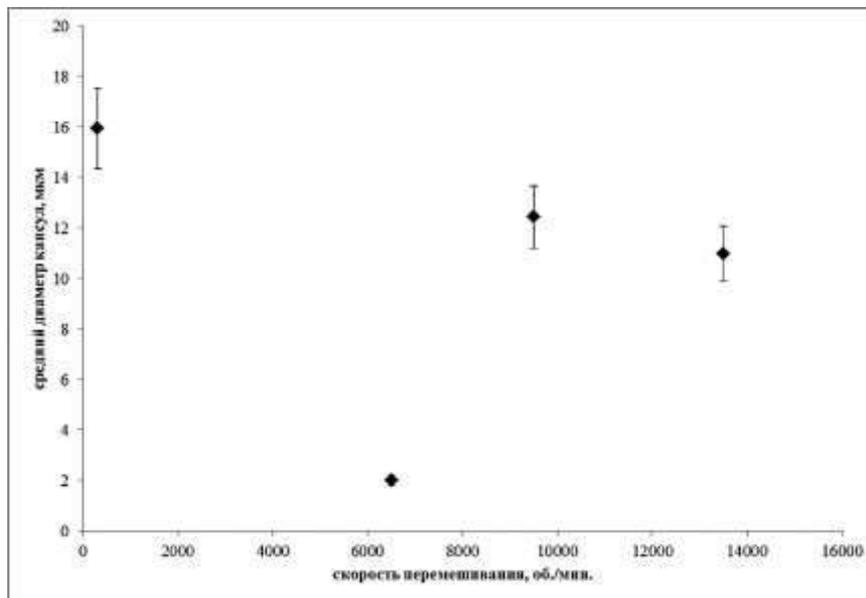


Рис. 2 – Зависимость среднего диаметра микрокапсул на основе прекурсора эпоксидной смолы от скорости перемешивания при получении

На основе ЭГДМА и МФФС были получены микрокапсулы с наибольшим средним размером, но увеличение количества ФПАВ позволяет существенно уменьшить размер микрокапсул.

Добавление ФПАВ – эффективный способ уменьшить размер микрокапсул на основе ЭГДМА и МФФС (см. рис. 3). Кроме того, ФПАВ обеспечивает стабильность эмульсии, увеличивая седиментационную устойчивость (в эмульсии с содержанием ФПАВ в количестве 4 и более мг/мл седиментация не происходила в течение трех недель, в то время как при содержании ФПАВ 2 мг/мл седиментация начиналась на вторые сутки).

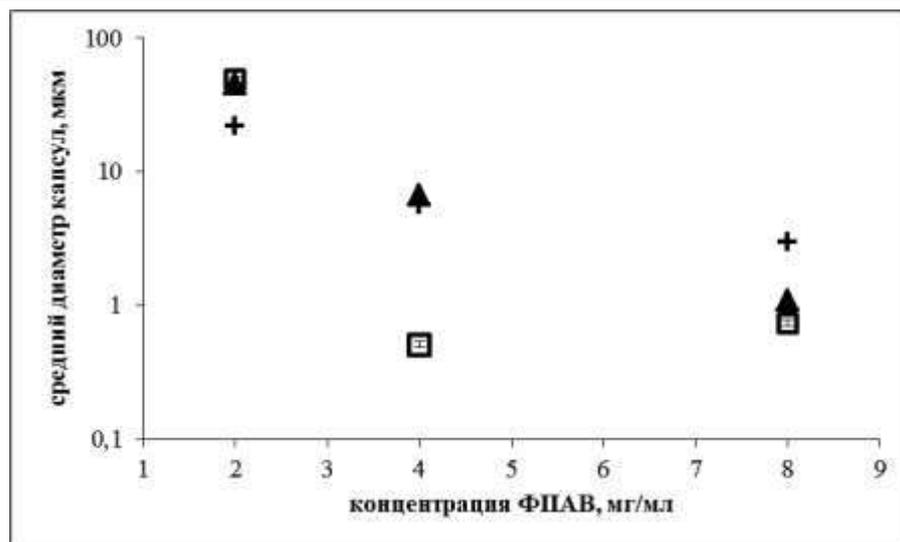


Рис. 3 – Зависимость среднего диаметра микрокапсул на основе ЭГДМА от концентрации ФПАВ при скоростях перемешивания 6500 (+), 9500 (□) и 13500 (▲) об./мин.

В целом, введение ФПАВ приводит к снижению разброса по диаметрам и (при концентрации 4 мг/мл и более) значительному уменьшению средних размеров частиц. Кроме того, несколько подавляется эффект слипания частиц при высоких скоростях перемешивания.

Полученные в работе микрокапсулы были введены в эпоксидную смолу марки И-201, из которой затем отлили образцы сечением 20X20 мм и длиной 120 мм. Нанесенные на образцы керном мелкие (с раскрытием до 0,5 мм) трещины рассматривали в оптический микроскоп. В течение 15–25 минут были обнаружены явные признаки закрытия трещины частично отвержденным полимером. В настоящее время данные обрабатываются.

### Выводы

В ходе работы были выбраны подходящие условия отверждения акрилата (ЭГДМА). Для быстрого отверждения необходимо наличие инициатора полимеризации (пероксида метилэтилкетона), цианакрилата и катализатора разложения (серной кислоты). Подобранная система

отверждается в 3,3 раза быстрее, чем чистый ЭГДМА во влажном воздухе на свету.

Разработана методика инкапсулирования ЭС и ЭГДМА. Инкапсулирование основывается на поверхностно-активных свойствах веществ, выступающих в роли оболочки микрокапсулы. Так, в качестве оболочки для эпоксидной смолы был выбран ПВС, для ЭГДМА – МФФС. Размер микрокапсул на основе эпоксидной смолы зависит от вводимого количества ЭС и от скорости перемешивания, причем перемешивание со скоростью 6500-9500 об/мин. позволяет получать капсулы с размерами менее 2 мкм, при повышении скорости перемешивания. Введение ФПАВ является эффективным способом снижения размера получаемых микрокапсул и сужения распределения по размерам. С помощью ФПАВ можно не только регулировать размер получаемых микрокапсул, но и обеспечить долгосрочную (до 3-х недель) стабильность эмульсии. В целом, для рассмотренной системы удается контролируемо получать микрокапсулы со средними размерами в интервале от 1 до 50 мкм, что очень важно для внедрения в материалы с различными схемами армирования, типами волокон и преимущественными механизмами растрескивания.

#### Литература

1. Углеродные материалы: учеб. пособие / Т. В. Комарова, С.В. Вержичинская. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 192 с.
2. T. C. Mauldin, M. R. Kessler Self-healing polymers and composites: A review. *International Materials Reviews* 2010, 55(6).
3. Y. C. Yuan, T. Yin, M. Z. Rong, M. Q. Zhang Self healing in polymers and polymer composites. Concepts, realization and outlook: A review. *eXPRESS Polymer Letters* 2008, 2(4), pp. 238–250.
4. Kim Y. H., Wool R. P. A theory of healing at a polymer-polymer interface. *Macromolecules*, 1983, 16, p.p. 1115–1120.

5. H. A. Liu, B. E. Gnade and K. J. Balkus, Jr A delivery system for self-healing inorganic films, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, 18, p.p. 3620–3629.
6. Dry CM, Sottos NR. Passive smart self-repair in polymer matrix composite materials. *Smart Structures and Materials*, 1993.
7. Dry CM. Procedures developed for self-repair of polymer matrix composite materials. *Compos. Struct*, 1996, 35(3):p.p. 263–69.
8. Zako M., Takano N.: Intelligent material systems using epoxy particles to repair microcracks and delamination damage in GFRP. *Journal of Intelligent Material Systems and Structure*, 1999, p.p. 836–841.
9. Bleay SM, Loader CB, Hawyes VJ, Humberstone L, Curtis PT. A smart repair system for polymer matrix composites. *Composites A* 32(12):1767–76.
10. M. Hucker, I. Bond, A. Foreman and J. Hudd Optimisation of hollow glass fibers and their composites', *Adv. Compos. Lett.*, 1999, 8, p.p. 181–189.

УДК 678.8

**Углепластик на основе объемно-армирующей плетеной преформы для использования в конструкциях, работающих при воздействии наружного гидростатического давления**

Донецкий К.И.<sup>1</sup>, к.х.н.; Караваев Р.Ю.<sup>1</sup>;

Юдович В.М.<sup>2</sup>, к.х.н.; Дун В.А.<sup>2</sup>, к.т.н.

[admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru), [info@gidropribor.ru](mailto:info@gidropribor.ru)

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

<sup>2</sup>*АО «Концерн «Морское подводное оружие – Гидроприбор»*

***Аннотация:***

При изготовлении конструкций, работающих при воздействии наружного гидростатического давления, важной задачей является снижения их массогабаритных характеристик. Применение углепластика на основе объемно-армирующей плетеной преформы позволит обеспечить снижение массы таких конструкций, что приведет в свою очередь к повышению технических характеристик изготавливаемого изделия.

***Ключевые слова:***

Полимерные композиционные материалы, углепластик, плетеные преформы, вакуумная инфузия, эксплуатационные факторы, наружное гидростатическое давление.

## Вводная часть

Производство полимерных композиционных материалов (ПКМ) – одно из самых быстро развивающихся в мире направлений промышленности. Преимуществом композиционного материала является то, что материал, технология и конструкция создаются одновременно – этим определяется высокая степень инноваций на всех этапах жизненного цикла материала от получения исходного сырья и моделирования, до создания и эксплуатации изделий.

Использование новых армирующих систем в ПКМ - объемных плетеных преформ, которые характеризуются высокой подвижностью нитей и способностью создавать криволинейные поверхности сложной формы, позволяет изготавливать конструкции переменного сечения без использования ручной выкладки [1, 2]. ПКМ, выполненные безавтоклавным формованием на основе объемно-армирующих преформ, обладают значительным сопротивлением к расслаиванию, повышенным сопротивлением к повреждениям, высокими усталостными показателями, высокой прочностью в области отверстий и крепежных элементов (рис. 1).

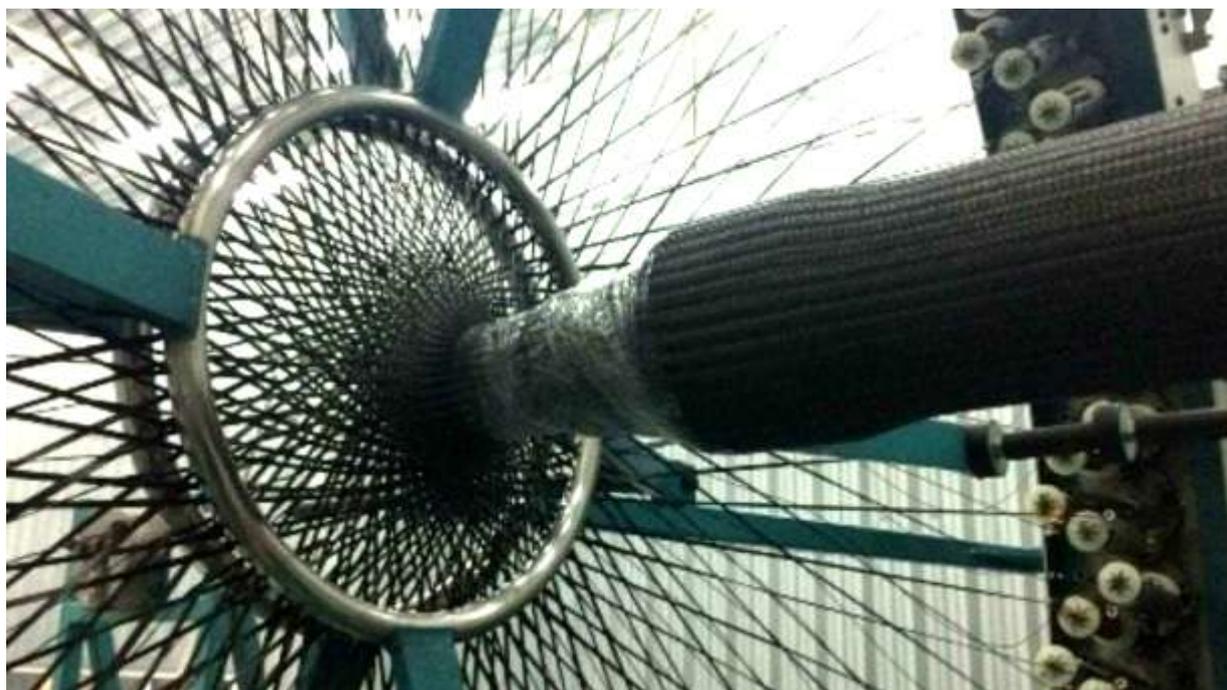


Рис. 1 – Изготовление объемно-армирующих плетеных преформ из углеволокна

Область применения объемно-армирующих плетеных преформ достаточно широка. За рубежом в настоящее время использование технологии плетения широко используется лидерами авиастроения, такими как General Electric Aircraft Engines, Snecma, Boeing, Airbus для производства элементов мотогондолы авиадвигателя и его вентиляторных лопаток, стрингеров, лонжеронов, шпангоутов, лопастей винтов, различных корпусных элементов и многого другого [3].

Известно об использовании таких материалов и при производстве ракетной техники военного применения, например корпорацией Lockheed Martin для изготовления корпусов ракет воздух-поверхность Standoff (проект JASSM) длиной 4,3м с широким трапециевидным сечением. Использование объемно-армирующих плетеных преформ при изготовлении корпусно-механических частей необитаемых подводных аппаратов позволит снизить вес изделий и использовать их при повышенном внешнем давлении.

Одной из возможных областей применения углепластика на основе объемно-армирующей плетеной преформы являются изделия, работающие в жестких условиях морской воды при воздействии повышенного наружного гидростатического давления. Важной задачей проектирования таких объектов является задачи снижения их массогабаритных характеристик. Возможности использования легких алюминиевых сплавов в отношении рассматриваемой проблемы в настоящее время исчерпаны. Применение стеклопластика при конструировании также не показало требуемой эффективности. Реальной возможностью существенного снижения массогабаритных характеристик является применение углепластика, который по теоретическим прогнозам должен обеспечить снижение массы конструкций на 20–30% относительно изготавливаемых в настоящее время из металла, что приведет к существенному повышению технических характеристик изделий [4, 5].

В настоящее время делаются попытки внедрения углепластика в конструкции, изготавливаемого методом «мокрой» намотки. В данном случае, использование объемно-армирующих плетеных преформ является конкурентным способом изготовления цилиндрических деталей и конструкций, имеющий как свои достоинства, так и недостатки. Основным преимуществом способа изготовления таких изделий «мокрой» намоткой является то, что намоточное оборудование уже не одно десятилетие широко распространено на заводах, процесс изготовления деталей цилиндрической формы отработан и «привычен». Кроме того, ввиду более высокого натяжения нити при изготовлении материала, конструкции выполненные намоткой имеют несколько более высокие механические свойства.

Однако изготовление изделий вакуумной инфузией объемно-армирующих плетеных преформ имеет свои преимущества. Например, изготовление цилиндрических конструкций из углепластика на основе объемно-армирующей плетеной преформы является существенно более простой технологией, сравнительно с методом «мокрой» намотки. Конструкции из углепластика, получаемого по технологии «мокрой» намотки, обладают рядом недостатков (относительно «плетеных» материалов): более низкой межслоевой прочностью и негерметичностью, что является важным при использовании данного материала в условиях наружного гидростатического давления. Недостаточная межслоевая прочность не позволяет проводить механическую обработку поверхностей с достаточной точностью и чистотой. Низкая герметичность материала требует подмотки дополнительных несущих слоев в конструкцию изделия для обеспечения герметичности, что существенно снижает эффекты от использования ПКМ в части массо-габаритных характеристик, а также существенно усложняет технологический процесс изготовления изделий в целом.

Можно ожидать, что изготовление углепластикового цилиндрического элемента на основе плетеной преформы вакуумной инфузией позволит сразу, за одну технологическую операцию изготавливать герметичную конструкцию с высокой чистотой поверхности, что недостижимо при использовании метода «мокрой» намотки.

### Экспериментальная часть

Ранее было показано, что использование способа плетения (по сравнению с традиционной намоткой) является перспективным для изготовления изделий цилиндрической формы, а также позволяет автоматизировать процесс изготовления преформ. Использование плетельной машины позволяет легко регулировать толщину получаемого материала, произвольно изменять угол армирования в соответствии с заданием заказчика, получать изделие с переменной толщиной в ответственных зонах изготавливаемого изделия. Существуют две схемы армирования при изготовлении ПКМ на основе объемно-армирующих преформ: биаксиальная и триаксиальная.

Технология изготовления биаксиальной объемно-армирующей преформы заключается во взаимном переплетении волокон в продольном направлении.

Кроме биаксиального, возможно использование триаксиального армирования, когда вводится третья нить в преформу (рисунок 2). Использование такой схемы позволяет увеличить механическую прочность ПКМ на основе плетеной преформы к осевым нагрузкам и повысить драпируемость, однако снижает возможности оплетки (и соответственно изготовления изделий) с переменным сечением [6].

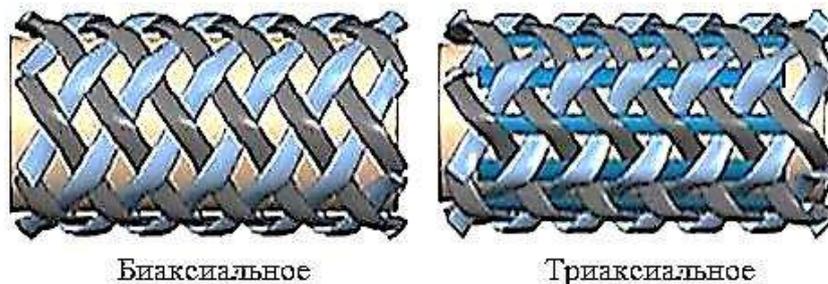


Рис. 2 – Схемы армирования объемно-армирующих плетеных преформ

В настоящее время для изготовления изделия из ПКМ все чаще используются безавтоклавные методы формования, в том числе и «чистый» и экологичный метод вакуумной инфузии [7].

С использованием триаксиальной преформы и эпоксидного связующего, вакуумной инфузией были изготовлены образцы углепластика и проведены испытания их физико-механических свойств (таблица 1).

Таблица 1

Некоторые свойства углепластика на основе триаксиальной плетеной преформы и эпоксидного связующего

Свойства	Углепластик на основе триаксиальной плетеной преформы
Прочность при растяжении, МПа	535
Модуль упругости при растяжении, ГПа	69
Остаточная прочность после удара, МПа	265
Изгибающее напряжение, МПа	870
Межслойный сдвиг, МПа	46
Ударная вязкость (без надреза), Дж/м <sup>2</sup>	130
Прочность при сжатии углепластика, МПа	390

Также были изготовлены цилиндрические образцы (рисунок 3) из углепластика и проведены гидростатические испытания в автоклаве показавшие, что:

– материал образцов при воздействии внутреннего воздушного давления  $0,27 \text{ кгс/см}^2$ , а также кратковременного воздействия интенсивностью до  $280 \text{ кгс/см}^2$  и длительно действующего интенсивностью до  $135 \text{ кгс/см}^2$  наружного гидростатического давления;

– Механическая обработка образцов по наружной поверхности и торцам не нарушает герметичности материала;

- Качество материала достаточно для использования стандартных уплотнительных узлов без дополнительной механической обработки, т.е. обеспечивались на этапе изготовления заготовок;
- технология обеспечивает возможность получения герметичного материала;



Рис. 3 – А – образец углепластика на основе плетеной преформы; Б – образец перед гидростатическими испытаниями; В – образец после гидростатических испытаний

### **Выводы**

Использование углепластика, изготавливаемого вакуумной инфузией на основе объемно-армирующей плетеной преформы для конструкций, работающих при повышенном гидростатическом давлении, является перспективным способом. Реализация всех достоинств этого метода напрямую связана с пониманием особенностей как самого изготовления преформы, так и способом формования самого изделия под его практическое использование. Таким образом, представляется несомненно важным знание закономерностей процесса и технологии изготовления полимерных композиционных материалов на основе армирующих плетеных преформ с целью получения материала именно с теми свойствами, которые от него ожидаются. Развитие и применение данных решений в высокотехнологичных отраслях российской промышленности позволит придать дополнительный импульс в изготовлении новых образцов техники различного применения.

## Литература

1. Донецкий К.И., Коган Д.И, Хрульков А.В. Свойства полимерных композиционных материалов, изготовленных на основе плетеных преформ //Труды ВИАМ. 2014. №2. Ст. 02 (viam-works.ru).
2. Донецкий К.И., Коган Д.И, Хрульков А.В. Использование технологий плетения при производстве элементов конструкций из ПКМ //Труды ВИАМ. 2013. №10. Ст. 04 (viam-works.ru).
3. Braided reinforcement for aircraft fuselage frames and method of producing the same. // Pat. 8210086B2 US; publ. 03.07.2012.
4. Дун В.А., Петровский О.Л., Румянцев А.Ф., Ушаков П.Г. Результаты применения углепластика для изготовления малогабаритных корпусов. // Судостроительная промышленность, серия ПВМО, вып.2. 1986 г.
5. Колышев А.И., Дун В.А., Гусев А.С., Торопин Е.В. Композитный корпус глубоководного технического средства. // Патент РФ № 2453464.
6. Okano M., Sugimoto K., Saito H. et al. Effect of the braiding angle on the energy absorption properties of a hybrid braided FRP tube // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part L. 2005. V. 219. №1. P. 59.
7. Composition of and method for making high performance resins for infusion and transfer molding processes. // Pat. 6359107 US; publ. 19.03.2002.

УДК [678]

## **Современные композиционные материалы и технологии их изготовления для элементов конструкций ГЛА**

Дорогов А.А.<sup>1</sup>; Маслов А.И.<sup>1</sup>; Шалыга С.В.<sup>1</sup>; Бабашов В.Г.<sup>2</sup>

[s.v.shalyga@vpk.npomash.ru](mailto:s.v.shalyga@vpk.npomash.ru)

<sup>1</sup>АО «ВПК «НПО машиностроения», г. Реутов

<sup>2</sup> Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

### ***Аннотация:***

Описаны материалы и технологии изготовления обтекателей и радиопрозрачных окон.

### ***Ключевые слова:***

Полимерные композиционные материалы, обтекатель.

Возрастающие скорости летательных аппаратов (ЛА), повышение их маневренности и дальности поражения целей, возможность их применения в любую погоду, повышение требований к радиотехническим характеристикам обусловили потребность в радиопрозрачных обтекателях (РПО) антенн ЛА, обладающих рядом механических, тепловых и радиотехнических свойств.

При маневрировании ЛА в конструкции антенного обтекателя возникают высокие механические и термические напряжения, но при этом требования по радиопрозрачности исключают возможность применения металлов и других конструкционных материалов. Используемые для этих

целей диэлектрические материалы должны обладать целым комплексом свойств, таких как устойчивость к аэродинамическим нагрузкам, эрозионная стойкость, стойкость к тепловым нагрузкам. В настоящее время, разработчики разных стран уделяют большое внимание проблеме получения материалов для изготовления таких РПО, обладающих высокой прочностью, высокой эрозионной стойкостью, радиопрозрачностью и отсутствием адгезии при высоких температурах, т.е. уноса материала с поверхности обтекателя высокотемпературным скоростным газовым потоком под воздействием тепла, механических и агрессивных сред этого потока.

Проблема эрозионного разрушения материалов относится к сложнейшим разделам механики и к настоящему времени еще далека от разрешения. Однако в плане практического приложения в результате создания экспериментальных средств, методик испытаний и проведения важных экспериментально-теоретических исследований [3, 4] появились возможности успешного решения ряда актуальных прикладных задач.

Описание математической модели эрозии и обоснование идеи введения весьма удобной энергетической характеристики: процесса эффективной энтальпии эрозионного уноса массы материала  $H_{er}$  впервые было сделано в работе [2]. Однако более совершенная модель на основании дополнительных исследований представлена в работе [5].

Наиболее существенными параметрами при эрозионном разрушении материала являются скорость  $V_p$  и угол  $\theta_p$  соударения частиц с поверхностью.

Тогда для установившегося режима эрозионного разрушения материала при отсутствии экранирующего эффекта, для фиксированного размера частиц, выражение интенсивности уноса материала записывается в виде

$$G = \frac{\rho_w \cdot v_w}{\rho_v \cdot V_p \cdot \sin \theta_p} = \frac{V_p^2}{2H_{er}} f(\theta_p), \quad (1)$$

где:  $v_w$  – линейная скорость эрозионного уноса материала образца мм/с;  
 $V_p$  – скорость соударения частиц эрозионной среды с уносимой поверхностью

образца, м/с;  $\rho_w$  – плотность массы материала образца, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_v \cdot V_p$  – плотность потока частиц, вызывающих эрозию материала кг/м<sup>2</sup>с;  $H_{er}$  – эффективная энтальпия эрозионного разрушения материала кДж/кг;

При обработке экспериментальных данных с целью получения определяющих параметров, уравнение (1) целесообразно представить в виде:

$$H_{er} = \frac{V_p^2}{2G(\theta\rho_{max})}, \quad (2)$$

Т.е. физический смысл величины  $H_{er}$ , как энергетического параметра, указывающего на количество энергии  $m_p V_p^2 / 2$ , затрачиваемой на разрушение массы  $m_w$  образца, где  $m_p$  – суммарная масса частиц, вызывающих эрозионный унос  $m_w$  материала образца, кг.

Результаты испытаний, проведенных АО «ВПК «НПО машиностроения» и ФГУП «ЦНИИМаш», материала СТМ, показаны на рис. 1 и в таблице 1.

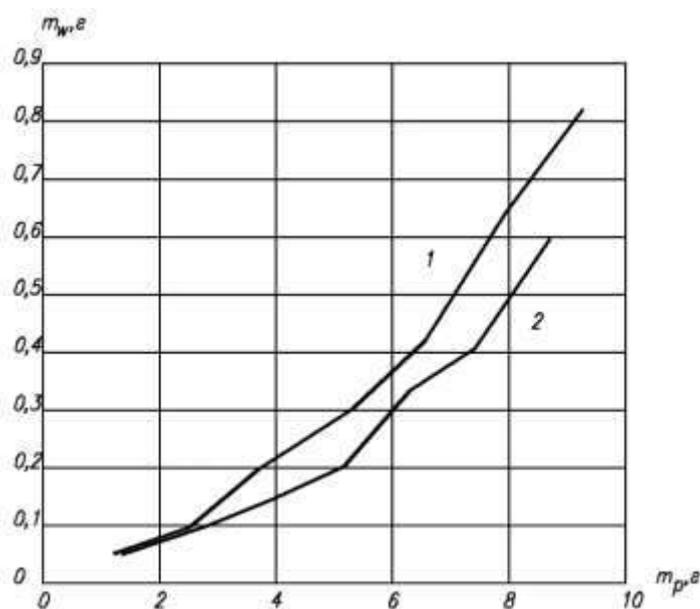


Рис. 1 – Зависимость унесенной массы образца  $m_w$  от массы частиц  $m_p$  выпавших на образец, при испытаниях на ЛЦС-1; 1-образцы 1-2; 2- образцы 5-6

Таблица 1

№ Исп.	Масса частиц $\Delta m_p$ , г	$\Delta m_{w1}$ , г	$\Delta m_{w2}$ , г	$\Delta m_{w1} + \Delta m_{w2}$ , г	$M_p$ , г	$m_w$ , г
1	1,169	0,019	0,035	0,054	1,169	0,054
2	1,20	0,017	0,024	0,041	2,369	0,095
3	1,489	0,052	0,054	0,106	3,858	0,201
4	1,511	0,029	0,078	0,107	5,369	0,308
5	1,219	0,039	0,078	0,117	6,588	0,425
6	1,327	0,062	0,155	0,217	7,915	0,642
7	1,260	0,030	0,155	0,185	9,242	0,827
1	0,646	0,045	0,004	0,049	1,292	0,049
2	0,667	0,024	0,021	0,045	2,626	0,094
3	0,6235	0,022	0,025	0,46	3,873	0,140
4	0,642	0,01	0,056	0,066	5,157	0,206
5	0,570	0,081	0,045	0,126	6,297	0,332
6	0,5735	0,041	0,41	0,082	7,444	0,414
7	0,654	0,098	0,107	0,205	8,752	0,619

В настоящее время разработано и производится большое количество материалов для обтекателей и радиопрозрачных окон различного рода передающих и принимающих устройств, работающих в разных температурных и климатических условиях.

Широко распространенный класс проницаемых для радиоволн материалов, предназначенных для использования при умеренных температурах, представляют композиционные материалы на основе полимерных матриц, но существенным недостатком материалов этого класса

является температура эксплуатации – не более 500°C, обусловленная низкими температурами плавления полимерных компонентов композиционного материала.

Для более высоких температур в настоящее время разработано большое количество высокотемпературных материалов, устойчивых в окислительных и восстановительных средах, со стабильными диэлектрическими характеристиками на основе кварцевой керамики и стеклокерамических материалов.

Технология изготовления обтекателей из кварцевой керамики (типа МСП-К) описана в ряде научно-технических источников. Общепринятая схема изготовления изделий включает в себя следующие основные технологические операции: изготовление шликера из боя кварцевого стекла, формирование сырой заготовки методом отлива в гипсовые формы, сушку сырого изделия, термообработка при температурах 1100...1200°C [4].

Негативным свойством кварцевой керамики является пористость, следствием которой является высокое влагопоглощение и пониженная прочность, поглощение влаги приводит к изменению электрических свойств обтекателя, что ведет к необходимости его герметизации. Для устранения этого недостатка используют методы нанесения герметизирующих покрытий и получения модифицированной более плотной структуры материала, например, путем пропитки пористой кварцевой заготовки органополимером или раствором соли алюминия.

Помимо кварцевой керамики в настоящее время для высокотемпературных обтекателей и радиопрозрачных окон широко применяют стеклокерамические материалы (ситаллы). Ситаллы получают при введении в расплавленное стекло специальных добавок (тонкоизмельченных порошков благородных металлов, меди, диоксида титана, полимер, СТМ). Вокруг зерен этих добавок, которые становятся

центрами кристаллизации стекла, происходит рост кристаллов зерна при охлаждении до расплава. Высокопрочные ситаллы получают главным образом на основе стекол систем  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  (кордиеритовые составы) и  $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$  (нефелиновые составы) путем их объемной регулируемой кристаллизации при термической обработке.

В США ситаллы известны под названием пирокерам. Впервые они были разработаны фирмой Dow Corning. В частности, разработанный этой фирмой материал марки Piroceram 9606 используют для изготовления обтекателей антенн ЛА наземного и морского базирования. Этот материал представляет собой стеклокерамику магневоалюминиевосиликатной системы с диоксидом титана в качестве катализатора. Кордиерит, как главная кристаллическая фаза, обеспечивает высокую проницаемость для радиоволн, стойкость к термоудару, высокую прочность. Благодаря высокой твердости, отсутствию пористости, и тщательной шлифовке поверхности материал обладает высокой стойкостью к эрозии, устойчивостью к воздействию морской воды.

Улучшенный материал класса ситаллов был разработан и в России предприятием ОНПП «Технология» (г. Обнинск). Синтезированный там стеклокерамический материал ОТМ-357 на основе закристаллизованного литийалюмосиликатного стекла обеспечил требуемые диэлектрические и прочностные характеристики обтекателей в температурном диапазоне от  $-60^{\circ}C$  до  $+900^{\circ}C$  и показал существенное превосходство по сравнению с ранее известными ситаллами и пирокерамами. Из ОТМ-357 изготавливают РПО ЛА методом шликерного литья в пористые формы с последующим спеканием и кристаллизацией.

По изделиям из стеклокерамики в последние годы накоплен определенный опыт, решены многие технологические проблемы, это позволяет находить новые конструкционные решения. РПО из ситалла применяют при скоростях более  $3M$ , этот материал может выдерживать

перепад температур и скорость нагрева 250..300°С/с. Однако применяемые в настоящее время системы обладают недостаточными термостойкостью и диэлектрическими характеристиками для условий эксплуатации при температуре на поверхности свыше 1200°С, это связано с тем, что температура размягчения стеклокерамических материалов не превышает 1500°С.

В ФГУП «ВИАМ» был разработан теплозащитный волокнистый теплоизоляционный материал типа ВМК-5, который представляет собой волокнистый жесткий спеченный каркас, на основе волокон состава 80% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 20% SiO<sub>2</sub>. В качестве связующего использован бор и микроволокна кварца. Фазовый состав – муллит (2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3SiO<sub>2</sub>) α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Он рассчитан на рабочие температуры 1527°С длительно и 1627°С кратковременно.

Диэлектрические характеристики приведены в таблице 2.

Таблица 2

Плотность г/см <sup>3</sup>	Толщина образца, мм	Параметры материала на частоте 10 <sup>10</sup> Гц							
		коэффициент прохождения по мощности				диэлектрическая проницаемость		тангенс угла диэлектрических потерь	
		20 °С		1200 °С		20°С	1200°С	20°С	1200°С
		дБ	б/р	дБ	б/р				
0,5	5	-0,14	0,970	-0,24	0,947	1,25	1,46	0,025	0,038
	10	-0,45	0,901	-0,61	0,869	1,35	1,55	0,068	0,094
1,0	5	-0,37	0,918	-0,51	0,889	1,59	1,80	0,059	0,074
	10	-0,55	0,881	-0,69	0,854	1,63	1,96	0,084	0,105

Результаты исследований показали, что диэлектрические характеристики материала зависят от плотности и толщины образцов, а с увеличением температуры диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь увеличиваются незначительно.

В настоящее время внимание разработчиков привлекают тугоплавкие материалы с температурой плавления  $2000^{\circ}\text{C}$  и выше, например, керамические материалы на основе нитридных соединений, таких как нитриды кремния, нитриды бора, оксинитридная керамика  $\text{SiAlON}$ . Американская компания Ceradyne Inc. производит керамические РПО, работающие при температурах до  $1400^{\circ}\text{C}$ . Компания производит несколько видов антенных обтекателей из таких материалов как плавленый кварц, IRBAS, Ceralloy 147-3IN и Ceralloy 147-01EXP. Эти материалы используют в ракетных системах с высокими механическими и термическими нагрузками, их диэлектрические свойства устойчивы вплоть до  $1400^{\circ}\text{C}$ .

Следует отметить, что нитридные соединения, такие как нитриды кремния, бора и алюминия, а также оксинитридная керамика, типа  $\text{SiAlON}$ , обладая превосходными радиолокационными, тепловыми и прочностными свойствами, имеют существенный недостаток- склонность к окислению в высокотемпературных потоках кислородосодержащих газов. В процессе окисления наряду с проникновением кислорода вглубь материала композита происходит диффузия примесей к поверхности, в результате чего снижаются прочностные свойства материала.

Оксидная керамика обладает высокой стойкостью к окислению, высокими тепловыми и прочностными свойствами, наиболее тугоплавкими видами оксидной керамики являются: оксид алюминия ( $T_{\text{пл}}=2054^{\circ}\text{C}$ ), оксид циркония ( $T_{\text{пл}}=2680^{\circ}\text{C}$ ) и оксид магния ( $T_{\text{пл}}=2800^{\circ}\text{C}$ ).

Оксидная керамика, в частности, вышеперечисленные оксид алюминия, оксид магния и композитные материалы на ее основе обладают высокой стойкостью к термоудару, высокой химической стойкостью и стабильными диэлектрическими свойствами. Поэтому, несмотря на то, что данный класс материалов несколько уступает по прочности бескислородным керамикам, в настоящее время комплекс свойств в совокупности делает оксидную керамику и материалы на ее основе вероятными кандидатами для материала

РПО антенн и окон высокоскоростных ЛА с температурой эксплуатации 2000°С и выше.

На рис. 2 приведена примерная конструкция РПО из оксидной керамики [6].

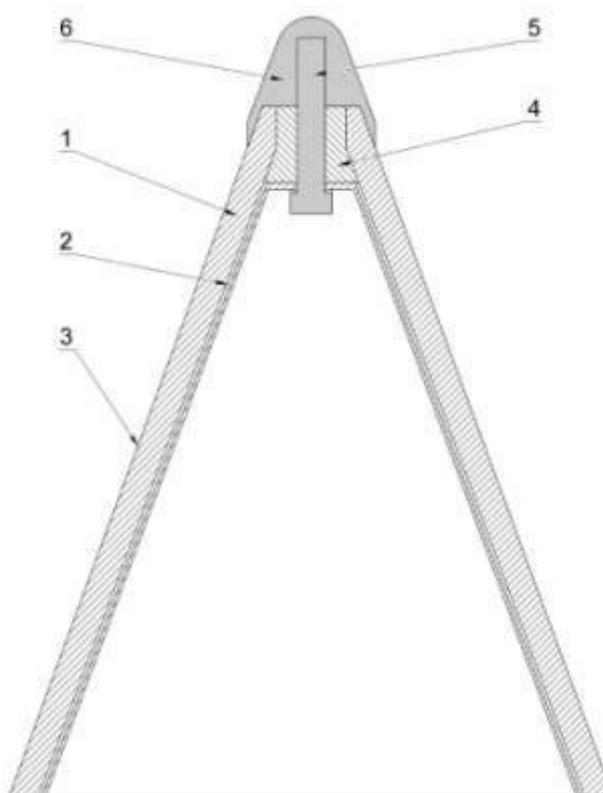


Рис. 2 – РПО из оксидной керамики

Обтекатель состоит из наружной (1) и внутренней (2) стенок, причем наружная стенка толще внутренней. Наружная стенка обтекателя может иметь покрытие (3) и выполнена из керамического композиционного материала, включающую упрочненную фазу в виде ткани, волокон, усов или порошковых частиц алюмосиликатного состава и керамическую матрицу, состоящую из оксидного материала, выбранного из группы, содержащей оксиды магния, алюминия, циркония. Внутренняя стенка (2) может иметь состав аналогичный составу наружной стенки (1), или может представлять композиционный материал с полимерной матрицей.

Носовой узел обтекателя состоит из сердечника (4) и наружного колпака (5), закрепленных болтом (6). Матрицу для колпака (5) выбирают таким, чтобы он выдерживал тепловые и механические нагрузки в высокотемпературном высокоскоростном потоке газов.

Следует отметить, что материалы, способные работать в высокотемпературных высокоскоростных потоках (свыше 1500°C), на данный момент разработаны в незначительном количестве и качестве. Это связано с тем, что испытательное оборудование для сверхвысоких температур в большинстве случаев отсутствует и в научно-технической литературе недостаточно данных по поведению и свойствам композиционных материалов при температурах выше 2000°C, которые могут существенно отличаться от аналогичных свойств при более низких температурах. Теплопроводность и электропроводность материала повышается с ростом температуры окружающей среды, поэтому теплоизолирующие и радиопрозрачные свойства материала с ростом температуры могут существенно изменяться. Например, радиопрозрачные свойства керамики на основе диоксида циркония снижаются с повышением температуры более 800°C, поэтому использование ее в чистом виде в качестве РПО при высоких температурах проблематично, однако возможно дискретное упрочнение этим видом керамики, что требует дополнительных исследований в этой области. Поэтому, в настоящее время, керамика на основе оксидов алюминия и магния, а так же композиционные материалы на их основе остаются основными материалами для производства высокотемпературных РПО высокоскоростных ЛА.

## Литература

1. Способ получения изделий из спеченного стеклокерамического материала: пат. 2170715 Рос. Федерация: МПК С04В35/19/

Суздальцев Е.И. [и др.]. // Заявитель и патентообладатель Обнинск, ОАО ОНПП «Технология».

2. Расчетная модель процесса эрозионного разрушения композиционного материала / Ю.В. Полежаев [и др.]. // - ИФЖ, Минск, 1979. т. 37, №3. с 396-404.

3. Эрозионное изнашивание при соударении с твердыми и жидкими частицами / С.В. Пискарева [и др.]. // - М.: ВИАМ, 1985. 165с.

4. Эрозия поверхности тел в гетерогенных потоках/ К.С. Колесников [и др.]. // Вестник машиностроение. - М.: Машиностроение, 2003. с. 21-35.

5. Эрозионное разрушение материалов/ А.В. Васин [и др.]. // Вестник «Космонавтика и ракетостроение» - Вып. 2. , ЦНИИМаш, 1994. С. 58-65.

6. COT Ceramics Inc. (US8130167).

УДК 624.21/.8

**Применение полимерных композиционных материалов  
для изготовления элементов конструкции быстровозводимых  
мостовых сооружений**

Евдокимов А.А.<sup>1</sup>; Мишкин С.И.<sup>1</sup>, к.х.н.;

Дышенко В.С.<sup>1</sup>, к.т.н.; Раскутин А.Е.<sup>1</sup>, к.т.н.

[evdokimovaa@viam.ru](mailto:evdokimovaa@viam.ru), [mishkin007@yandex.ru](mailto:mishkin007@yandex.ru), [dvs2002@inbox.ru](mailto:dvs2002@inbox.ru),  
[araskutin@yandex.ru](mailto:araskutin@yandex.ru)

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

***Аннотация:***

Статья посвящена разработке ПКМ нового поколения для применения в конструкциях быстровозводимого арочного автомобильного моста. Описаны основные преимущества использования разработанных ПКМ при строительстве мостов.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13.2. «Конструкционные ПКМ». («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1–3].

***Ключевые слова:***

ПКМ, арочный мост, строительство.

### **Вводная часть**

В настоящее время на территории РФ существует большое количество автомобильных дорог, которые проходят через районы, где возведение мостов с применением крупногабаритных железобетонных конструкций невозможно из-за природных особенностей, например в зонах с вечной мерзлотой. В такой местности применение тяжелой строительной техники невозможно. В тоже время для обеспечения круглогодичного автомобильного сообщения в этих районах необходимо строительство дорог и мостовых сооружений. Также существуют мосты, возведенные, как минимум, полвека назад, которые находятся в аварийном состоянии [4]. Для решения проблемы была разработана технология строительства быстровозводимых мостовых сооружений с использованием полимерных композиционных материалов на основе стеклянных и углеродных армирующих волокнистых наполнителей. В производственных условиях или в непосредственной близости от места строительства изготавливаются полые арочные элементы из углепластика и стеклопластиковый профнастил, которые доставляются на место возведения моста. На заранее возведенный фундамент вручную или с применением автокрана монтируются арочные элементы, которые затем заполняются бетоном с образованием трубобетонного основания сооружения. Затем на арочные элементы крепятся листы профилированного настила, засыпается грунт и укладывается дорожное покрытие. Однако для выполнения поставленной цели требовалась разработка ПКМ, применимых в данных строительных конструкциях.

**Целью работы** являлась разработка технологий получения композиционных материалов нового поколения и конструктивных решений для применения при строительстве быстровозводимых мостовых сооружений с использованием в качестве надземных частей опор арочных элементов и профилированного настила.

### **Задачи работы:**

- Разработка полимерного связующего для изготовления элементов конструкций из ПКМ методом инфузии или контактного формования с формообразованием в интервале температур 15...40°C;
- Разработка математической модели работы арочного элемента из ПКМ постоянного круглого сечения, при статическом и динамическом нагружении, определение расчетных характеристик;
- Разработка ПКМ с необходимыми показателями по прочности при растяжении и модулю упругости с интервалом рабочих температур от -45 до +60°C, для изготовления полого арочного элемента;
- Разработка ПКМ с необходимыми показателями по прочности при растяжении, при сжатии для изготовления профилированного настила;
- Разработка технологии изготовления оболочки арочного элемента надземной части опор в том числе с интегрированными оптоволоконными сенсорами, а также профилированного настила способом инфузии;
- Строительство пилотного объекта – автомобильного арочного моста с двумя полосами движения и пешеходными тротуарами для подтверждения применимости разработанных ПКМ и технологий строительства на реальном объекте.

### **Экспериментальная часть**

Для решения поставленных задач был изучен иностранный опыт. За рубежом при изготовлении быстровозводимых арочных мостов используются преимущественно инновационные технологии по производству изделий из полимерных композиционных материалов [5, 6]. Прототипом для данной технологии является технология «мост в рюкзаке», применяемая в США. Создаваемое в бетоне оболочкой из углепластика пространственно-напряженное состояние, так называемый эффект «обоймы», приводит к повышению несущей способности бетонного ядра, т.е.

увеличению разрушающей нагрузки без увеличения площади сечения (рисунок 1) [7, 8].

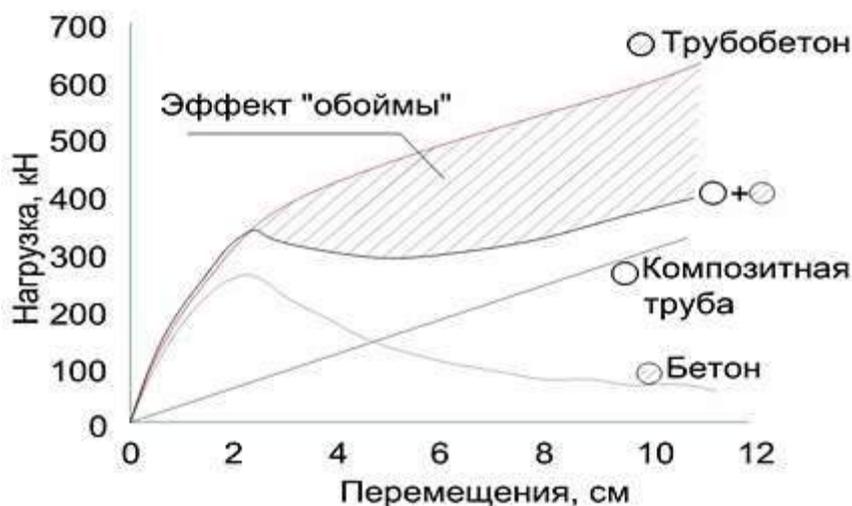


Рис. 1 – Диаграмма напряжение-деформация у образцов: бетон, труба из ПКМ, бетон внутри трубы из ПКМ (трубобетон)

Для создания ПКМ, пригодных к использованию в строительных конструкциях, было разработано эпоксивинилэфирное связующее холодного отверждения марки ВСВ-43. На основе него были разработаны материалы марок ВКУ-51, ВКУ-51И и ВПС-58. При разработке был выбран метод изготовления вакуумная инфузия, являющимся наиболее подходящим для «полевых» условий производства и не требующим крупногабаритного специализированного оборудования. В качестве наполнителей для изготовления углепластиков и стеклопластика применяются: плетеная преформа из углеродного жгута марки Panex 35 и равнопрочная стеклоткань Ortex 560.

Разработанные ПКМ (углепластик марки ВКУ-51 и стеклопластик марки ВПС-58) прошли общую квалификацию в объеме авиационного паспорта, включающую в том числе ускоренные и натурные климатические испытания материалов. Исследованы основные физико-механические характеристики материалов (таблица 1).

Основные физико-механические характеристики ПКМ

Свойства	Углепластик ВКУ-51	Стеклопластик ВПС-58
Прочность при растяжении, МПа	730	450
Модуль упругости при растяжении, ГПа	60	500
Прочность при сжатии, МПа	380	350
Модуль упругости при сжатии, ГПа	50	28
Интервал рабочих температур	от -60°С до 80°С	от -60°С до 80°С

Для защиты стеклопластика от воздействия эксплуатационных факторов было подобрано лакокрасочное покрытие (ЛКП) марки ВЭ-69, обеспечивающую защиту от старения и биоповреждения на срок до 15 лет. Также для защиты стеклопластика от прямого воздействия пламени, подобрано огнезащитное покрытие (ОЗП) марки ВЗО-9Х, обеспечивающее защиту ПКМ в течение 15 минут. Исследована адгезия системы ОЗП-ЛКП к стеклопластиковой подложке составляет 1 балл.

Известно [9, 10], что УФ-облучение оказывает значительное влияние на свойства стеклопластиков. Для исследования защитных свойств подобранного ЛКП, в камере УФ с плотностью потока излучения 1000 Вт/м<sup>2</sup> были выставлены образцы стеклопластика марки ВПС-58 без ЛКП и с нанесенным ЛКП на 500 и 1000 часов. Выявлено, что нанесение ЛКП на стеклопластик обеспечивает защиту материала от воздействия УФ-излучения (сохранение свойств 87–100%), в то время как сохранение свойств стеклопластика без ЛКП составляет 80%.

После разработки ПКМ, был выбран оптимальный режим пропитки арочного элемента и профилированного настила при помощи математического моделирования пропитки сухой преформы связующим. Разработаны и оформлены технологические документы на изготовление арочных элементов и листов профилированного настила из ПКМ.

Для подтверждения работоспособности разработанных изделий из ПКМ, на базе лаборатории МГСУ были проведены испытания на прочность строительных конструкций. Арочные элементы залитые бетоном показали максимальный результат 35 тонн, средний – 32 тонны; профнастил толщиной 2 мм выдержал на изгиб 2 тонны.

Для возможности применения разработанных материалов при строительстве было получено техническое свидетельство о пригодности разработанных материалов и конструкций из них для применения в строительстве малых мостов длиной до 20 метров от Министерства Строительства РФ.

Организацией-соисполнителем АО «НИИГрафит» разработаны проектные и конструкторские решения, а также строительные технологии, предусматривающие применение при строительстве моста углепластиковых арочных элементов и стеклопластиковых листов профилированного настила. Разработана проектная документация на автомобильный арочный мост с двумя полосами движения и пешеходными тротуарами, предусматривающая использование 19 арочных элементов постоянного круглого сечения из ПКМ с бетонным сердечником и профилированного настила (рисунок 2).

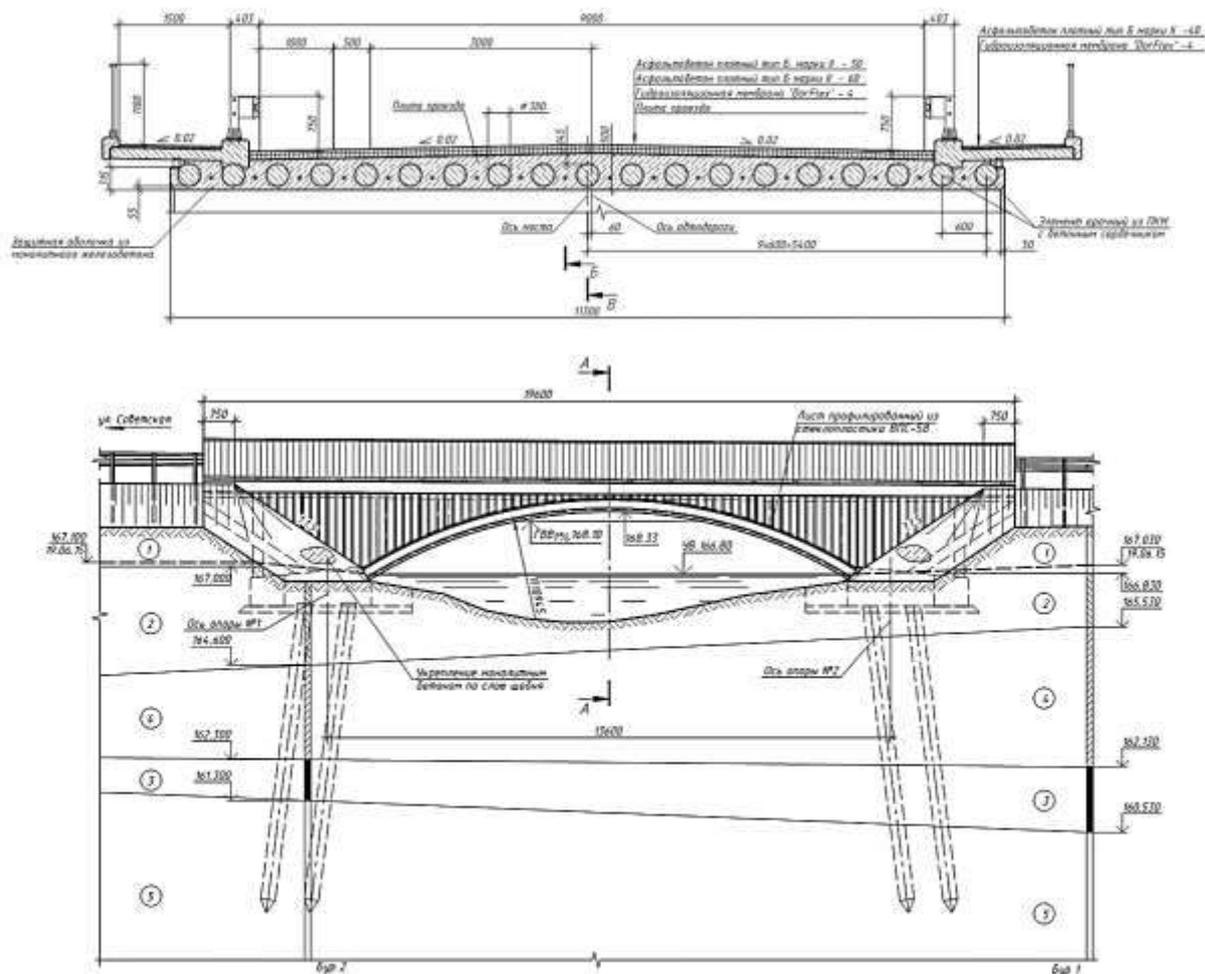


Рис. 2 – Чертеж конструкции арочного моста из ПКМ

Конструкция моста предусматривает также использование арочных элементов из информкомпозита ВКУ-51И – углепластика с интегрированными в него оптоволоконными элементами с чувствительными бреговскими решетками. В изготовленных из углепластика ВКУ-51И арочных элементах были выбраны точки расположения бреговских решеток таким образом, чтобы получать достоверную картину о деформации и температуре непосредственно от несущей мостовой конструкции, а также определять нагрузки на дорожное полотно и определять скорость транспортных средств (рисунок 3) [11].

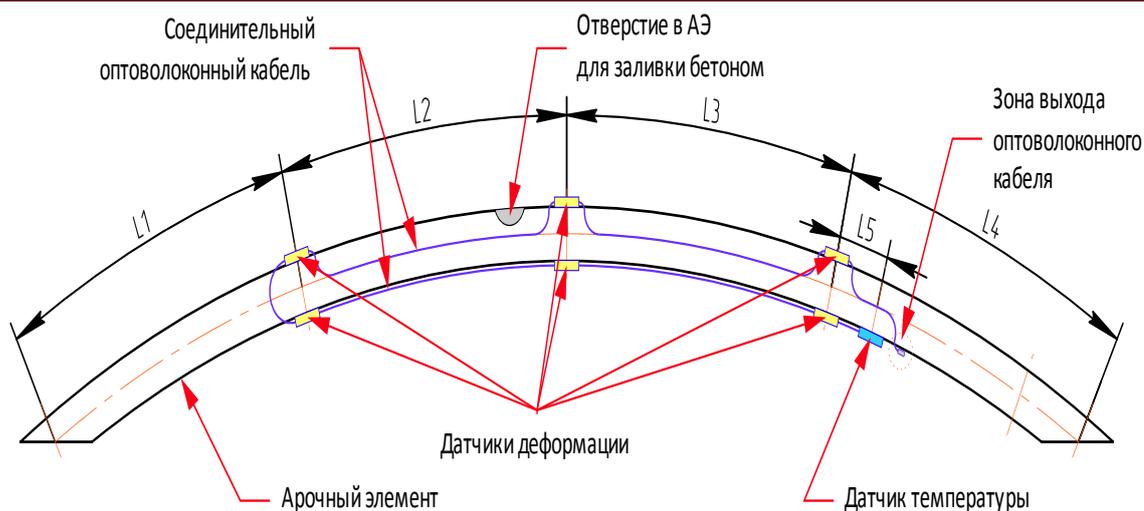


Рис. 3 – Схема расположения датчиков на арочном элементе

Для строительства мостового сооружения были изготовлены и привезены на строительную площадку 20 арочных элементов, 3 из которых с интегрированными оптоволоконными сенсорными элементами длиной 11,98 м и стрелой подъема 1,62 м радиусом по огибающей поверхности 11,0 м (рисунок 4). Изготовлены и привезены 32 листа профилированного настила габаритами 3000×1500 мм и толщиной 4 мм. Для защиты внешней поверхности профилированного настила нанесена с обеих сторон на все 32 листа эмаль марки ВЭ-69. На 16 листов профилированного настила с одной стороны нанесено ОЗП марки ВЗО-9Х (лицевая сторона порталной стенки).



Рис. 4 – Арочные элементы и профилированный настил на строительной площадке

Строительство пилотного объекта состояло из следующих этапов:

- демонтаж существующего моста;
- перенос коммуникаций;
- устройство фундамента;
- устройство ростверков;
- устройство защитной оболочки;
- монтаж и бетонирование арочных несущих элементов;
- бетонирование плиты проезжей части;
- бетонирование порталных стенок.

После завершения работ по строительству были проведены работы по благоустройству моста, включающие в себя:

- асфальтирование тротуаров и проезжей части;
- укрепление конуса береговой опоры;
- устройство рисбермы;
- монтаж защитного ограждения.

В результате проведения работ был построен первый в РФ быстровозводимый арочный автомобильный мост с применением несущих конструкций из ПКМ нового поколения в р.п. Языково Карсунского района Ульяновской области с двумя пешеходными переходами длиной 20 метров, шириной 12 метров и максимальной нагрузкой 100 тонн (рисунок 5).



Рис. 5 – Арочный мост

На основе проведенных исследований и наработок, была разработана и подана заявка на патент «Способ изготовления полого конструктивного элемента из композиционного материала».

### **Выводы и рекомендации**

Разработанные ПКМ нового поколения, примененные в строительных конструкциях позволят сократить срок строительства мостов до 2-х месяцев за счет меньшего использования бетона, а также сократить стоимость строительства на 30% за счет уменьшения общей трудоемкости более чем в 2 раза в сравнении со стандартным железобетонным балочным мостом. При этом срок безремонтной эксплуатации мостового сооружения повысится до 50 лет.

Использование разработанного информкомпозита в конструкции моста позволит осуществлять непрерывный мониторинг всей инженерной конструкции, получая достоверную информацию о деформациях и

температуре непосредственно от несущих арочных элементов. Причем делать это в режиме реального времени, тем самым заблаговременно до момента достижения критических необратимых деформаций на объекте принять меры для устранения и недопущения аварийной ситуации. Возможность объединения сенсорных элементов в единую сеть контроля обеспечивает удобство эксплуатации.

Разработанные материалы, используемые в строительных конструкциях, уже применены на реальном объекте, тем самым подтверждена их «профпригодность». При необходимости более детального ознакомления имеется возможность изучить примененные технологические решения.

Разработанные ПКМ позволяют получать строительные конструкции в непосредственной близости от места строительства без применения крупногабаритного специализированного оборудования, тем самым сводя транспортные издержки к нулю. Использование легких и прочных конструкций из ПКМ дает возможность установки в рабочее положение вручную, что позволяет обойтись без применения крупногабаритной строительной техники, за счет чего сокращается стоимость строительства.

#### Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // Защита и безопасность. 2014. № 4.
3. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России / Сб. науч.-информац. материалов. 3-е изд. М.: ВИАМ. 2015.

4. Мишкин С.И., Раскутин А.Е., Евдокимов А.А., Гуляев И.Н. Технологии и основные этапы строительства первого в России арочного моста из композиционных материалов // Труды ВИАМ, 2017. №6.

5. Pat. 6359107 US. Composition of and method for making high performance resins for infusion and transfer molding processes. Оpubл.19.03.2002.

6. Донецкий К.И., Хрульков А.В., Коган Д.И., Белинис П.Г., Лукьяненко Ю.В. Применение объемно-армирующих преформ при изготовлении изделий из ПКМ // Авиационные материалы и технологии. 2013. № 1.

7. Власенко Ф.С., Раскутин А.Е. Применение полимерных композиционных материалов в строительных конструкциях // Труды ВИАМ. 2013. № 8.

8. Власенко Ф.С., Раскутин А.Е., Донецкий К.И. Применение плетеных преформ для полимерных композиционных материалов в гражданских отраслях промышленности (обзор) // Труды ВИАМ. 2015. №1.

9. Старцев В.О., Низина Т.А., Старцев О.В. Цветовой критерий климатического старения эпоксидного полимера // Пластические массы. 2015. № 7–8.

10. Старцев В.О., Низина Т.А. Прогнозирование климатического старения эпоксидных полимеров по изменению цветовых показателей // Труды ВИАМ электрон.-науч.-технич. журн. 2015. № 12.

11. Дышенко В.С., Раскутин А.Е., Зуев М.А. Дорожный детектор в системах безостановочного автомобильного взвешивания // Труды ВИАМ. 2016. №5.

УДК 661.7

## **Новые полиимидные материалы и композиты на их основе**

Егоров А.С.<sup>1</sup>; Богдановская М.В.<sup>1</sup>; Иванов В.С.<sup>1</sup>;

Царькова К.В.<sup>1</sup>; Косова О.В.<sup>1</sup>

[egorov@irea.org.ru](mailto:egorov@irea.org.ru), [bogdanovskaya@irea.org.ru](mailto:bogdanovskaya@irea.org.ru), [ivanov@irea.org.ru](mailto:ivanov@irea.org.ru),

[kсениya\\_tcarkova@irea.org.ru](mailto:kсениya_tcarkova@irea.org.ru), [kosova-ov@irea.org.ru](mailto:kosova-ov@irea.org.ru)

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА)*

### ***Аннотация:***

Разработаны и получены новые материалы на основе полиимидов, среди которых: полупроводниковые и радиационно-защитные материалы, материалы для мембран топливных элементов, а также сорбционные материалы.

### ***Ключевые слова:***

полиимиды, композиционные материалы, композиты наноразмерные наполнители, полимеры.

### **Введение**

Одним из наиболее эффективных путей совершенствования современных конструкций является внедрение в их производство новых высокопрочных и высокомодульных композиционных материалов.

Создание конструкционных и функциональных материалов с принципиально улучшенным комплексом свойств, а также

энергоэффективных и ресурсосберегающих технологий их переработки являются одними из ключевых направлений для технологического прорыва в электроэнергетике, судостроении, автомобильной промышленности, железнодорожном машиностроении и других отраслях.

Одними из наиболее интересных полимеров, обладающими повышенной термостойкостью и широко использующимися при изготовлении высокотемпературных пластмасс, клеев, диэлектриков и других материалов, являются полиимиды [1].

Добавление разных количеств нанонаполнителей на различных стадиях полимеризации матрицы, а также увеличение числа доступных мономеров, позволяют широко варьировать их термо-, термостойкость, растворимость, способность к переработке, деформационно-прочностные и иные свойства получаемых композитов [2, 3].

В настоящее время полиимиды применяются в качестве матриц для создания армированных композитов на основе углеродных волокон, в качестве замены металлических деталей в аэрокосмической промышленности, в связи с их выдающейся термической и механической стойкостью, а также устойчивостью к действию ионизирующего излучения. Помимо этого, полиимиды широко применяются в таких областях, как микроэлектроника, газоразделение, в производстве топливных ячеек и в кабельной промышленности для получения электроизоляционных лаков и эмалей, обладающих высокой термостойкостью, эластичностью и хорошими диэлектрическими свойствами.

В рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы», в НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА были разработаны новые полиимидные материалы для различных областей применения.

## **Материалы и методы**

В качестве объектов исследования выступали исходные мономеры, полиимидные матрицы и полиимидные композиционные материалы.

Для получения композитов в качестве наполнителей с различным типом поверхности были выбраны наноструктурированные карбид кремния и карбид бора, а также углеродные нанотрубки.

Все полученные композиты охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, а также изучены параметры термической (в атмосфере аргона) и термоокислительной (на воздухе) деструкции. Для материалов, полученных в виде пленок исследованы физико-механические свойства (относительное удлинение в процентах при разрыве и прочность при растяжении).

## **Результаты**

В ходе проведения работ технологических исследований по получению полиимидных и композиционных материалов были разработаны методики получения исходных мономеров, полиимидных матриц и композиционных материалов, с добавлением различных наноструктурированных наполнителей, среди которых: карбид кремния, карбид бора и углеродные нанотрубки

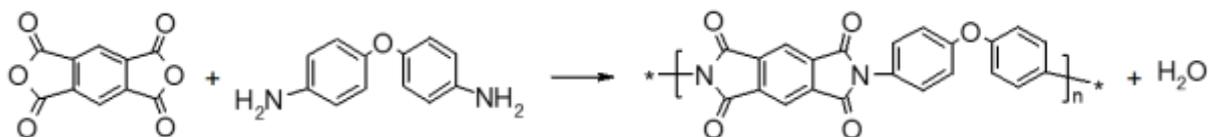
Все композиционные материалы были изготовлены как в виде порошков в одну стадию в высокотемпературном органическом растворителе, так и в виде пленок, создание которых заключается в получении прекурсора (полиамидокислоты) и последующей ступенчатой температурной имидизацию в вакууме.

### *Композиционные материалы*

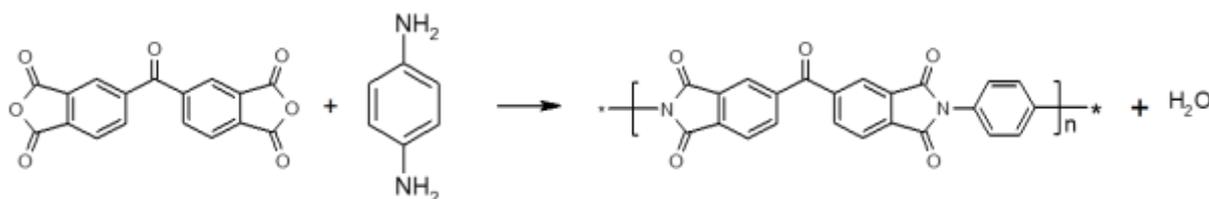
Были получены композиционные материалы на основе модифицированной неорганическими наполнителями полимерной матрицы.

В качестве исходных полимерных матриц были выбраны полиимидные матрицы с различной степенью жесткости их структуры.

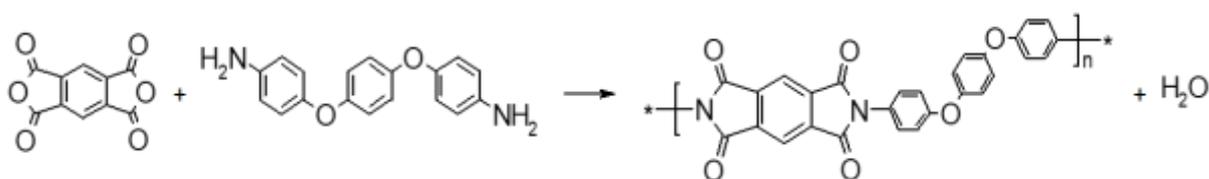
Матрица №1 – получена взаимодействием пиромеллитового диангида и 4,4'-оксианилина (ПМДА\ОДА)



Матрица №2 – получена взаимодействием диангида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и p-фенилендиамина (БФДА\ПФДА)



Матрица №3 – получена взаимодействием пиромеллитового диангида и 4-[4-(4-аминофенокси)фенокси]фениламин (ПМДА\АФФА)



С целью изучения влияния содержания неорганических наполнителей с различной степенью модификации их поверхности на свойства получаемых композиционных материалов были получены образцы исходных полимерных матриц и композитов, содержащих 0,05 масс.%, 0,10 масс.%, 0,25 масс.%, 0,50 масс.%, 1,0 масс.%, 2,0 масс.% наноразмерного карбида кремния с немодифицированной и модифицированной поверхностью, и композитов содержащих, 0,1 масс.%, 0,25 масс.%, 0,50 масс.%, 0,75 масс.%, 1,0 масс.%, 2,0 масс.% углеродных нанотрубок с немодифицированной и модифицированной поверхностью.

Изучено влияние различных количеств наноструктурированного карбида кремния и углеродных нанотрубок на вязкость промежуточного прекурсора (раствора полиамидокислоты), а также термостойкость и механические свойства, получаемых конечных композитов.

Показано, что для композиционных материалов на основе наноструктурированного карбида кремния и углеродных нанотрубок, оптимальным содержанием неорганического наполнителя является интервал для карбида кремния от 0,05 до 0,1 масс.%, для однослойных углеродных нанотрубок от 0,1 до 0,75 масс.% (рисунок 1).

Установлено, что влияние неорганических наполнителей на свойства, получаемых методом термической имидизации в высокотемпературном растворителе композиционных материалов, в значительной степени зависит от химической природы полиимидной матрицы. Влияние же неорганического наполнителя на свойства композиционного материала, полученного при ступенчатой высокотемпературной имидизации в вакуумной среде однотипно и практически не зависит от строения матрицы.

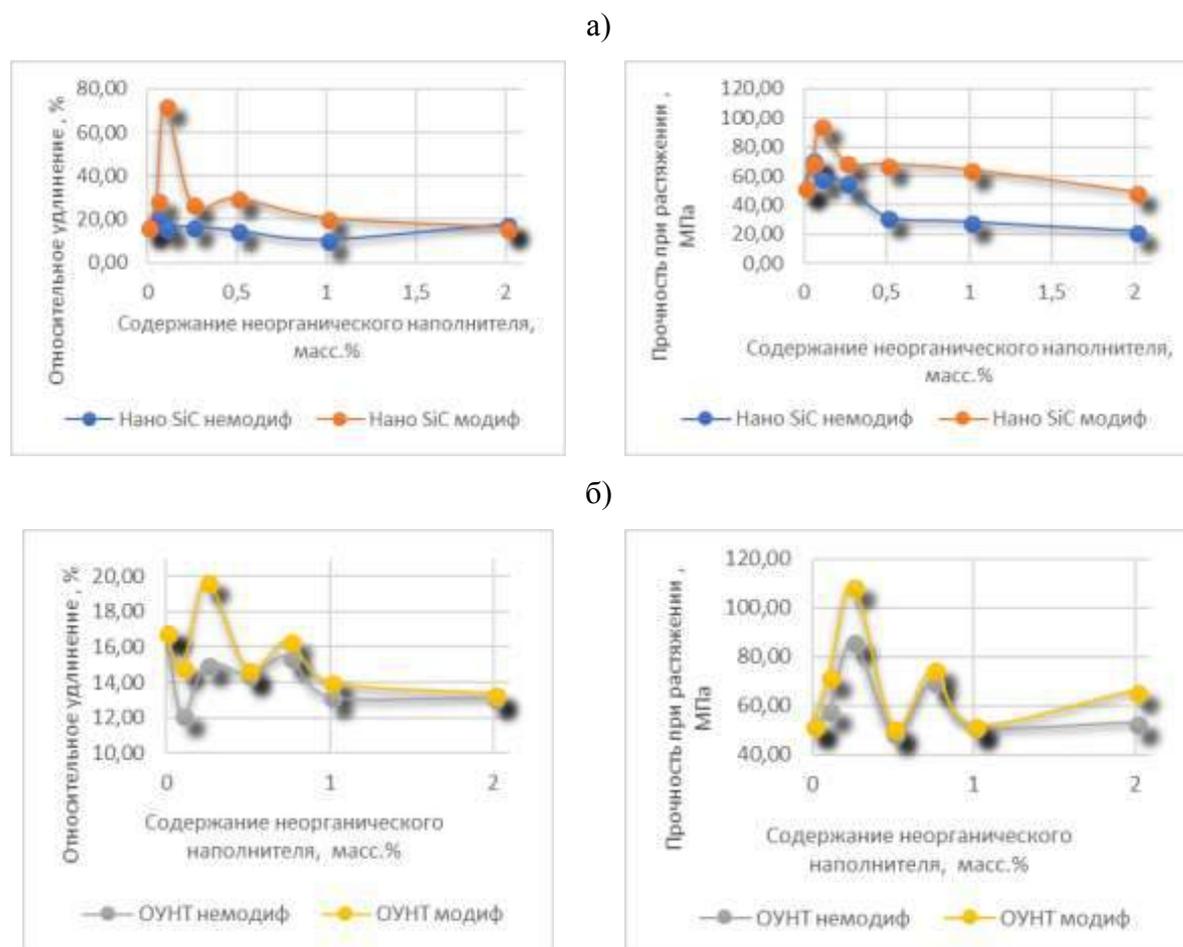


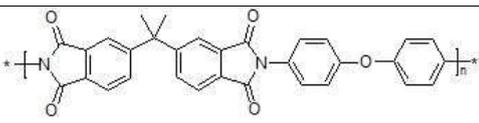
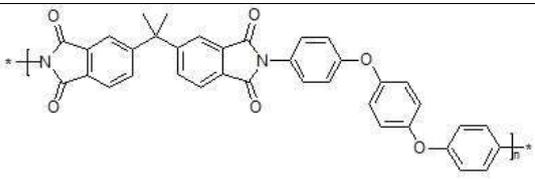
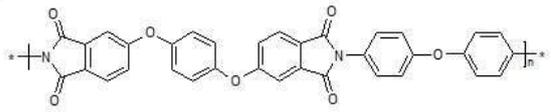
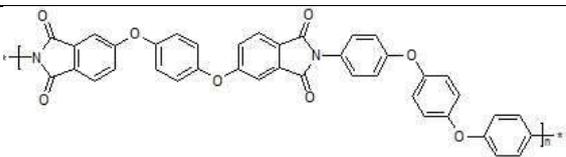
Рис. 1 – Зависимость физико-механических свойств композита на основе матрицы №1 от количества введенного наполнителя: наноструктурированный SiC – (а), углеродные нанотрубки – (б)

Для получения радиационно-защитных полиимидных материалов было предложено использование соединений бора в качестве наполнителя полиимидной матрицы. Сочетание полиимида с соединениями бора повышает огнестойкость композиционного материала, а также обеспечивает поглощение тепловых нейтронов. Применение наноразмерного наполнителя приводит к увеличению поверхности захвата нейтронов.

В качестве исходных мономеров использовались: 4,4'-изопропилиден дифталевый ангидрид (ИДФА), 4,4'-(п-фенилендиокси)бис[фталевый ангидрид] (ФБФА), 4,4'-оксиданилин (ОДА), 4-[4-(4-аминофенокси)фенокси]анилин (АФФА); содержание наполнителя составляло от 20 масс.% до 60 масс.%. Полученные результаты представлены в Таблице 1.

Таблица 1

Термостойкость и термоокислительная деструкция композиционных материалов на основе карбида бора

Образец	Аргон		Воздух		
	5%	10%	5%	10%	
	ИДФА/ОДА	528	538	484	518
	+20%B4C	522	532	453	489
	+40%B4C	515	541	422	468
	+60%B4C	497	525	427	489
	ИДФА/АФФА	526	532	522	533
	+20%B4C	516	528	438	465
	+40%B4C	509	536	408	456
	+60%B4C	486	528	385	450
	ФБФА/ОДА	560	579	549	571
	+20%B4C	559	574	502	528
	+40%B4C	537	566	488	527
	+60%B4C	552	598	465	520
	ФБФА/АФФА	532	555	506	547
	+20%B4C	492	555	491	540
	+40%B4C	537	568	436	488
	+60%B4C	561	597	433	485

Было установлено, что оптимальным составом является композиционный материал на основе 4,4'-изопропилиден дифталевого ангидрида и 4-[4-(4-аминофенокси)фенокси]фениламина.

Для получения проводящих композиционных материалов было предложено использование в качестве наполнителя углеродных нанотрубок легированных йодом. Легирование углеродных нанотрубок (УНТ) приводит к резкому усилению проводимости, вследствие изменения электронной структуры, вызванного переносом заряда.

Были исследованы полиимидные матрицы на основе диангидрида 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и *n*-фенилендиамина (БФДА/ПФДА), а также 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и 4,4'-оксидианилина (БФДА/ОДА). Содержание легированных УНТ варьировалось от 0,1 масс.% до 1 масс.% Полученные результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2

Электрофизические свойства образцов полимерных композитов

№	Матрица	Наполнитель	$\sigma$ , См/см	Тип проводимости
1	БФДА/ОДА	0,1% МУНТ(I <sub>2</sub> )	$2.97 \cdot 10^{-6}$	p
2		0,5% МУНТ(I <sub>2</sub> )	$1.77 \cdot 10^{-5}$	p
3		1% МУНТ(I <sub>2</sub> )	$1.04 \cdot 10^{-5}$	p
4	БФДА/ПФДА	0,25% ОУНТ(I <sub>2</sub> )	$9.34 \cdot 10^{-6}$	p
5		0,5% ОУНТ(I <sub>2</sub> )	$5.71 \cdot 10^{-7}$	p
6		1% ОУНТ(I <sub>2</sub> )	$8.43 \cdot 10^{-8}$	p

Было выявлено, что все образцы являются полупроводниками p-типа. Определено, что лучшей удельной электропроводностью обладают образцы БФДА/ОДА+0,5%МУНТ и БФДА/ОДА+1%МУНТ.

### Полиимидные материалы

Помимо композиционных материалов, в НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА были разработаны новые полиимидные материалы, обладающие повышенной протонной проводимостью, термостойкостью, и стойкостью к агрессивным средам для создания мембран топливных элементов.

Был исследован большой спектр полиимидных матриц на соответствие таким требованиями к разрабатываемым материалам для мембран, как протонная проводимость в воде, гидролитическая стабильность, устойчивость в температурном диапазоне от  $-50$  до  $+90^{\circ}\text{C}$ , окислительная стабильность.

Наилучшие результаты показали матрицы на основе диангирида нафталин 1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (НТДА/ОДА/БДСК) и диангирида 4,4'-бинафтил-1,1',8,8'-тетракарбоновой кислоты (БНТДА/ПФДА/БДСК). Структуры полученных полимеров представлены на рисунке 2.

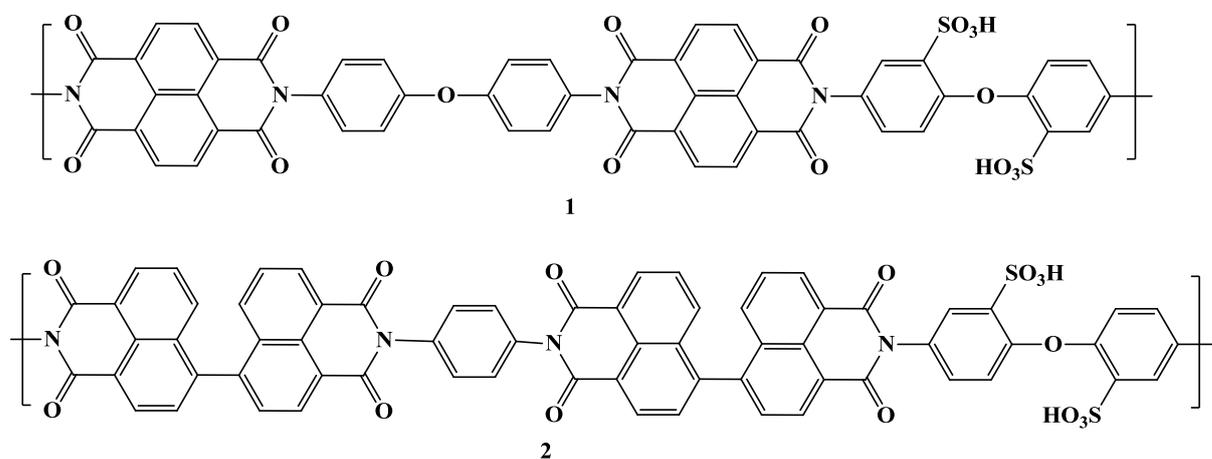


Рис. 2 – Структуры протонпроводящих полиимидных матриц:  
1 – НТДА/ОДА/БДСК; 2 – БНТДА/ПФДА/БДСК

Установлено, что данные полиимидные материалы можно использовать при создании мембран топливных элементов. Результаты исследований представлены в таблице 3.

Таблица 3

Физико-химические свойства полиимидных протонопроводящих материалов.

Показатели	НТДА/ОДА/БДСК	БНТДА/ПФДА/БДСК
Протонная проводимость $\sigma$ , мСм/см	6,05	5,19
Устойчивость в температурном диапазоне, °С	-135...+207	-135...+199
Гидролитическая стабильность, ч	200	200
Окислительная стабильность, ч	52	72

Также в НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА были разработаны полимерные сорбционные материалы на основе полиимидной матрицы с краун-эфиром.

Были изготовлены сорбенты с использованием различных мономеров (диангидридов ароматических кислот, среди которых – пиромеллитовый ангидрид (ПМДА), диангидрид 3,3', 4,4' – бензофенонтетракарбоновой кислоты (БФДА) и 3,3-бис-(3,4-дикарбоксифенил) фталида диангидрид (ФТФА) и краун-эфиров (диаминодибензо-21-краун-7 (ДАДБ21к7), диаминодибензо-18-краун-6 (ДАДБ18к6). Результаты сорбционной способности, полученных полиимидов представлены в таблице 4.

Таблица 4

Сорбционная емкость полиимидных материалов на основе краун-эфиров

Матрица	C(Co)*, ммоль/л	S(Co), %	C(Cs)*, ммоль/л	S(Cs), %
ФТФА/ ДАДБ21к7	0,835	16,5	0,801	19,9
ПМДА/ ДАДБ18к6	0,812	18,8	0,7171	28,29
ПМДА/ ДАДБ21к7	0,921	7,9	0,734	26,6
БФДА/ ДАДБ18к6	0,748	25,2	0,45115	54,89
БФДА/ ДАДБ21к7	0,71	29	0,452	54,8
ФТФА/ ДАДБ18к6	0,709	29,1	0,299	70,1

\* Исходная концентрация Co и Cs в растворе, 1 ммоль/л.

Было установлено, что полученные полиимиды обладают высокими значениями термостойкости, что позволит использовать полученные данные

для разработки технологии получения промышленных сорбентов, применяемых в высокотемпературных средах. Также образцы полимерных сорбентов показали возможность селективного извлечения ионов металлов на примере кобальта и цезия. При выполнении данной работы был изучен ряд факторов, влияющих на степень извлечения ионов металлов и определены оптимальные условия для достижения максимальной сорбционной емкости полученных полимерных сорбентов.

### **Заключение**

В результате проведенных работ в НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА были разработаны новые полиимидные материалы для различных областей применения, среди которых – полупроводниковые композиционные материалы и смолы для микроэлектроники, протонопроводящие материалы для создания мембран топливных элементов, радиационно-защитные материалы для создания быстровозводимых конструкций и защиты от радиационного излучения, а также функциональные сорбенты для селективного извлечения тяжелых металлов, в том числе радиоактивных изотопов.

### **Литература**

1. Zou H, Wu S, Shen J. Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 3893–3957.
2. Wang P.J., Lin C.H., Chang S.L., Shih S.J. Facile, efficient synthesis of a phosphinated hydroxyl diamine and properties of its high-performance poly(hydroxyimides) and polyimide–SiO<sub>2</sub> hybrids // Polym. Chem. 2012. V. 3. P. 2867–2874.
3. Agag T., Koga T., Takeichi T. Studies on thermal and mechanical properties of polyimide–Clay nanocomposites // Polymer. 2001. V. 42. P. 3399–3408.

УДК 678.74

**Исследование термических свойств суперконструкционных термопластов для применения в аддитивных технологиях**

Жанситов А.А.<sup>1</sup>, к.х.н.; Мусов И.В.<sup>1</sup>, к.т.н.; Слонов А.Л.<sup>1</sup>, к.т.н.;  
Байказиев А.Э.<sup>1</sup>; Шахмурзова К.Т.<sup>1</sup>; Хаширова С.Ю.<sup>1</sup>, д.х.н.

[azamat-z@mail.ru](mailto:azamat-z@mail.ru); [ismel@mail.ru](mailto:ismel@mail.ru); [azamatslonov@yandex.ru](mailto:azamatslonov@yandex.ru);

[a\\_baykaziev@mail.ru](mailto:a_baykaziev@mail.ru); [shahmurzova.kamila@yandex.ru](mailto:shahmurzova.kamila@yandex.ru); [new\\_kompozit@mail.ru](mailto:new_kompozit@mail.ru)

<sup>1</sup>*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»*

***Аннотация:***

Высокотемпературной поликонденсацией по реакции нуклеофильного замещения синтезированы полифениленсульфоны и полиэфирэфиркетоны с различной молекулярной массой. Исследована зависимость термических свойств от приведенной вязкости. Определены условия синтеза, позволяющие получать полифениленсульфоны и полиэфирэфиркетоны с комплексом свойств, необходимых для качественной 3D-печати.

***Ключевые слова:***

3D-печать, полифениленсульфон, полиэфирэфиркетон, термические свойства.

В последние годы большой интерес вызывают полимерные материалы, применимые в аддитивных технологиях. Среди таких материалов особое место занимают суперконструкционные (высокотемпературные) термопласты. По сравнению с другими термопластами данные полимерные материалы имеют превосходную краткосрочную и долгосрочную термическую стабильность, более высокую температуру плавления, стеклования и температуру непрерывного использования. Благодаря своим исключительным свойствам суперконструкционные полимеры высоко востребованы авиакосмической, электронной, машиностроительной, электротехнической промышленностью и медициной. В то же время расширение областей применения данных материалов в современных технологиях, к которым относится 3D-печать, зависит от ряда требований, предъявляемых к их эксплуатационным, термическим и технологическим характеристикам. Большинство процессов 3D-печати с участием высокотемпературных термопластов реализуются в условиях относительно высоких для полимерных материалов температур (выше 400°C), что требует детальных сведений об их термических превращениях и процессе деструкции.

В данной статье представлены результаты исследований термических свойств полученных в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова полиэфифиркетонов (ПЭЭК) полифениленсульфонов (ПФСу) для применения в 3D-печати.

### **Экспериментальная часть**

*Термогравиметрический анализ* синтезированных полимеров проводили согласно ГОСТ 29127-91 на приборе TGA 4000 фирмы «PerkinElmer» на воздухе и в атмосфере азота. Скорость подъема температуры составляла 5°C/мин. Исследования проводились в диапазоне от 30 до 750°C.

***Анализ методом дифференциальной сканирующей калориметрии***

проводился согласно ГОСТ Р 55135-2012 на приборе DSC 4000 фирмы PerkinElmer в воздушной среде. Скорость сканирования составляла 5°С/мин. За результат анализа принимали значения, полученные при втором нагревании образца.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на капиллярном вискозиметре ИИРТ-5 при температуре 350°С и нагрузке 5 кг.

Степень кристалличности полиэфирэфиркетонов вычисляли по формуле:  $\chi_{cr} = \frac{\Delta H}{H_{100\%}} \cdot 100\%$ , где  $\Delta H$  – энтальпия плавления исследуемого образца,  $H_{100\%}$  – энтальпия плавления ПЭЭК в абсолютно кристаллическом состоянии (130 Дж/г).

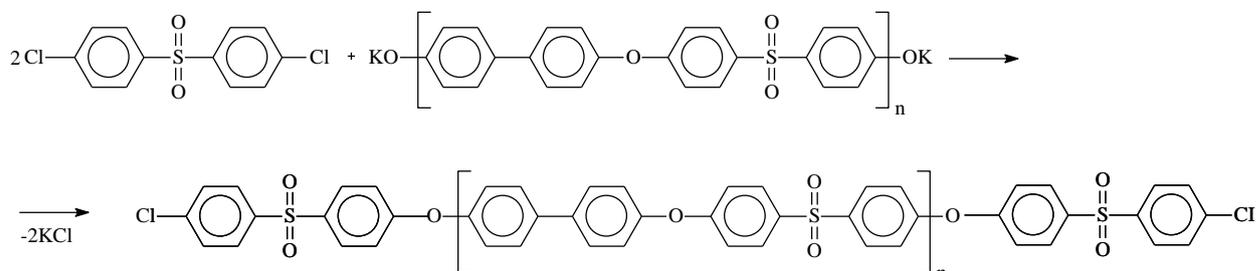
Синтез полиэфиркетонов и полиэфирсульфонов проводили по методикам, описанным в работах [1, 2].

**Обсуждение результатов**

Одним из важнейших параметров, предопределяющих возможность применения полимерных материалов в 3D-печати методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити (ПНРПН, (англ. Fused Deposition Modeling (FDM))), является показатель текучести расплава полимера (ПТР), который напрямую зависит от ММ – молекулярной массы. С ростом ММ возрастает вязкость расплава полимера, а чем выше вязкость, тем ниже скорость потока экструдированного материала из сопла. В результате этого необходимое количество материала не поступает при укладке 3D-изделия из фильеры, растры получаются более тонкими и не имеют сцепления между собой, что приводит к дефектам во время печати. Таким образом, для качественной печати методом ПНРПН необходимы строго определенные значения ПТР, а, следовательно, и ММ. Как известно, от молекулярной массы зависят и термические свойства полимера (термостойкость, теплостойкость, температура плавления и стеклования).

С целью определения оптимальных значений ММ, позволяющих

сохранить эксплуатационные и технологические свойства полифениленсульфона, мы варьировали количество избытка ДХДФС при проведении синтеза в одинаковом температурно-временном режиме (165°C, 3 часа):



В ходе проведенных работ по регулированию ММ были получены полимеры со значениями приведенной вязкости от 0,21 до 0,54 дл/г (табл. 1).

Таблица 1

Реологические свойства синтезированных полифениленсульфонов

Образец	$\eta_{\text{прив}}$ , дл/г	$[\eta]$ , дл/г	$M_w$	ПТР, г/(10 мин)
ПФСу-1	0,21	0,20	18500	–
ПФСу-2	0,25	0,24	23500	–
ПФСу-3	0,30	0,29	28000	142
ПФСу-4	0,43	0,39	44000	20
ПФСу-5	0,48	0,44	51000	13
ПФСу-6	0,54	0,49	60000	11

Молекулярная масса полученных полимеров была рассчитана по уравнению Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta] = k \cdot M^\alpha.$$

Значения  $k = 8,7 \cdot 10^{-3}$  и  $\alpha = 0,76$  определены по данным гель-проникающей хроматографии.

Исследование термических свойств методом ТГА показало, что термостойкость синтезированных полимеров практически не изменяется с повышением молекулярной массы (табл. 2). Так, температура начала

деструкции образца ПФСу-6 с вязкостью 0,54 дл/г, определяемая по потере 2% массы, повышается всего на 6°С по сравнению с ПФСу-1, приведенная вязкость которого составляет 0,21 дл/г.

Таблица 2

Термические свойства полифениленсульфонов

Образец	T <sub>ст</sub> , °С	T <sub>2%</sub> , °С	T <sub>5%</sub> , °С	T <sub>10%</sub> , °С
ПФС-1	187	484	512	531
ПФС-2	195	485	514	535
ПФС-3	203	485	511	533
ПФС-4	215	488	515	536
ПФС-5	218	493	518	539
ПФС-6	222	490	518	542

Деструкция в инертной атмосфере полифениленсульфона изучена на примере образца ПФСу-6. Исследования показали, что деструкция в атмосфере азота протекает одностадийно, в то время как на воздухе протекает в две стадии. Первая ступень на кривой ТГА (рисунок 1) на воздухе аналогична таковой в атмосфере азота и характеризуется такой же потерей массы. Первая ступень обусловлена реакциями разрыва цепи и потерей летучих компонентов, вторая – окислением и коксообразованием. Перегиб на кривых ТГА на воздухе объясняется исчерпанием структурных фрагментов полифениленсульфона, наиболее подверженных термоокислению. При температурах выше 570°С наблюдается вторая стадия разложения, которая протекает с меньшими скоростями и заканчивается в интервале 640–740°С, приводя к полному разложению полимера без образования коксового остатка.

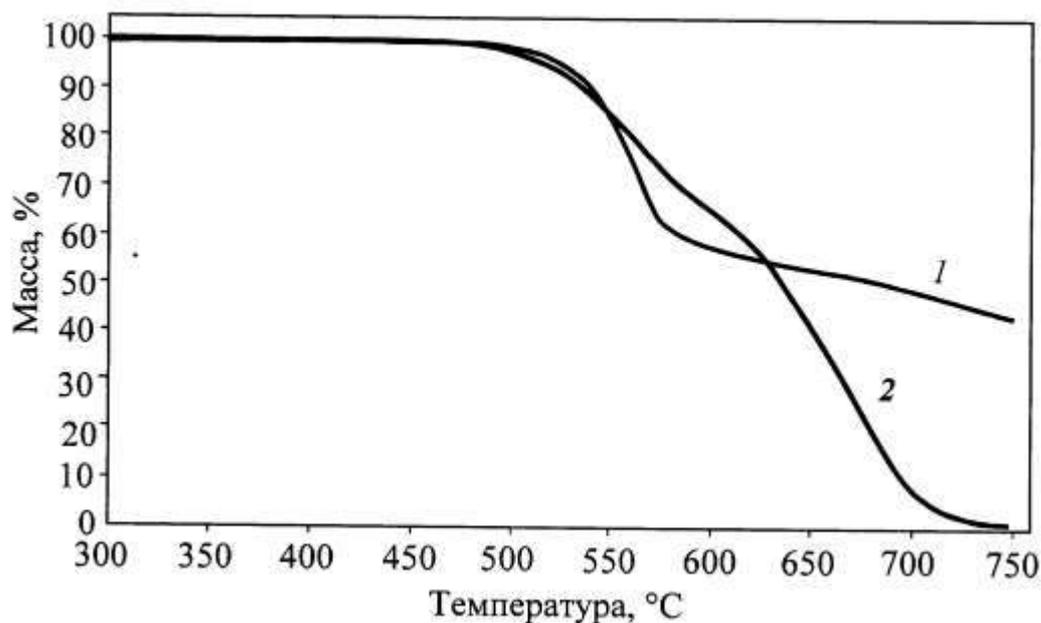


Рис 1 – Кривые ТГА образца ПФСу-6: 1– в атмосфере азота; 2 – на воздухе

В результате исследования синтезированных ПФСу методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) установлено, что с повышением приведенной вязкости в интервале от 0,2 до 0,4 дл/г температура стеклования  $T_{ст}$  резко повышается (рис. 2, табл. 2) и при дальнейшем увеличении вязкости выходит на предельные величины.

В ходе исследования физико-механических свойств [3, 4], а также апробации синтезированных полифениленсульфонов в 3D-печати методом FDM, установлено, что ПФСу с приведенной вязкостью 0,4-0,5 дл/г обладает высокой стабильностью свойств и необходимыми технологическими характеристиками для 3D-печати. Это подтверждается изготовлением бездефектных крупногабаритных функциональных 3D-изделий с высокой точностью геометрических размеров при непрерывной печати филаментом из полученного материала в течение 45 часов и более.

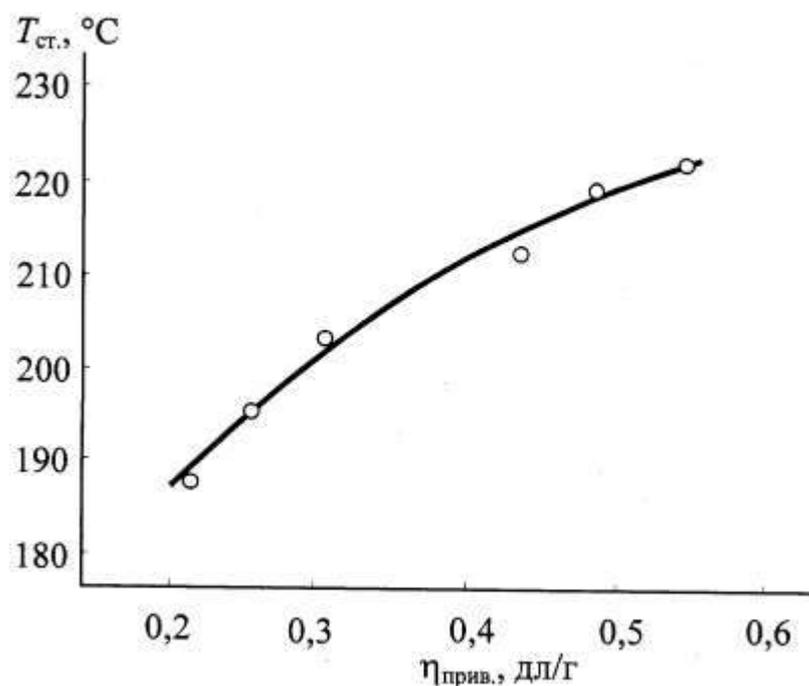


Рис. 2– Зависимость температуры стеклования  $T_{\text{ст.}}$  от приведенной вязкости ПФСυ

В отличие от аморфных полиэфирсульфонов, используемых в 3D-печати методом FDM, основным методом, используемым для изготовления 3D-изделий из полукристаллического полиэфирэфиркетона, является селективное (выборочное) лазерное спекание (англ. Selective Laser Sintering (SLS)). Технология SLS основана на последовательном спекании слоев порошкового материала с помощью лазеров высокой мощности. Лазерное излучение попадет на порошок, при этом пропекание происходит на толщину двух или трех слоев, так как лазер должен не только расплавить порошок, но и осуществить спекание с предыдущим слоем.

Недостатком технологии SLS является отсутствие давления, что приводит к формированию пористой структуры, вследствие чего изделие по механическим свойствам уступает литьевым образцам. Решением этой проблемы является использование полимеров с оптимальной вязкостью расплава.

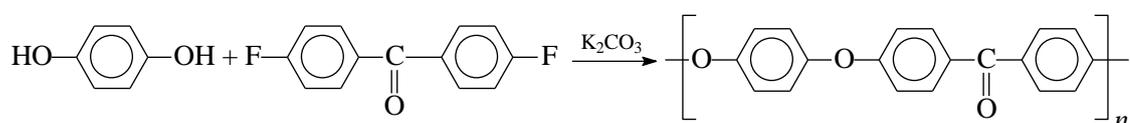
Помимо этого для обеспечения качественного спекания слоев необходимо, чтобы полимер имел более отдаленные друг от друга

температурные фазовые переходы (плавления и кристаллизации). Область между температурой начала плавления и температурой начала кристаллизации является термодинамически стабильной и благоприятной для спекания, так как материал в этом интервале температур еще не успевает закристаллизоваться [5]. Быстрая кристаллизация из расплава может привести к плохой адгезии спекаемых слоев. Поэтому в слое порошка для подавления процесса кристаллизации необходимо поддержание высокой температуры.

Также имеется ряд требований к размерам, форме и сыпучести порошков для обеспечения качественной печати методом SLS [6–8].

Из сказанного выше следует, что необходимы систематические исследования, направленные на оптимизацию методики получения полимерных порошков, обладающих комплексом необходимых свойств, обеспечивающих качественную 3D-печать изделий технологией SLS.

С целью выявления условий синтеза, позволяющих совершенствовать свойства ПЭЭК, для использования в 3D-печати проведены синтезы реакцией нуклеофильного замещения 4,4'-дифторбензофенона гидрохиноном при молярном отношении от 1:1 до 1.04:1 в присутствии безводного карбоната калия в дифенилсульфоне по следующей схеме:



Следует отметить, что при эквимольном соотношении мономеров после 5 ч синтеза возрастание приведенной вязкости не прекращается, а в случае применения избытка приведенная вязкость достигает определенного значения, после которого дальнейший ее рост практически прекращается.

В связи с тем, что ПЭЭК растворяется только в протонирующих растворителях (например, в концентрированной серной кислоте) или при температуре, близкой к его температуре плавления, измерение точных

значений приведенной и характеристической вязкости весьма затруднительно. При этом достаточно удобным и точным методом, позволяющим фиксировать изменение молекулярной массы ПЭЭК по температуре стеклования, является метод ДСК.

Как известно [9], с увеличением молекулярной массы полимера температура стеклования повышается сначала очень быстро, потом медленнее и затем достигает постоянного значения. Результаты исследования синтезированных ПЭЭК методом ДСК показывают, что с увеличением избытка ДФБФ и, как следствие, со снижением молекулярной массы полимеров закономерно снижается температура стеклования (рис. 3).

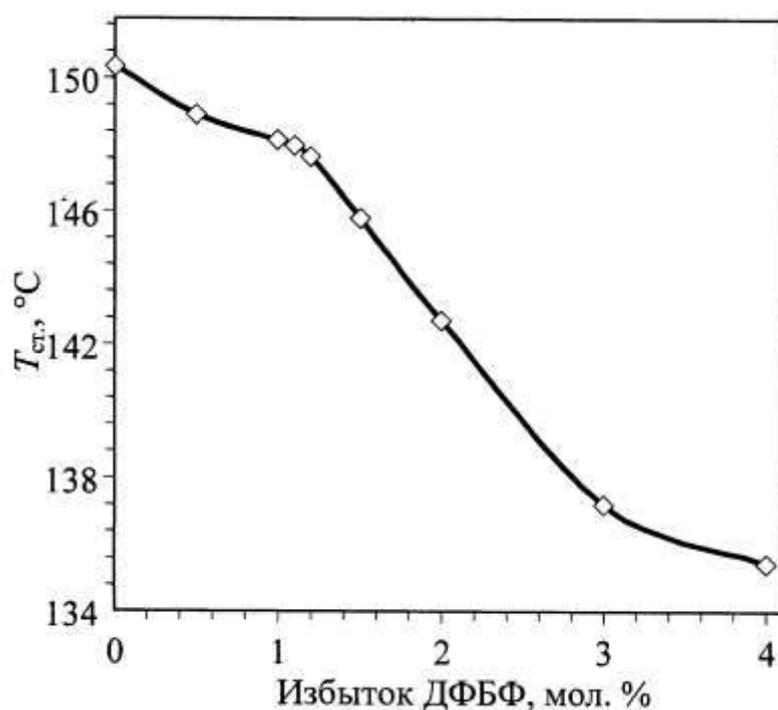


Рис. 3 – Влияние избытка ДФБФ на температуру стеклования ПЭЭК

Результаты анализа методом дифференциальной сканирующей калориметрии (табл. 3, рис. 4) демонстрируют, что с увеличением концентрации избытка ДФБФ и, как следствие, со снижением молекулярной массы полимеров закономерно снижается температура стеклования. Вместе с

тем наблюдается увеличение температуры плавления и кристаллизации ПЭЭК, что связано с большей подвижностью коротких цепей макромолекул – это облегчает их переориентацию при кристаллизации с образованием более совершенных кристаллических структур, обеспечивающих повышение температуры плавления. При этом заметно повышается и степень кристалличности синтезированных полимеров.

Таблица 3

Термические свойства ПЭЭК

Образец	Избыток ДФБФ, %	$T_{ст}$ , °C	$T_{кр}$ , °C	$T_{пл}$ , °C	$\chi_{кр}$ , %
ПЭЭК (Vitrex)	-	145,50	297,20	340,80	24,40
ПЭЭК-1	0	150,35	285,87	334,23	19,79
ПЭЭК-2	0,5	148,94	290,66	335,96	27,31
ПЭЭК-3	1,0	148,42	294,60	338,55	30,65
ПЭЭК-4	1,1	147,81	297,50	339,96	31,49
ПЭЭК-5	1,2	147,74	301,47	341,33	32,43
ПЭЭК-6	1,5	145,80	309,84	342,30	36,45
ПЭЭК-7	2,0	142,74	315,18	344,46	42,75
ПЭЭК-8	3,0	137,20	321,70	347,50	53,40
ПЭЭК-9	4,0	135,40	326,00	348,40	57,00

Обозначения:  $T_{ст}$ ,  $T_{кр}$ ,  $T_{пл}$  – температура стеклования, кристаллизации и плавления соответственно;  $\chi_{кр}$  – степень кристалличности.

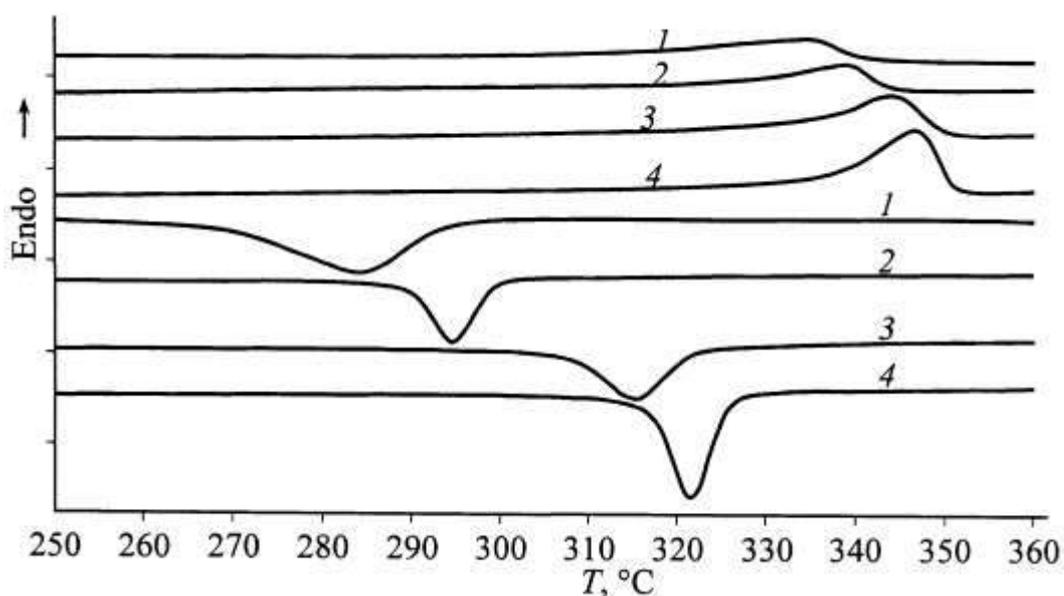


Рис. 4 – Кривые ДСК: 1 – ПЭЭК-1; 2 – ПЭЭК-3; 3 – ПЭЭК-7; 4 – ПЭЭК-8

Стоит отметить, что с уменьшением значения приведенной вязкости синтезированных ПЭЭК температура плавления и кристаллизации увеличиваются не пропорционально относительно друг друга (табл. 3). Так, если температура плавления образца ПЭЭК-9 увеличилась на  $14^{\circ}\text{C}$  по сравнению с образцом ПЭЭК-1, то разница в значениях их температуры кристаллизации составила  $40^{\circ}\text{C}$ . Таким образом, наблюдается снижение температурного интервала между плавлением и кристаллизацией (рис. 4, 5) с понижением молекулярной массы ПЭЭК.

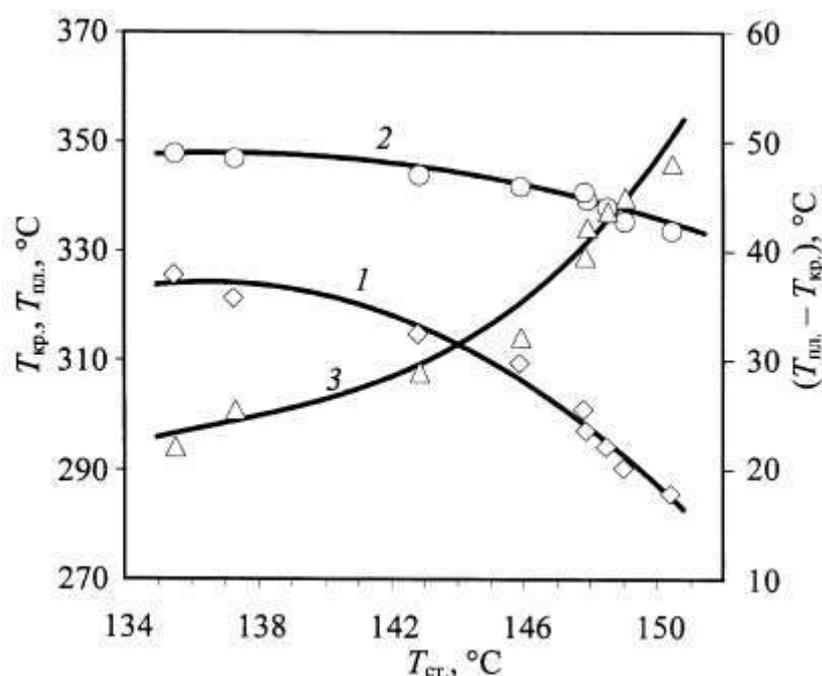


Рис. 5 – Зависимость температуры кристаллизации  $T_{кр}$ , плавления  $T_{пл}$  и разности между ними  $T_{пл}-T_{кр}$  от  $T_{ст}$  – температуры стеклования ПЭЭК

При этом, как сказано выше, для обеспечения качественного спекания слоев в технологии 3D-печати методом SLS необходимо, чтобы полимер имел более отдаленные друг от друга температурные фазовые переходы (плавления и кристаллизации).

Термогравиметрический анализ синтезированных ПЭЭК показал их высокую термостойкость, которая обеспечивается устойчивостью фениленовых циклов. Температура начала разложения для всех

синтезированных образцов независимо от их молекулярной массы выше 500°C (табл. 4). При этом отсутствие потери массы образцов до температур деструкции полимерной цепи (500°C) говорит об отсутствии примесей и соответственно о достаточно высокой чистоте синтезируемых порошков ПЭЭК.

Таблица 4

Результаты термогравиметрического анализа ПЭЭК

Образец	$T_{2\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$
ПЭЭК (Victrex)	510	522	534
ПЭЭК-1	516	530	541
ПЭЭК-2	518	530	542
ПЭЭК-3	513	540	552
ПЭЭК-4	514	542	554
ПЭЭК-5	517	541	551
ПЭЭК-6	519	537	548
ПЭЭК-7	516	535	546
ПЭЭК-8	517	542	551
ПЭЭК-9	509	538	551

Учитывая влияние соотношения компонентов на свойства полиэфирэфиркетона, можно сделать вывод о том, что полимеры, полученные при синтезе с использованием избытка ДФБФ в 1-1,1%, обладают оптимальным значением молекулярной массы, обеспечивающим сочетание необходимой текучести расплава и широкого температурного интервала между плавлением и кристаллизацией, и могут эффективно применяться в аддитивных технологиях с получением 3D-изделий с повышенными показателями механических свойств.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда перспективных исследований, Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках соглашения №14.577.21.0240. Идентификатор проекта RFMEFI57717X0240.*

## Литература

1. Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А., Курданова Ж.И., Байказиев А.Э., Гучинов В.А., Хаширова С.Ю. Исследование влияния молекулярной массы на физико-химические свойства полифениленсульфонов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2016. – Т.6. – №3. – С. 64–66.
2. Zhansitov A.A., Slonov A.L., Shetov R.A., Baikaziev A.E., Shakhmurzova K.T., Kurdanova Zh.I., Khashirova S.Yu. Synthesis and properties of polyetheretherketones for 3d printing // Fiber chemistry. – 2018. – V. 49. – № 6. – P. 414–419.
3. Курданова Ж.И. Синтез и свойства полифениленсульфона и его сополимеров для применения в аддитивных технологиях. Дисс. канд. хим. наук: 02.00.06 / Курданова Жанна Иналовна. – Нальчик, 2017. – 126 с.
4. A.A. Zhansitov, S.Yu. Khashirova, A.L. Slonov, Zh.I. Kurdanova, A.S. Shabaev, A.A. Khashirov A.K. Mikitaev. Development of technology of polysulfone production for 3D printing. //High Performance Polymers. – 2017. – Vol. 29. – No.6. – P. 724–729.
5. Schmid M., Amado A., Wegener K. Polymer powders for selective laser sintering (SLS) // AIP Conference Proceedings. – 2015. – V.1664. – No.160009. – P. 1–5.
6. Berretta S., Ghita O., Evans K.E. Morphology of polymeric powders in Laser Sintering (LS): From Polyamide to new PEEK powders // Europ. Polymer J. – 2014. – V59. – P.218–229.
7. Патент EP 2 115 043 B1. – PAEK powder, particularly for use in a method for the production of a three-dimensional object in layers, and method for the production thereof. – 2017.
8. Goodridge R.D., Tuck C.J., Hague R.J.M. Laser sintering of polyamides and other polymers // Progr. Progress in Materials Science. – 2012. – V. 57. – No. 2. – P. 229–267.
9. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. – М.: Химия, 1978. – 544 с.

УДК 678.072

## **Расплавное полиимидное связующее марки ВС-51 для термостойких ПКМ**

Жаринов М.А.<sup>1</sup>; Шимкин А.А.<sup>1</sup>, к.х.н.; Ахмадиева К.Р.<sup>1</sup>;  
Зеленина И.В.<sup>1</sup>; Валуева М.И.<sup>1</sup>, к.т.н.

[krosingover@yandex.ru](mailto:krosingover@yandex.ru)

*<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### ***Аннотация:***

В работе рассмотрено расплавное полиимидное связующее полимеризационного типа марки ВС-51. Приведены особенности синтеза и условий отверждения полимерной матрицы. Методами термоанализа исследованы свойства отвержденных образцов связующего. Приведены физические свойства образцов углепластиков и отвержденной полимерной матрицы связующего ВС-51 в сравнении с зарубежными и отечественными аналогами.

### ***Ключевые слова:***

полиимидные связующие полимеризационного типа, термостойкие углепластики, расплавные связующие, полимерная матрица.

## Введение

Развитие авиации и космонавтики, начавшееся в середине прошлого века привело к созданию и внедрению большого числа композиционных материалов, обладающих высокими прочностными и эксплуатационными свойствами [1]. При этом, поиск решений для улучшения характеристик ПКМ не прекращается и на сегодняшний день. Одной из актуальных проблем является увеличение рабочей температуры материала при сохранении уровня прочностных показателей.

Одним из способов разрешения данной проблемы является применение полимерных связующих на основе полиимидов – класса высокотермостойких полимеров гетероциклического строения, отличающихся высокими физико-механическими показателями, радиационной и химстойкостью, хорошей термостабильностью в интервале температур от минус 60 до 350°C. Также к преимуществам полиимидных материалов можно отнести достаточную распространенность сырья для их получения, что обуславливает относительно невысокую конечную стоимость материалов на их основе.

По природе химических реакций, проходящих в процессе отверждения полиимидных связующих, их подразделяют на 2 типа [2]:

1. Полиимидные связующее поликонденсационного типа
2. Полиимидные связующие полимеризационного типа (так называемые PMR-составы).

Применение полиимидных связующих по первому пункту сильно ограничено из-за поликонденсационного характера реакции образования имидного цикла, проходящего с выделением значительного количества летучих веществ. Необходимо отметить, что полимерная матрица в данном случае представляет собой полиимид линейного строения.

Полиимидные связующие полимеризационного типа имеют в своем составе ненасыщенные реакционноспособные группы, которые в процессе формования композита при высокотемпературной обработке

полимеризуются с образованием сетчатой полимерной матрицы. Безусловным преимуществом полиимидных связующих полимеризационного типа перед полиимидными связующими поликонденсационного типа является низкая пористость отвержденных изделий, высокие прочностные свойства, хорошее сохранение физико-механических показателей после длительного воздействия повышенных температур [2]. Полиимидные связующие полимеризационного типа получили широкое применение в зарубежной промышленности в качестве полимерной матрицы термостойких высокопрочных ПКМ.

С момента появления полиимидных связующих полимеризационного типа в 70-х годах прошлого века стало очевидно, что физико-химические, термомеханические, прочностные, технологические и эксплуатационные свойства полимерных композиционных материалов на их основе значительно превосходят свойства пластиков с поликонденсационной полиимидной матрицей. Исследование в области создания и совершенствования составов и марок полиимидных связующих полимеризационного типа, проводящиеся зарубежом по настоящее время позволили внедрить ПКМ на основе PMR-составов в большое количество изделий высокотехнологичных отраслей промышленности – антенные обтекатели самолетов, панели двигателей, обтекатели гондол газотурбинных двигателей, многослойные обшивки, сопла двигателей реактивных истребителей и др. [3, 4].

Основной задачей в области создания новых полиимидных связующих полимеризационного типа является повышение технологичности, увеличение физико-механических показателей ПКМ на их основе, а также поиск возможностей для применения современных технологий получения препрегов [5–7]. Одним из перспективных способов решений данных задач является разработка расплавных (безрастворных) полиимидных связующих.

## **Материалы и методы**

Объектами исследований являются разработанное во ФГУП «ВИАМ» расплавленное полиимидное связующее полимеризационного типа марки ВС-51 (ТУ 1-595-12-1682-2017) и углепластик на его основе.

Проведены исследования отвержденной полимерной матрицы полиимидного связующего ВС-51. Плотность отвержденной полимерной матрицы связующего ВС-51 и углепластиков на его основе определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139-69.

Температуру стеклования и температуру начала интенсивной термоокислительной деструкции отвержденной полимерной матрицы связующего ВС-51 определяли методом ТМА по ГОСТ Р 56723-2015 и ТГА по ГОСТ Р 56721-2015 соответственно.

Для изготовления углепластика использовали углеродную ткань ВТкУ-2.200 (ТУ 1-595-11-1615-2016) и связующее ВС-51 в виде расплава. Препрег ВС-51/ ВТкУ-2.200 для углепластика получали дублированием армирующего наполнителя с полимерным связующим при температуре 70–80°C. Углепластик формовали методом прямого прессования до конечной температуры 300°C с последующей дополнительной термообработкой.

Температуру стеклования углепластика определяли методом ДМА по ГОСТ Р 56753-2015.

## **Результаты и их обсуждение**

Химическое строение мономеров, используемых для синтеза полиимидов оказывает сильное влияние на свойства получаемого полимера. Использование ароматических диангидридов и диаминов, содержащих в своем составе различные «шарнирные», карбовые или функциональные группы позволяет получать материалы с заданными эксплуатационными свойствами [8].

При выборе компонентов для изготовления различных составов термостойких органических связующих учитывался передовой опыт

лидирующих в области разработок полиимидных связующих полимеризационного типа зарубежных организаций [3, 9–11]. Так, установлено, что наиболее применяемыми в промышленности на сегодняшний день являются полиимидные связующие полимеризационного типа в виде 40–70% раствора смеси имидообразующих компонентов, состоящей из диалкоксиэфира тетракарбоновой ароматической кислоты, моноалкокси эфира 5-норборнен-эндо-2,3-дикарбоновой кислоты и ароматического диамина в среде низкокипящего растворителя.

Данные связующие получают методом смешения раствора ароматического диамина с раствором смеси кислых эфиров карбоновых кислот, предварительно полученных путем взаимодействия низшего алифатического спирта со смесью диангирида тетракарбоновой кислоты и эндикового ангидрида. Компоненты полиимидного связующего, полученного данным способом в процессе хранения начинают реагировать между собой, что приводит к образованию нерастворимых продуктов реакций амидизации и имидизации выделяющихся в отдельную фазу; прохождению данных реакций способствует низкая концентрация связующего верхний предел которой составляет 70%.

Расплавная форма связующего подразумевает отсутствие растворителя в составе связующего [12–14], что обуславливает выбор ангидридов, способных к взаимодействию с этиловым спиртом в эквимольных количествах. Таким образом для синтеза расплавного полиимидного связующего полимеризационного типа были выбраны диангидрид бензофенонтetraкарбоновой кислоты, диаминодифенилметан, эндиковый ангидрид, спирт этиловый абсолютный. Схема химических реакций, протекающих в процессе изготовления полиимидного связующего полимеризационного типа и его дальнейшего отверждения приведена на рисунке 1.

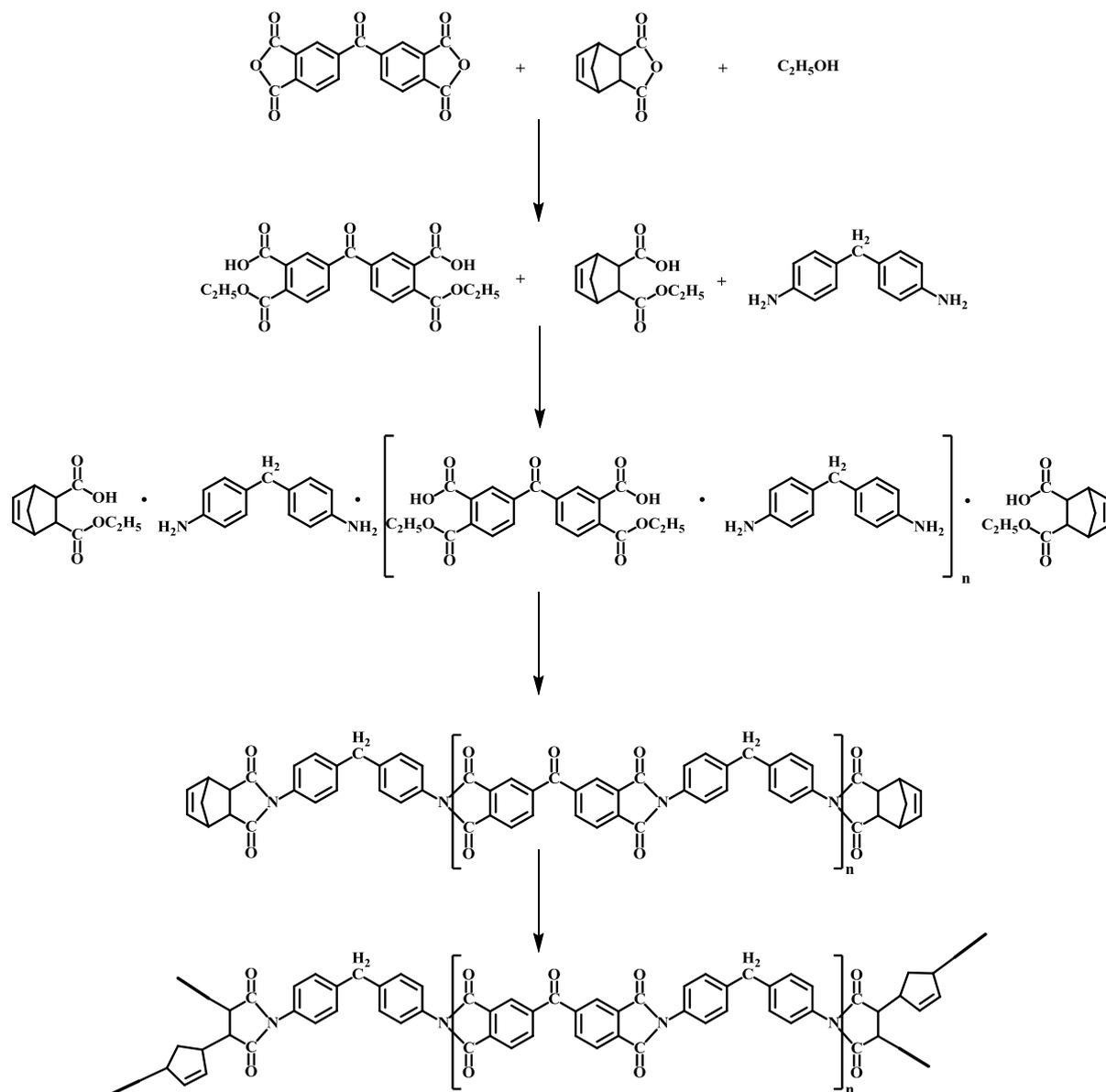


Рис. 1 – Схема химических реакций, протекающих при синтезе и отверждении полиимидного связующего ВС-51

Таким образом, благодаря реализации расплавной формы связующего марки ВС-51 и отсутствия в составе растворителя, содержание сухого вещества в имидообразующей смеси компонентов находится в диапазоне 98–100%. Благодаря этому общее количество летучих веществ, выделяемых в процессе переработки, снижено до 20% масс., что в среднем на 20–30% масс. меньше по сравнению с полиимидным связующим марки PMR-15 и его аналогами, объем летучих веществ в которых находится на уровне 40–50%. Помимо этого, использование в качестве исходного компонента этилового спирта (взамен метилового в зарубежных аналогах) позволяет существенно

снизить токсичность полиимидного связующего ВС-51. Также необходимо отметить, что вследствие повышенной концентрации расплавленного связующего отсутствует выделение в отдельную фазу малорастворимых продуктов взаимодействия исходных компонентов. В связи с этим срок хранения полиимидного связующего полимеризационного типа при температуре  $-10^{\circ}\text{C}$  увеличивается по меньшей мере до 6 месяцев.

Для первоначальной оценки свойств разработанного полиимидного связующего полимеризационного типа были получены отвержденные образцы полимерной матрицы. Отверждение полиимидного связующего ВС-51 является двухстадийным процессом (Рисунок 1):

1. На первой стадии происходит образование линейных олигоимидов (поликонденсационный процесс с выделением низкомолекулярных веществ). Форполимер, полученный на данной стадии, представляет собой пористый хрупкий имидопласт.

2. Высокотемпературная полимеризация линейных олигоимидов по ненасыщенным концевым группам с образованием сетчатого полиимида.

Первую стадию отверждения осуществляли ступенчатой термообработкой в вакуум-сушильном шкафу в диапазоне температур  $80\text{--}200^{\circ}\text{C}$ . Для проведения второй стадии полученный вспененный олигоимид был измельчен в порошок и отвержден в закрытой пресс-форме под давлением с конечной температурой формования  $320^{\circ}\text{C}$ .

Проведена оценка теплостойкости отвержденного таким образом связующего ВС-51 методом ТМА. Температура стеклования составила  $363^{\circ}\text{C}$ .

Проведены исследования термоокислительной устойчивости отвержденной матрицы полиимидного связующего ВС-51 методом ТГА. Температура начала интенсивной термоокислительной деструкции составляет  $514^{\circ}\text{C}$ , потеря массы при  $500^{\circ}\text{C}$  – 3,0%. Термостойкость связующего находится на уровне известных аналогов.

Для оценки возможности применения полиимидного связующего полимеризационного типа для создания конструкционных полимерных композиционных материалов были изготовлены и исследованы образцы углепластика на основе равнопрочной углеродной ткани ВТкУ-2.200. Образцы углепластика характеризуются следующими значениями физических показателей: плотность 1,575–1,592 г/см<sup>3</sup>; содержание связующего 36–39 %, пористость 0,4–0,6 %.

Проведена оценка теплостойкости полученных образцов углепластика методом ДМА. Были исследованы образцы углепластиков в сухом состоянии и после влагонасыщения в течение 48 часов в кипящей воде. Результаты исследований представлены на рисунке 2. Температура стеклования, определенная по экстраполированному началу падения модуля упругости, составила 377°С для сухого образца и 369°С для влагонасыщенного. Эти значения позволяют сделать вывод о незначительном уменьшении значения температуры стеклования углепластиков ВС-51/ВТкУ-2.200 во влагонасыщенном состоянии.

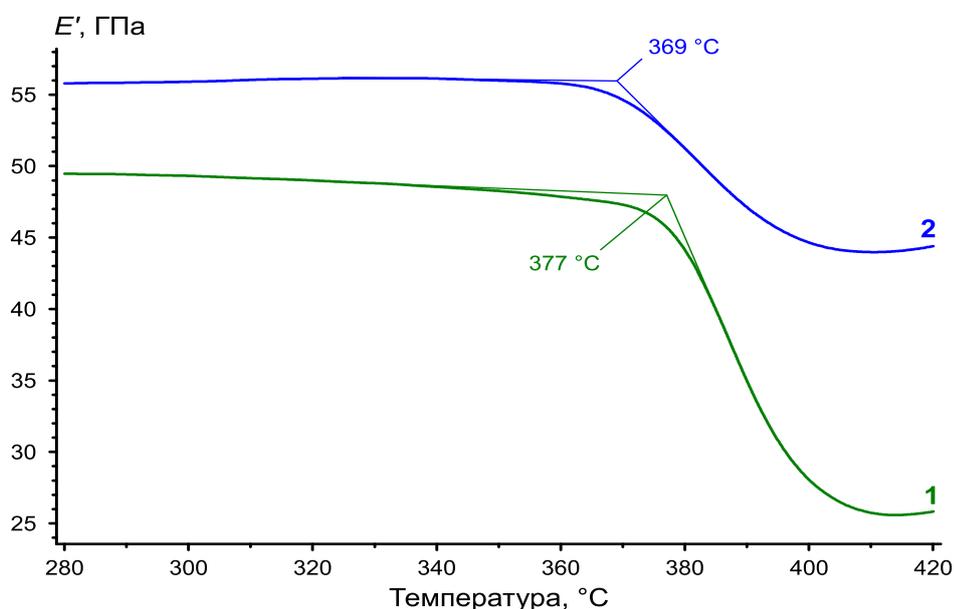


Рис. 2 – Температура стеклования углепластика на основе связующего ВС-51, определенная методом ДМА (1 – сухой образец углепластика; 2 – образец после 48 часов в кипящей воде)

Исследования отвержденной матрицы полиимидного связующего марки ВС-51 и углепластиков на его основе показали, что термостойкость и теплостойкость разработанного состава находятся на высоком уровне и соответствует требованиям, предъявляемым к полимерам данного класса. Сравнение основных показателей связующих марок ВС-51, PMR-15 и СП-97С представлено в таблице 1.

Таблица 1

Сравнение основных показателей полиимидных связующих [15]

Наименование показателя	ВС-51	PMR-15	СП-97С
Тип связующего	расплавное	растворное	
Концентрация связующего, %	98-100	50-55	60-65
Срок хранения связующего при температуре 25°C	не менее 3 месяцев	не более 3 недель	до 3 месяцев
Конечная температура отверждения, °С	300	320	350
Температура стеклования отвержденной полимерной матрицы, °С	363	-	-
Температура стеклования углепластиков, °С	377	330-370	330-350
Температура начала интенсивной термоокислительной деструкции, °С	514	не менее 500	

### Заключение

Применение расплавного полиимидного связующего полимеризационного типа марки ВС-51 при изготовлении термостойких ПКМ позволит существенно оптимизировать процесс производства деталей и сборочных единиц, способных длительно эксплуатироваться при повышенных температурах. Разработанное во ФГУП ВИАМ полиимидное связующее за счет возможности применения расплавной технологии переработки в препреги, снижения количества выделяемых летучих веществ в процессе формования ПКМ, повышения срока хранения связующего обладает значительными преимуществами перед существующими зарубежными и отечественными аналогами.

## Литература

1. Каблов Е.Н. Материалы и технологии ВИАМ для «Авиадвигателя» // ИБ «Пермские авиационные двигатели», 2014. №31. С. 43–47.
2. Михайлин Ю.А. Технологические и эксплуатационные характеристики полиимидных связующих, препрегов и имидопластов типа PMR (обзор) // Пластические массы, 1984 г. №3. С. 17–23.
3. Preparation of polyimides from mixtures of monomeric diamines and esters of polycarboxylic acids. Патент US 3745149 А, Т. Serafini, заявл. 29.09.1971 опубл. 10.07.1973 г.
4. D. Wilson. PMR-15 Processing, Properties and Problems – a Review // British Polymer Journal 1988 г. № 20, С. 405–416.
5. Железняк В.Г., Мухаметов Р.Р., Чурсова Л.В. Исследование возможности создания терморезистивного связующего на рабочую температуру до 400°C // Авиационные материалы и технологии. 2013. №S-2. С. 58–61 URL: <http://journal.viam.ru>
6. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии, 2015. №1. С. 3–33. URL: <http://journal.viam.ru>. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
7. Гуляев И.Н., Власенко Ф.С., Зеленина И.В., Раскутин А.Е. Направления развития термостойких углепластиков на основе полиимидных и гетероциклических полимеров //Труды ВИАМ: электронный научно-технический журнал. 2014. №1. ст.04. <http://viam-works.ru> DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-1-4-4.
8. Ю.А. Михайлин Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы, С-Пб: Профессия. 2006 г. 624 с.

9. Pater R. H. The 316 C and 371 C composite properties of an improved PMR polyimide: LaRC-RP46 // The 36th International SAMPE Symposium and Exhibition, San Diego, CA. – 1991. – С. 15–18.

10. Low toxicity high temperature PMR polyimides, Патент US 5171822 A, Ruth H. Pater, assignor to NASA, Washington D.C., заявл. 11.02.1992, опублик. 15.12.1992.

11. Low-toxcity, High-Temperature Polyimides, Патент US 6184333 B1, Robert A. Gray, assignor to Maverick Corporation, Cincinnati, OH, заявл. 15.01.1999 опублик. 06.02.2001.

12. Мухаметов Р.Р., Долгова Е.В., Меркулова Ю.И., Душин М.И. Разработка бисмалеимидного термостойкого связующего для композиционных материалов авиационного назначения //Авиационные материалы и технологии. 2014. №4. С. 53–57. URL: <http://journal.viam.ru>. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-4-53-57.

13. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии, 2016. Т.2. №2. С. 37–42.

14. Гусева М.А. Циановые эфиры – перспективные терморреактивные связующие (обзор) //Авиационные материалы и технологии. 2015. №2. С. 45–50. URL: <http://journal.viam.ru>. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-45-50.

15. Кузнецов А.А., Семенова Г.К. Перспективные высокотемпературные терморреактивные связующие для полимерных композиционных материалов // Российский химический журнал, 2010, Том 53, № 4, С. 86–96.

УДК 678

## **Тканепленочный материал для изготовления гибких элементов системы кондиционирования воздуха в летательных аппаратах**

Иванов М.С.<sup>1</sup>; Вешкин Е.А.<sup>1</sup>, к.т.н.;

Сатдинов Р.А.<sup>1</sup>; Донских И.Н.<sup>1</sup>

*<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### ***Аннотация:***

Проведен анализ отечественных и импортных материалов для изготовления гибких воздуховодов системы кондиционирования воздуха, и на основании этого определены основные требования к разрабатываемому Российскому тканепленочному материалу. Выбран состав, и отработана технология изготовления тканепленочного материала для гибких элементов системы кондиционирования воздуха на промышленном оборудовании. Разработан новый отечественный тканепленочный материал для изготовления гибких элементов системы кондиционирования воздуха и проведено исследование его свойств.

### ***Ключевые слова:***

система кондиционирования воздуха, гибкие воздуховоды, тканепленочный материал, горючесть, герметичность.

Система кондиционирования воздуха (СКВ) предназначена для: обеспечения нормальных условий жизнедеятельности пассажиров и экипажа, кондиционирования кабины и салона, охлаждения радиоэлектронного оборудования во всем диапазоне режимов полета (при полетах в различных климатических условиях).

На пассажирских самолетах общая длина воздухопроводов СКВ составляет более 300 метров, а масса – 500÷600 кг, что составляет 40÷50% массы всей системы. В современных самолетах элементы СКВ с рабочей температурой до 200°С изготавливают из ПКМ, т.к. применение ПКМ позволяет снизить массу элемента по сравнению с металлами не менее чем на 20%. СКВ современных ЛА изготавливают из жестких сложно профилированных (патрубков, фитингов) и гибких элементов, которые применяют для их соединения, в местах изгибов и для подключения индивидуальных систем обдува. Жесткие элементы изготавливают из стеклопластиков.

Гибкие элементы изготавливают из герметичной оболочки в виде рукава, и поддерживающего его каркаса, как показано на рисунке 1. При этом оболочка изготовлена из тканепленочного материала (ТПМ), а каркас в виде спирали выполнен из металла или полимера.

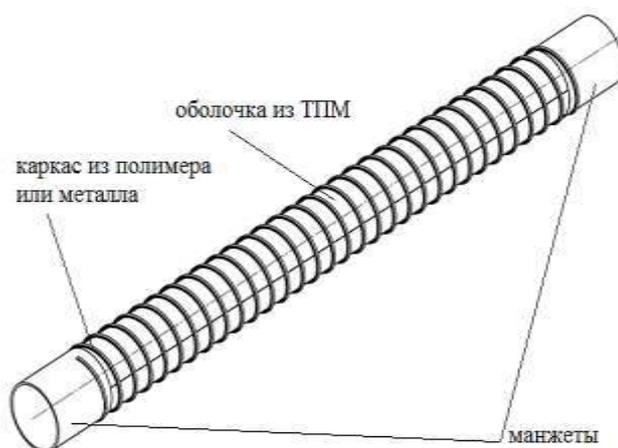


Рис. 1 – Схема гибкого элемента СКВ

Тканепленочные материалы (ТПМ) представляют собой ПКМ, в которых матрица из эластомера армирована материалом в виде ткани.

Поэтому ТПМ обладают комплексными свойствами силовой основы и эластичного покрытия, а именно высокой прочностью, гибкостью и герметичностью.

Если в настоящее время в зарубежной авиационной технике стало уже нормой изготовление жестких и гибких элементов СКВ самолетов из ПКМ, то в нашей стране их внедрение затормозилось. Поэтому, для создания новых отечественных гибких трубопроводов из ПКМ для СКВ ЛА взамен зарубежных, требуется разработка нового ТПМ, отвечающего современным требованиям.

Анализ доступной в сети Интернет информации показал, что гибкие элементы СКВ производят такие компании как: BWT Senior Aerospace (Англия), HBD/Thermoid Inc. (США).

Результаты анализа представлены в таблице.

Показатель	тип U62 (Senior Aerospace BWT)	тип CAT (HBD/Thermoid, Inc)
Основа	нейлон	стеклоткань
Покрытие	полиуретан	неопрен
Диапазон рабочих температур, °С	от – 55 до 100	от – 53 до 177
Горючесть	соответствие требованиям противопожарных норм для материалов внутренней отделки самолета	
Герметичность	материал должен быть герметичен при давлении не менее 0,1 кгс/см <sup>2</sup>	

Установлено, что для изготовления гибких воздухопроводов СКВ ЛА, в зависимости от рабочей температуры, применяют ТПМ на основе стеклоткани или нейлона с односторонним или двухсторонним полимерным покрытием на основе полиуретанового, силикоанового или неопренового (хлоропренового) каучуков. Компания Technifab (США) производит воздухопроводы СКВ из закрытоячеистой пены на основе поливинилидендифторида (ПВДФ), торговая марка ZOTEK® F PVDF Foam.

В результате проведенного анализа были сформированы требования к ТПМ для изготовления гибких элементов СКВ ЛА. Он должен отвечать следующему комплексу характеристик:

- иметь минимально возможную массу и высокую надежность в эксплуатации,
- соответствовать требованиям авиационных правил по пожаробезопасности АП-25,
- быть герметичным,
- сохранять свои свойства в диапазоне температур от -60 до + 80°С.
- быть технологичным: при изготовлении воздуховода (покрытие материала должно обеспечивать возможность изготовления рукава воздуховода методом сварки),
- быть устойчивым к различным эксплуатационным факторам.

В связи с предъявляемыми жесткими требованиями пожаробезопасности, ТПМ должен изготавливаться преимущественно из негорючих материалов.

Основа материала должна сочетать следующий комплекс свойств: низкая масса, негорючесть, инертность.

Стеклоткани, благодаря своей структуре, обладают рядом уникальных свойств, таких как гибкость, высокая прочность при низкой массе, устойчивость к воздействию воды и агрессивных сред, жаропрочность и негорючесть, имеют отличные диэлектрические и теплоизоляционные качества и экологически безопасны.

С учетом доступности и оптимального комплекса механических и физических свойств, в качестве основы для изготовления ТПМ была выбрана отечественная электроизоляционная стеклоткань марки: Э1-100 по ГОСТ 19907.

Полимерное покрытие материала должно сочетать следующий комплекс свойств: негорючесть, герметичность, инертность, должно обеспечивать возможность сваривания материала.

Фторкаучуки устойчивы к концентрированным и разбавленным минеральным кислотам, алифатическим и ароматическим углеводородам, бензину, различным маслам, смазкам и газу; имеют высокую теплостойкость до 200–250°C и стойкость к старению при высоких температурах.

Для формирования полимерного покрытия применяли раствор полимерной композиции на основе фторкаучука СКФ-32.

С учетом предъявляемых требований во ФГУП «ВИАМ» был разработан ТПМ для изготовления гибких элементов СКВ ЛА. ТПМ получают путем послойного нанесения полимерной композиции на стеклоткань на шпреди́нг машине.

Процесс изготовления материала выглядит следующим образом:

- 1) Вальцевание компонентов полимерной композиции.
- 2) Растворение вальцованной смеси.
- 3) Послойное нанесение раствора полимерной композиции на стеклоткань с последующей сушкой каждого слоя на наносной машине.

Были проведены исследования основных свойств разработанного материала (масса, горючесть, герметичность, разрывная нагрузка и удлинение при разрыве)

Как уже говорилось выше, одним из основных требований, предъявляемым к элементам СКВ является их герметичность. В связи с этим было проведено исследование степени герметичности на установке для определения пожаробезопасности материалов спасательных надувных конструкций. Метод по оценке степени герметичности основан на воздействии заданного избыточного давления, создаваемого внутри герметичного цилиндра, на исследуемый образец материала, закрепленный на лицевой стенке цилиндра и определении продолжительности времени, в

течение которого избыточное давление внутри испытательного модуля не уменьшается (снижение давления не превышает допустимое значение).

Для данного материала сохранение избыточного давления  $0,2 \text{ кгс/см}^2$  за 15 мин должно составлять не менее 85%. Исследование показало, что у образцов ТПМ для гибких элементов СКВ ЛА со средней массой  $1 \text{ м}^2$  275 г, степень герметичности составляет не менее 97%.

Также было проведено исследование разрывной нагрузки и удлинения при разрыве при различных температурах от  $-60$  до  $+80^\circ\text{C}$ . Установлено, что сохранение свойств (разрывная нагрузка) ТПМ при температуре испытаний  $80^\circ\text{C}$  относительно  $20^\circ\text{C}$  составляет 73% по основе и 85% по утку, при минус  $60^\circ\text{C}$  механические свойства выше на 36% по основе и 50% по утку, чем при температуре  $20^\circ\text{C}$ . ТПМ для гибких элементов СКВ ЛА может эксплуатироваться в диапазоне температур от минус 60 до плюс  $80^\circ\text{C}$ .

Также было проведено исследование горючести в соответствии с требованиями АП-25, приложение F, ч. 1 – образцы материала являются трудносгорающими. Исследована гигроскопичность материала в течение 24-х часов, обнаружено что разработанный материал обладает низким влагопоглощением.

Основные свойства ТПМ в сравнении с отечественным аналогом представлены в таблице.

Свойства материала	Тканепленочный материал для гибких элементов СКВ ЛА	Российский аналог – ткань 51-3Т-111	Квоты превосходства, %
Масса $1 \text{ м}^2$ , г	275	$425 \pm 25$	65
Разрывная нагрузка, основа/уток при $20^\circ\text{C}$ , Н	1506/1030	736/687	51/33
Удлинение при разрыве основа/уток при $20^\circ\text{C}$ , %	4,0/4,5	-	-
Горючесть (АП-25 Приложение F Часть 1)	трудносгорающий	огнестойкое резиновое покрытие	
Степень герметичности	сохранение избыточного давления $0,2 \text{ кгс/см}^2$ в течение 15 мин, не менее, 97 %	герметична при давлении $0,1 \text{ кгс/см}^2$	
Гигроскопичность в течение 24-х часов при $\phi=98\%$ , %	0,3	-	

ТПМ для гибких элементов СКВ ЛА на 65% легче российского аналога – ткани прорезиненной невулканизированной 51-3Т-111 и превосходит аналог по разрывной нагрузке по основе на 51%, по разрывной нагрузке по утку на 33%.

Также проведено исследование способности покрытия ТПМ к свариванию. Методом термосваривания в прессе получены образцы для исследования прочности сварного шва на отрыв и на сдвиг при нахлесте шва 20 мм. Размеры рабочих участков образцов 25×100 мм.

ТПМ для гибких элементов СКВ ЛА превосходит аналог 51-3Т-111 по прочности при расслоении ~ в 4 раза. Прочность сварного шва на сдвиг при ширине шва от 10 мм выше прочности материала, при испытании происходит разрушение образца по материалу. Поэтому полимерное покрытие материала обеспечило возможность термосваривания материала.

### **Выводы**

Разработан новый отечественный ТПМ, отвечающий требованиям АП-25 с диапазоном рабочих температур от минус 60 до плюс 80°С для изготовления гибких элементов СКВ;

Отработана технология изготовления тканепленочного материала для гибких воздухопроводов низкого давления СКВ на промышленном оборудовании;

Полимерное покрытие ТПМ для гибких элементов СКВ ЛА обеспечивает возможность термосваривания материала;

Применение ТПМ разработки ФГУП «ВИАМ» для изготовления гибких элементов СКВ взамен алюминиевых сплавов должно снизить массу воздухопроводов не менее чем на 20%.

УДК 547.03-311 Р.А.С.С. 62.20.Ф

**Механическая релаксация композиционного материала на основе эпоксидной смолы с наполнителем из пеньки и костры конопли**

Ивлев В.И.<sup>1</sup>; Сигачев А.Ф.<sup>1</sup>; Фомин Н.Е.<sup>1</sup>; Юдин В.А.<sup>1</sup>

[ivlevvi2010@mail.ru](mailto:ivlevvi2010@mail.ru)

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарева, ул. Большевистская, 68, 430005, Саранск, Россия*

***Аннотация:***

Получены и исследованы образцы композиционного материала эпоконк на основе эпоксидной смолы и кострой смолы в качестве наполнителя. Закономерности процессов механической релаксации в этом композиционном материале качественно сходны с закономерностями этих процессов в чистой отвержденной смоле.

***Ключевые слова:***

композиционный материал; эпоху resin; relaxation; mechanical stress, creep.

## **1. Введение**

Разработка композиционных материалов (КМ) – одно из наиболее перспективных направлений физико-химического и технического материаловедения. Особый интерес представляют композиты, компонентами которых являются природные, в том числе, растительные материалы.

В последнее время проводятся активные экспериментальные исследования композиционных материалов с наполнителями из волокна и костры конопли [1–6]. Установлено, что механические свойства волокна конопли сопоставимы со свойствами стекловолокна, но композиты с коноплей обладают некоторыми преимуществами по сравнению со стеклокомпозитами. Как правило, введение волокна конопли увеличивает прочность и упругие модули отвержденной эпоксидной смолы в несколько раз. Исследовано влияние различных стадий переработки конопли на свойства волокна, используемого для получения композиционных материалов, что создает основу для разработки технологии получения композитов с оптимальными для разных целей характеристиками.

В большинстве отмеченных работ определялись характеристики прочности и упругости композиционных материалов, но практически не уделялось внимания релаксационным процессам. Ранее нами исследовались эти процессы в отвержденных эпоксидной и полиэфирной смолах [7]. Цель настоящей работы – экспериментальное исследование релаксации напряжения и ползучести КМ на основе эпоксидной смолы с наполнителем из пеньки (волокна) конопли.

## **2. Материалы и методика измерений**

Композиционный материал получался с использованием эпоксидной смолы ЭД-20 с отвердителем ПЭПА и волокна конопли, предоставленной ООО «Мордовские пенькозаводы».

Образцы для исследований приготавливали по следующей процедуре. Из волокна сплетались «косички» толщиной около 10 мм. Смола смешивалась с

отвердителем в соотношении 10:1, затем в смесь помещались «косички» так, чтобы все волокна равномерно смачивались смолой. Смоченные смолой «косички» помещались в ПВХ форму прямоугольного сечения. Избыток жидкой смолы и образующиеся пузырьки воздуха аккуратно выдавливались. Отверждение смолы происходило при комнатной температуре. Таким образом получались образцы размерами 10×10×150 мм. Механические испытания образцов проводились не ранее чем через неделю после приготовления заготовки.

Исследование механических свойств образцов проводили на универсальной испытательной машине Shimadzu Autograph AG-X Series [8]. Управление процессом испытаний и предварительная обработка данных, получаемых на этой машине, производятся с помощью программного обеспечения TRAPEZIUM X \*1 [9]. Программа TRAPEZIUM X \*1 позволяет вычислять некоторый формальный модуль, определяемый как тангенс угла наклона касательной к кривой деформации  $d\sigma / d\varepsilon = E$ . В дальнейшем эту величину будем называть эффективным модулем, или просто модулем.

Все измерения проводились при комнатной температуре.

### **3. Результаты и анализ**

#### ***3.1. Диаграмма растяжения***

Испытания на растяжение проводили при постоянной скорости перемещения активного захвата 2 мм/мин.

Как и следовало ожидать, напряжение и относительная деформация образцов композиционного материала при разрушении оказались существенно большими, чем у чистой смолы.

На рис. 1 показана кривая растяжения (зависимость между деформацией  $\varepsilon$  и напряжением  $\sigma$ ) одного из образцов полученного материала, на рис. 2 – зависимость эффективного модуля  $E$  от напряжения. Как видно, эти зависимости, как и для чистой отвержденной смолы [10], имеют достаточно сложный характер, на них можно выделить несколько

характерных участков, что нагляднее видно на рис. 2, где границы участков отмечены стрелками. На первом участке наблюдается достаточно сильное уменьшение эффективного модуля  $E$  примерно от 700 МПа в начале участка до 250 МПа при напряжении 7 МПа. На участке напряжения от 7 до 9 МПа модуль  $E$  также уменьшается, но уже более медленно. При напряжении около от 9 до 15 МПа модуль  $E$  практически не меняется, следовательно, можно сказать, что на этом участке материал ведет себя квазиупруго. Непосредственно перед разрушением эффективный модуль достаточно быстро уменьшается практически до нуля.

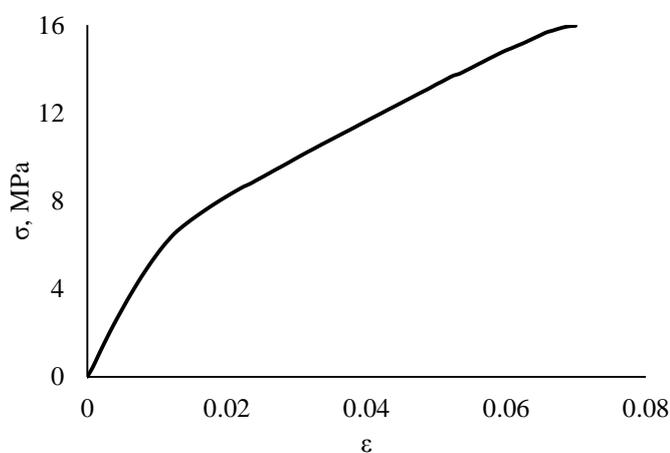


Рис. 1 – Диаграмма растяжения композита

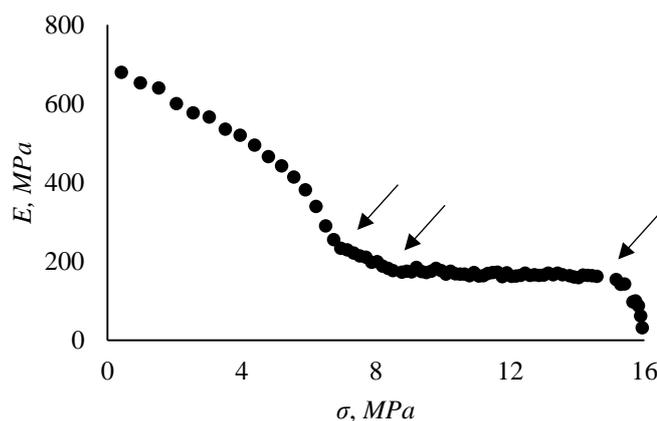


Рис. 2 – Зависимость эффективного модуля от напряжения.

Нелинейный характер кривых на рис. 1 и 2 свидетельствует о сложном характере процесса деформирования с неоднократным изменением механизмов деформации.

Если считать, что начальная стадия деформации полимера обусловлена изменением валентных углов молекулы, то менее крутое уменьшение эффективного модуля на следующем участке деформации (между первой и второй стрелками на рис. 2) может быть связано только с увеличением трансляционной подвижности молекул полимера или ее сегментов, проявляющемся в пластической деформации [11].

Наличие почти горизонтального участка на кривой  $E(\sigma)$  означает исчерпание некоторых возможностей относительно легкого проскальзывания и смене механизма деформации, что можно интерпретировать в пользу перестройки структуры полимера в некоторое промежуточное квазиравновесное состояние.

### ***3.2. Релаксация напряжений***

Для исследования релаксации механических напряжений образец ступенчато нагружался до заданного уровня напряжения, затем захваты машины фиксировались, и полученная деформация сохранялась в течение одного часа. Затем нагрузка увеличивалась до следующего уровня и запись релаксационной кривой продолжалась.

На рис. 3 представлены полученные нами зависимости напряжения от времени при различных начальных напряжениях. Обработка этих данных показала, что временная зависимость величины относительного напряжения  $y = \sigma/\sigma_0$  ( $\sigma$  и  $\sigma_0$  – текущее и начальное напряжение соответственно) во всех случаях аппроксимируется с критерием достоверности  $R^2 > 0,98$  логарифмической функцией вида

$$y = 1 - blnt, \quad (1)$$

где константа  $b$  характеризует продолжительность уменьшения напряжения со временем и равна обратной величине логарифма времени, при котором напряжение в соответствии с уравнением (1) окажется равным нулю.

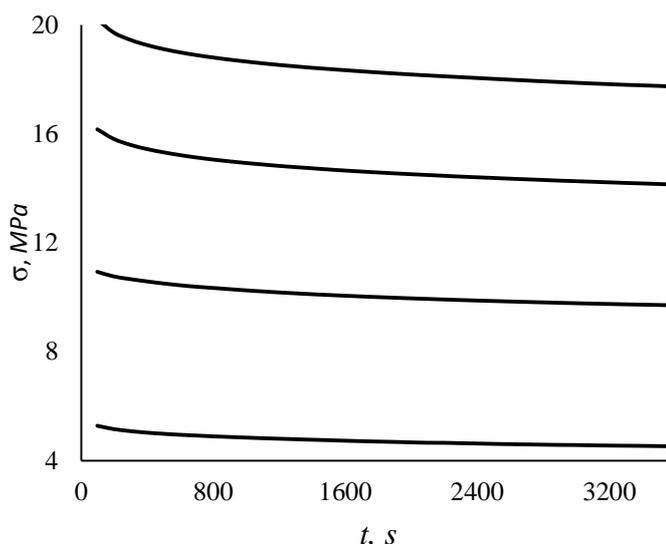


Рис. 3 – Релаксация напряжения при значениях  $\sigma_0$  (снизу-вверх): 6, 12, 18 и 24 МПа

Отметим, что справедливость функциональной зависимости вида (1) или (2) означает, что релаксация напряжения не завершается при каком-то конечном его значении, а протекает до тех пор, пока оно не исчезнет полностью. Такой вывод согласуется с предположением о том, что главной (и единственной) причиной релаксации является наличие дефектов структуры (понимаемых в широком смысле, а не только как дефекты кристаллов).

### ***3.3. Ползучесть***

Для исследования ползучести образец композиционного материала ступенчато нагружался до 6, 9, 12, 15 и 18 МПа с постоянной скоростью 3 мм/мин. Затем при каждой фиксированной нагрузке записывалась кривая ползучести (рис. 4) в течение одного часа. Наблюдается характерная для низких температур ползучесть с уменьшающейся с течением времени скоростью деформации.

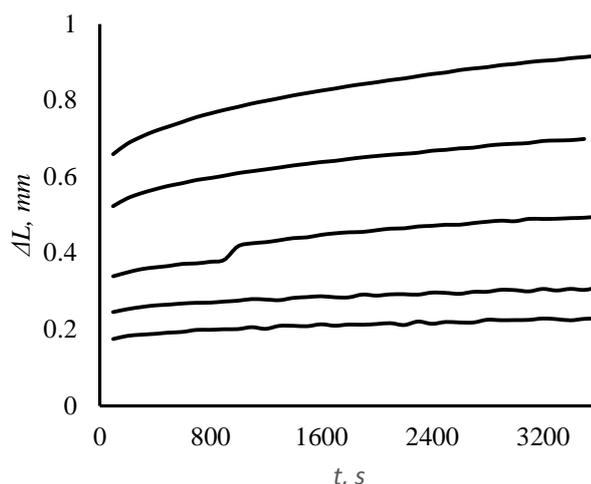


Рис. 4 – Ползучесть композиционного материала. Начальное напряжение 6, 9, 12, 15 и 18 МПа (снизу-вверх)

Анализ экспериментальных данных показал, что зависимость относительной деформации от времени для всех напряжений может быть представлена функцией вида

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \alpha \ln 1 + t/\tau, \quad (3)$$

где  $\tau$  – константа, близкая к единице. Величина  $\varepsilon_0$  фактически равна ”мгновенной” деформации, предшествующей ползучести, и увеличивается практически пропорционально напряжению.

#### 4. Выводы

1. Нелинейный характер зависимостей между напряжением и деформацией свидетельствует о сложном характере процесса деформирования композиционного материала с неоднократным изменением механизмов деформации.

2. Временные зависимости релаксации механических напряжений и ползучести композиционного материала описываются, как и для чистой смолы, логарифмическими функциями одного вида, что свидетельствует о единой природе физических механизмов этих процессов.

*Работа выполнена в рамках проекта 18-48-130013 р\_а «Комплексное исследование физико-химических процессов в композиционных материалах на основе эпоксидных смол и других синтетических полимеров, перспективных для применения в строительстве».*

#### Литература

1. Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction. Ed. by: Mizi Fan and Feng Fu. (Woodhead Publishing 2017)
2. K.L.Pickering, M.G. AruanEfendy, T.M. Le. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **83** 98 2016
3. K. Immonen, P. Lahtinen, P. Isokangas, K. Torvinen. In Advances in Natural Fibre Composites: Raw Materials, Processing and Analysis Edited by: R. Figueiro, S. Rana. (Springer International Publishing 2018) P. 13-26.
4. M. Brummer, M.P. Saez-Perez, J.D. Soares. . In: Advances in Natural Fibre Composites: Raw Materials, Processing and Analysis Edited by: R. Figueiro, S. Rana. (Springer International Publishing 2018) P. 267-279.
5. A. K. Bledzki , H.-P. Fink, K. Specht. // *J Appl Polym Sci* 93 (2004) P. 2150–2156
6. A.O'Donnell, M.A. Dweib, R.P.Wool. // *Composites Science and Technology* 64 (2004) P. 1135-1145
7. V.I. Ivlev, A.F. Sigachyov, N.E. Fomin, V.A. Yudin. *Materials Physics and Mechanics* **32** (2017) 207-212
8. <http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/Testing/C224-E045.pdf>
9. <http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=trapeziumx>
10. N.E. Fomin, V.I. Ivlev, V.A. Yudin, A.F. Sigachyov. *Materials Physics and Mechanics* **22** 78 (2015)
11. G.M. Bartenev, S.J. Frenkel. *Polymer physics* (Chemistry, Leningrad, 1990). [Г.М. Бартнев, С.Я. Френкель. Физика полимеров. Ленинград, Химия (1990). 432 с.]

12. M.I. Bessonov, A.P. Rudakov. *Polymer Science Series B*, **13** 509 (1971)  
[М.И. Бессонов, А.П. Рудаков. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б***13**, 509 (1971)].

13. M.I. Bessonov, A.P. Rudakov. *Polymer Science Series B*, **13** 542 (1971)  
[М.И. Бессонов, А.П. Рудаков. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б***13** 542 (1971)].

14. V.I. Ivlev, A.F. Sigachyov, N.E. Fomin, V.A. Yudin. *Materials Physics and Mechanics* **30** 61 (2017)

15. *Physical metallurgy*. Edited by R. W. Cahn. [Физическое металловедение. Вып. 3. Под ред. Р. Кана. М.: Мир, 1968. 484 с.]

УДК 004.94

## **Моделирование метода автоматизированной выкладки деталей сложной геометрической формы**

Искиндиров М.С.<sup>1</sup>; Маринин В.И.<sup>1</sup>, к.т.н; Князев Д.Н.<sup>1</sup>, к.т.н

[marat-is@mail.ru](mailto:marat-is@mail.ru)

<sup>1</sup>*Южно-Российский Государственный Политехнический Университет (НПИ) имени М.И. Платова*

### ***Аннотация:***

В работе рассматриваются математические модели и результаты их применения для виртуального моделирования процесса создания изделия сложной формы методом автоматизированной выкладки.

### ***Ключевые слова:***

автоматизированная выкладка, программирования выкладочных станков, станки с ЧПУ.

Под виртуальным моделированием процесса выкладки будем понимать расчет и визуализацию движений исполнительных органов выкладочного оборудования при создании некоторой детали сложной геометрической формы.

Решение задачи разбивается на несколько этапов:

- создание модели технологической оснастки;
- создание модели схемы выкладки;
- расчет траекторий движения исполнительных органов выкладочного оборудования;
- создание трехмерной модели выкладочного оборудования;
- виртуальная визуализация процесса выкладки.

В качестве входных данных для первого этапа выступают геометрические параметры оправки из конструкторской документации на изделие. Эти параметры часто представляют собой набор точек каркаса поверхности. На выходе первого этапа формируется модель поверхности, которая может являться поверхностью двойной кривизны.

Исходными данными для второго этапа расчета – моделирования схемы выкладки – являются полученная на предыдущем этапе модель оправки и заданные конструктором параметры схемы выкладки (количество лент, длина и ширина каждой ленты, угол армирования для каждой ленты). На выходе второго этапа формируется совокупность линий на поверхности технологической оснастки, вдоль которой необходимо выкладывать материал (препрег).

Этап моделирования траекторий движения исполнительных органов выкладочного станка необходим для решения обратной задачи механики применительно к кинематической схеме выкладочного станка. На вход поступают: модель оправки, схема выкладки, кинематическая схема выкладочного станка. На выходе – последовательность конфигураций

выкладочного станка, каждая из которых соответствует текущей точке на схеме выкладки.

Выполнение каждого из перечисленных этапов требует разработки соответствующей математической модели и алгоритмического обеспечения для постановки численного эксперимента.

Многие детали авиационной техники имеют коробчатую форму. Рассмотрим один из возможных способов описания подобных поверхностей.

Большое семейство поверхностей может быть получено с использованием следующей модели [1]:

$$\mathbf{r}_{u,v} = \mathbf{w}_u + f_{u,v} \mathbf{M}_{u,v} \mathbf{n}_u, \quad (1)$$

где  $\mathbf{w}_u$  – хребтовая линия;  $\mathbf{n}_u$  – единичный вектор нормали к хребтовой линии в точке  $u$ ;  $f_{u,v}$  – скалярная функция двух аргументов, задающая длину вектора нормали;  $\mathbf{M}_{u,v}$  – матрица вращения вектора нормали вокруг касательного вектора к хребтовой линии в точке  $u$ .

На рисунке 1, представлена выпукло-вогнутая поверхность с прямоугольным переменным поперечным сечением, полученная на основе модели (1).

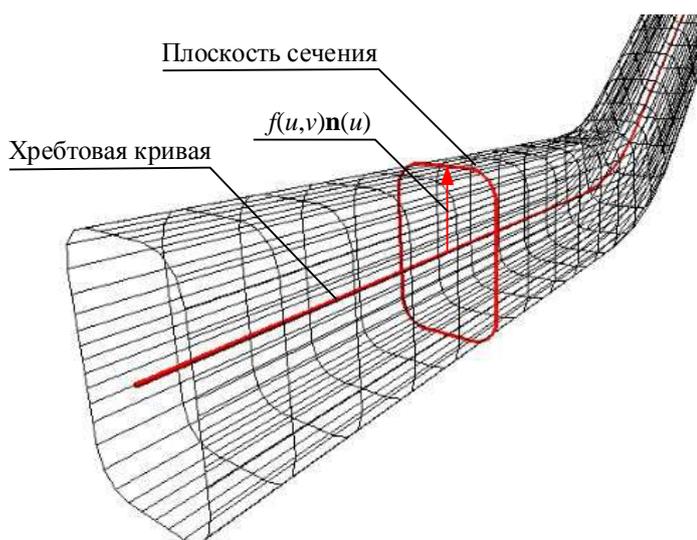


Рис. 1 – Пространственно-изогнутая поверхность воздуховода

Хребтовая линия в (1) может представлять собой как плоскую, так и пространственную кривую. Отметим, что любая поверхность вращения (цилиндр, конус, шар и пр.) может быть получена из уравнения (1).

Для расчета вектора нормали  $\mathbf{n}_u$  вдоль хребтовой линии  $\mathbf{w}_u$  поверхности  $\mathbf{r}_{u,v}$  (рис. 1), запишем условия которым она должна удовлетворять:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left\langle \frac{d\mathbf{n}}{du} u, \left[ \mathbf{n}_u, \frac{d\mathbf{w}}{du} u \right] \right\rangle = 0; \\ \left\langle \mathbf{n}_u, \frac{d\mathbf{w}}{du} u \right\rangle = 0; \\ \sqrt{\langle \mathbf{n}_u, \mathbf{n}_u \rangle} = 1, \end{array} \right. \quad (2)$$

где  $\frac{d\mathbf{n}}{du} u$  вектор производной нормали к хребтовой кривой  $\mathbf{n}_u$ .

Дифференцируя второе и третье уравнение системы (2), получим

$$\left\{ \begin{array}{l} \left\langle \frac{d\mathbf{n}}{du} u, \left[ \mathbf{n}_u, \frac{d\mathbf{w}}{du} u \right] \right\rangle = 0; \\ \left\langle \frac{d\mathbf{n}}{du} u, \frac{d\mathbf{w}}{du} u \right\rangle + \left\langle \mathbf{n}_u, \frac{d^2\mathbf{w}}{du^2} u \right\rangle = 0; \\ \left\langle \frac{d\mathbf{n}}{du} u, \mathbf{n}_u \right\rangle = 0. \end{array} \right.$$

Решая полученную систему относительно вектора  $\frac{d\mathbf{n}}{du} u$ , получаем

дифференциальное уравнения для нахождения производной вектор  $\mathbf{n}_u$ :

$$\frac{d\mathbf{n}}{du} u = - \frac{\left\langle \mathbf{n}_u, \frac{d^2\mathbf{w}}{du^2} u \right\rangle}{\left\langle \frac{d\mathbf{w}}{du} u, \frac{d\mathbf{w}}{du} u \right\rangle} \frac{d\mathbf{w}}{du} u. \quad (3)$$

Скалярная функция  $f = f(u, v)$  для формы, изображенной на рисунке 1, должна описывать прямоугольное сечение со скругленными углами. Для задания данной функции можно воспользоваться решениями, представленными кубическими сплайнами от двух переменных  $S_3(u, v)$  на заданной сетке:  $u_{\min} = u_0 < u_1 < \dots < u_{m-1} < u_m = u_{\max}$ ,  $0 = v_0 < v_1 < \dots < v_{n-1} < v_n = 2\pi$ . Каждая линия сетки, при фиксированном значении сетки  $u = u_i$  и координате  $v$  пробегающей весь интервал  $0, 2\pi$ , должна описывать поперечное сечение. Следовательно ширина и высота сечения вдоль хребтовой кривой должны являться функциями от координаты  $u$ . Рассмотрим подробнее заполнение узлов сетки сплайна  $S_3(u, v)$  на сечении.

На рисунке 2, представлено поперечное сечение коробчатой поверхности. Сечение описывается следующей зависимостью  $r = r(\alpha)$ , где  $\alpha$  – угол в плоскости сечения;  $r$  – расстояние от центра сечения до точки сечения при данном  $\alpha$ ,  $w$  – ширина поперечного сечения,  $h$  – высота поперечного сечения,  $R$  – радиус округления ребер поперечного сечения.

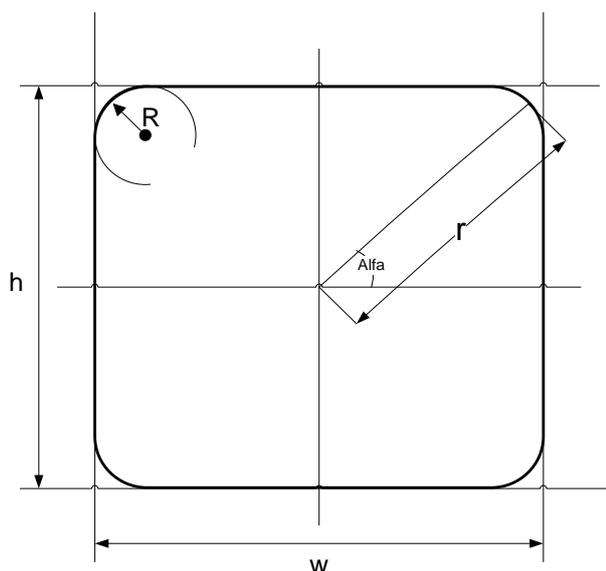


Рис. 2 – Поперечное сечение коробчатой поверхности

Для определения значений функций  $r = r(\alpha)$  в узлах сетки сплайна,  $\alpha_i$  вычислим вначале значения декартовых координат точек сечения. Для

вычисления значений декартовых координат  $x, y$  точек сечения в первой четверти воспользуемся следующими формулами:

$$x_i \alpha = \frac{w u}{2}, y_i \alpha = \frac{i}{k-1} \left( \frac{h u}{2} - R \right) \text{ для вертикального участка на рисунке 2;}$$

$$x_i \alpha = \frac{w u}{2} - R \left( 1 - \cos \left( \frac{i}{d-1} \frac{\pi}{2} \right) \right), \\ y_i \alpha = \frac{h u}{2} - R \left( 1 - \sin \left( \frac{i}{d-1} \frac{\pi}{2} \right) \right) \text{ для участка дуги на рисунке 2;}$$

$$x_i \alpha = \frac{i}{k-1} \left( \frac{w u}{2} - R \right), y_i \alpha = \frac{h u}{2} \text{ для горизонтального участка на рисунке 2,}$$

где  $i$  – целочисленная переменная цикла,  $d, k$  – заданное количество точек на участке дуги и прямолинейных участках, соответственно.

Для перевода значений декартовых координат  $x_i, y_i$  в зависимость  $r_i \alpha_i$  будем использовать следующие формулы:

$$r_i = \sqrt{x_i^2 + y_i^2}, \alpha_i = \arctan \frac{y_i}{x_i}. \quad (4)$$

Значения декартовых координат точек сечения во второй, третьей и четвертой четверти сечения получим соответствующим отображением значений декартовых координат точек сечения в первой плоскости. Полученную процедуру необходимо повторить для всех  $m$  узлов сетки по координате  $u$ .

Для расчета положения линии укладки на поверхности (1) может быть использована известная система дифференциальных уравнений из [2].

Расчет траекторий движения рабочих органов выкладочного оборудования состоит в решении обратной кинематической задачи [3] для всех точек линии укладки материала.

Рассмотрим две различные кинематические схемы выкладочного оборудования (рис. 3, 4).

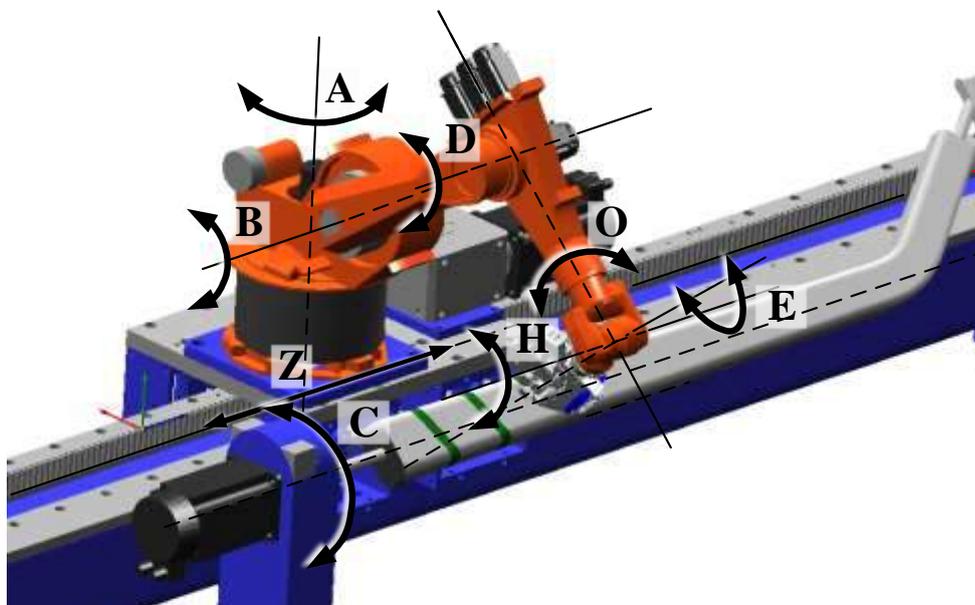


Рис. 3 – Виртуальная модель выкладочного станка на базе промышленного робота

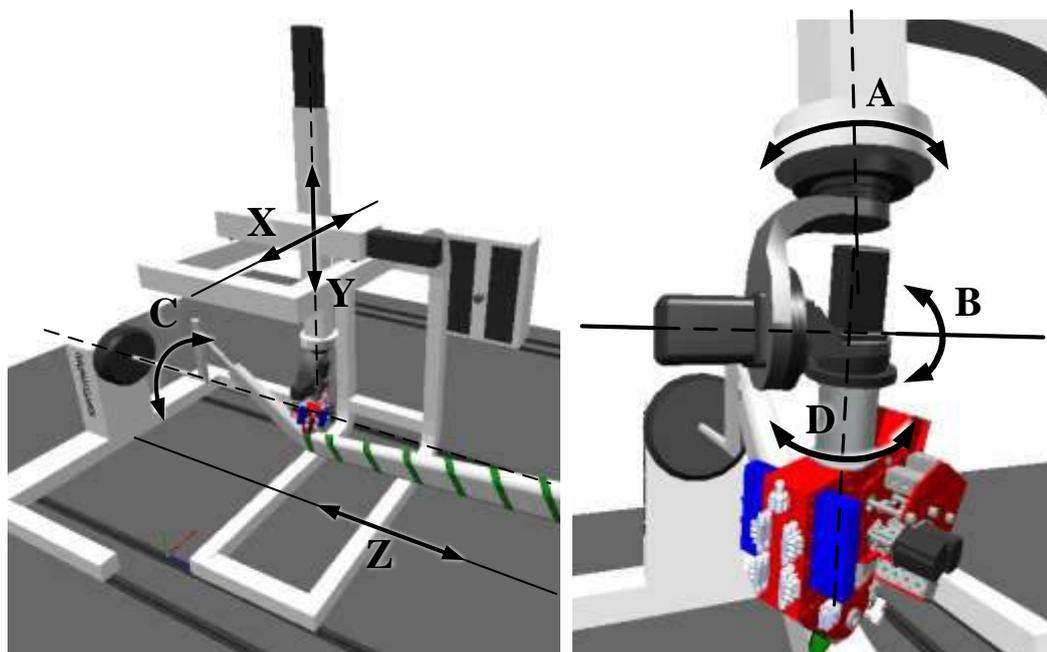


Рис. 4 – Виртуальная модель выкладочного станка портального типа

Для решения обратной задачи кинематики необходимо составить систему уравнений, количество которых совпадает с числом степеней подвижности оборудования (количеством обобщенных координат).

Станок на рисунке 3 имеет 8 степеней подвижности (8 обобщенных координат), а станок на рис. 4 имеет 7 степеней подвижности. Зафиксируем для станка на базе промышленного робота координату с именем А, превращая его в семикоординатный.

Для составления уравнений введем ряд обозначений.

Укладываемую ленту представим одной центральной линией, как вектор-функцию  $\mathbf{w}(s)$  от параметра  $s$ , принятого в качестве длины линии.

Введем обозначения для касательной к линии укладки и нормали к поверхности:

$$\Phi = \frac{\partial \mathbf{w}(s)}{\partial s}; \quad \mathbf{m} = \left[ \mathbf{r}_{u,s}, \mathbf{r}_{v,s}, \mathbf{r}_{v,u}, \mathbf{r}_{u,v} \right];$$

где  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_{u,v}$  - параметрическое представление поверхности.

Учитывая, что прикаточный ролик на выкладочной головке имеет собственную систему координат, ее ориентация на поверхности в точке  $O$  на линии  $\mathbf{w}(s)$  может быть записана в виде:

$$\begin{cases} \langle \mathbf{T}_{X_c}, \mathbf{Qm}(s_o), \mathbf{A} \mathbf{X} \mathbf{e}_x \rangle = 0; \\ \langle \mathbf{T}_{X_c}, \mathbf{Qm}(s_o), \mathbf{A} \mathbf{X} \mathbf{e}_z \rangle = 0; \\ \langle \mathbf{T}_{X_c}, \mathbf{Q}\Phi(s_o), \mathbf{A} \mathbf{X} \mathbf{e}_x \rangle = 0, \end{cases} \quad (5)$$

где  $\mathbf{T}_{X_c}$  – матрица перехода от системы координат, связанной с оправкой к системе координат, связанной со станиной;  $\mathbf{Q}$  – матрица  $4 \times 4$  положения поверхности относительно системы координат технологической оснастки;  $\mathbf{A} \mathbf{X}$  – матрица перехода от системы координат, связанной с прикатывающим роликом к системе координат, связанной со станиной;  $\mathbf{r}$  – радиус-вектор середины линии выкладки на поверхности оправки (в

однородных координатах);  $\mathbf{m}(s)$  – единичный вектор нормали к поверхности в точке  $O$ ;  $\boldsymbol{\phi}(s)$  – единичный вектор касательной к линии  $\mathbf{w}(s)$  в точке  $O$ ;  $\mathbf{e}_x = 1 \ 0 \ 0 \ 0^T$ ,  $\mathbf{e}_z = 0 \ 0 \ 1 \ 0^T$ . Расположение векторов на поверхности приведено на рисунке 5.

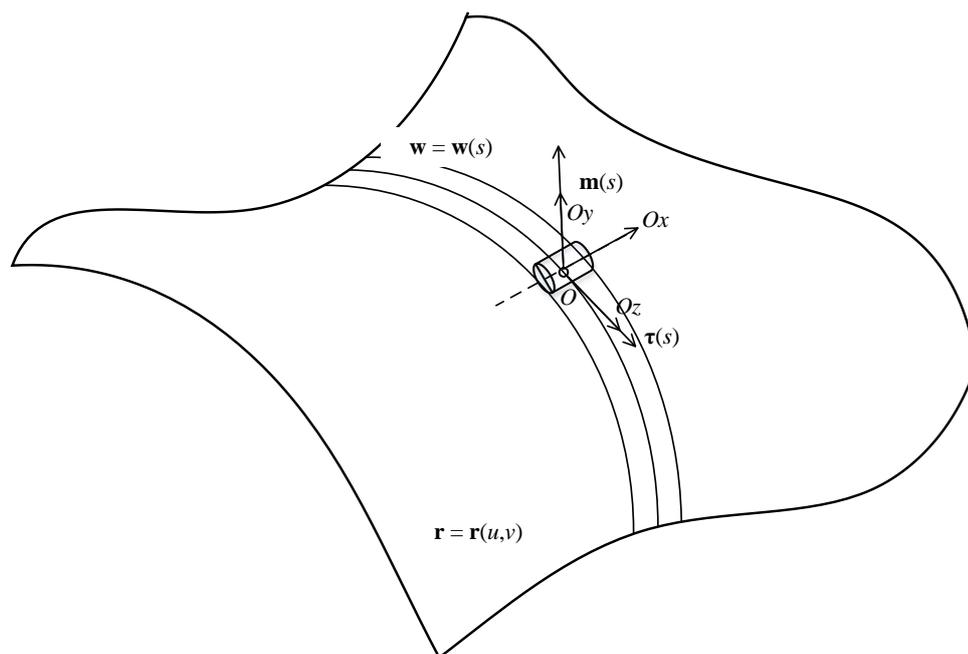


Рис. 5 – Схема расположения векторов прикаточного ролика на оправке

Скалярные произведения в первых двух уравнениях (5) обеспечивают ориентирование прикаточного ролика в перпендикулярном направлении к поверхности  $\mathbf{r}(u,v)$ . В третьем уравнении (5) скалярное произведение обеспечивает выкладку по ширине ленты, заданной при проектировании схемы армирования. Добавим к системе (5) векторное уравнение, обеспечивающее позиционирование выходного звена в точку  $O$  на линии  $\mathbf{w}(s)$ .

$$\begin{cases} \langle T X_C Qm s_o , A X e_x \rangle = 0; \\ \langle T X_C Qm s_o , A X e_z \rangle = 0; \\ \langle T X_C Q\phi s_o , A X e_x \rangle = 0; \\ T X_C Qw s_o - A X e = e_0; \end{cases} \quad (6)$$

где  $e = 0 \ 0 \ 0 \ 1^T$ ;  $e_0 = 0 \ 0 \ 0 \ 0^T$ .

Таким образом, получена система нелинейных уравнений, позволяющая определить значение вектора  $X$  обобщенных координат исполнительного оборудования. Найти аналитическое решение системы (6) затруднительно. Тем не менее, функции в левой части этой системы представляют собой непрерывные функции, а их частные производные по составляющим вектора  $X$  ограничены. Это позволяет применять ньютоновские схемы решения нелинейных уравнений. Следует отметить, что система уравнений (6) дает многозначное решение. Это означает, что полученное численным путем решение должно оцениваться на допустимость. Другими словами, полученное решение может удовлетворять уравнениям (6) и при этом не являться допустимым. Получение того или иного решения системы (6) зависит от выбора начальных условий, т.е. начального вектора обобщенных координат. Эти обстоятельства требуют ввода дополнительных условий выбора из решений. Запишем эти условия

$$\begin{cases} \langle T X_C Qm s_o , A X e_y \rangle > 0; \\ \langle T X_C Q\phi s_o , A X e_x \rangle > 0. \end{cases} \quad (7)$$

Первое условие обеспечивают расположение выкладочной головки над поверхностью  $ru, v$ , а не под ней. Второе условие обеспечивает сонаправленность оси  $Ox$  системы координат, связанной с прикатывающим роликом, и касательной к линии укладки, как показано на рисунке 5.

В результате работы были получены также трехмерные модели выкладочного оборудования и произведена визуализация процесса выкладки с

использованием построенных трехмерных моделей. Рисунки 3 и 4 дают представление об этих результатах.

Таким образом, в ходе исследований были получены следующие результаты:

- сконструирована выпукло-вогнутая поверхность сложной геометрической формы;
- построены траектории укладки материала на поверхности сложной геометрической формы;
- разработаны кинематические схемы двух выкладочных станков;
- разработана математическая модель траекторий исполнительных органов выкладочного станка в виде системы нелинейных уравнений;
- построены виртуальные трехмерные модели выкладочных станков;
- проведено виртуальное моделирование процесса выкладки изделия сложной геометрической формы.

#### Литература

1. Маринин В.И., Князев Д.Н. Линия укладки на трубчатой поверхности // Механика и процессы управления: Труды XXXIV Уральского семинара, Екатеринбург, 2004.

2. Маринин В.И., Шварц А.Б. Расчет витка на поверхности вращения по линии постоянного отклонения // Материалы Междунар. науч.-практ. конф. «Методы и алгоритмы прикладной математики в технике, медицине и экономике». Ч. 1. Новочеркасск, 2001.

3. Основы динамики промышленных роботов. - М.: Наука, 1988. – 240 с.

УДК 681.586.5

## Перспективные оптоволоконные датчики и их применение

Качура С.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ») (УНТЦ)*

### ***Аннотация:***

Значительное увеличение применения композиционных материалов, в том числе в авиационно-космической технике, а также в других областях требующих повышенной надежности конструкций, таких как нефтедобывающая, строительная и др. делает задачу мониторинга состояния конструкций (технология SHM – structural health monitoring) весьма актуальной. Одним из наиболее перспективных подходов является использование оптоволоконных датчиков в качестве составной части системы мониторинга. Оптоволоконные датчики по сравнению классическими датчиками имеют ряд существенных преимуществ.

В данной обзорной статье показано разнообразие применений оптоволоконных систем встроенного контроля как в области авиационных конструкций из полимерных композиционных материалов, так и в гражданской сфере.

### ***Ключевые слова:***

система встроенного контроля, оптоволоконная система мониторинга, мониторинг конструкций, волоконная брэгговская решетка, полимерный композиционный материал, ПКМ, интеррогатор.

## **Введение**

С учетом приоритетных направлений и критических технологий развития науки, технологий и техники в Российской Федерации, утвержденных указом Президента Российской Федерации № 899 от 7 июля 2011 года, приоритетов государственной политики в промышленной сфере, стратегий развития государственных корпораций, интегрированных структур анализа тенденций развития материалов в мире определены следующие приоритетные стратегические направления развития материалов и технологий:

- «умные» конструкции;
- фундаментально-ориентированные исследования, квалификация материалов, неразрушающий контроль;
- компьютерные методы моделирования структуры и свойств материалов при их создании и работе в конструкции;
- интеллектуальные, адаптивные материалы и покрытия;
- материалы с эффектом памяти формы;
- полимерные композиционные материалы;

Данные стратегические направления развития материалов и технологий являются важнейшей составляющей для развития различных отраслей промышленности, создания образцов вооружения, военной и специальной техники нового поколения на базе отечественных разработок и формирования опережающего научно-технического задела.

Их реализация позволит достичь принципиально новых показателей эксплуатации и технических характеристик сложных технических систем, в том числе в области авиастроения.[1, 2]

Значительное увеличение применения композиционных материалов в том числе в авиационно-космической технике, а также в других областях требующих повышенной надежности конструкций, таких как

нефтедобывающая, строительная и др. делает задачу мониторинга состояния конструкций (технология SHM – structural health monitoring) весьма актуальной. Создание и применение “умных материалов”, в том числе и с адаптивными свойствами также требует применения продвинутой системы мониторинга состояния. Такая система должна своевременно выявлять дефекты в конструкции, адекватно реагировать на их наличие и выдавать соответствующие воздействия или рекомендации.

Одним из наиболее перспективных подходов является использование оптоволоконных датчиков в качестве составной части системы мониторинга. Оптоволоконные датчики по сравнению классическими датчиками имеют ряд существенных преимуществ:

- Малый вес
- Высокая чувствительность
- Электромагнитная совместимость
- Возможность объединения в сети и возможность мультиплексирования
- Совместимость с конструкциями из полимерных композиционных материалов (ПКМ)
- Возможность измерения множества величин

Также большим преимуществом оптоволоконных датчиков является возможность измерения множества параметров:

- Деформация, давление, сила
- Электрические и магнитные поля
- Звук и вибрация
- pH и вязкость
- Биологические молекулы, бактерии и пр.

### **1. Классификация оптоволоконных датчиков**

Интерферометрические датчики (interferometric sensors):

- Интерферометр Фабри-Перо (Fabry-Perot)
- Интерферометр Маха-Цендера (Mach-Zender)

– Интерферометр Майкельсон (Michelson)

– Интерферометр Саньяка (Signac)

Датчики на основе решеток (Grating-based sensors (FBG)):

– Волоконная брэгговская решетка (Fiber Bragg grating (FBG))

– Длиннопериодная волоконная решетка (Long period grating (LPG))

– Чирпированная брэгговская решетка (Chirped Fiber Bragg grating)

– Наклонная брэгговская решетка (Tilted Fiber Bragg grating)

Распределенные датчики (Distributed optical fibre sensor (DOFS))

– Рамановское рассеяние (Raman scattering)

– Рэлеевское рассеяние (Rayleigh scattering)

– Бриллюэновское рассеяние (Brillouin scattering)

Прочие оптоволоконные датчики

– Поверхностный плазмонный резонанс (Surface Plasmon Resonance Fiber-Optic Sensors)

– Фотонно-кристаллическое оптическое волокно (Photonic-Crystal Fibers for Sensing)

– Жидкокристаллическое оптическое волокно (Liquid Crystal Optical Fibers)

## **2. Интерферометрические датчики**

Наиболее часто встречаемые волоконно-оптические схемы это волоконный интерферометр Маха-Цендера, волоконный интерферометр Мейкельсона, волоконный интерферометр Фабри-Перо, волоконный интерферометр Саньяка. Интерферометрические сенсоры основаны на использовании резонатора на пути проходящего излучения. Для совмещения или разделения излучений плеч используются оптоволоконные разветвители и полностью отражающие зеркала. Зеркалами обычно являются многослойные диэлектрические покрытия, нанесенные на торец оптоволокна [3].

За счет возникающего явления интерференции света возможно определение соответствующих параметров материала или происходящих в

нем процессов. Этот способ позволяет измерять сверх малые деформации с высокой частотой, что позволяет регистрировать акустические волны в материале.

Датчики Фабри-Перо обладают разрешением до 0,15 мк, диапазоном рабочих деформаций  $\pm 0,1 \%$  и температур от  $-40^{\circ}\text{C}$  до  $250^{\circ}\text{C}$  [4]. Датчики Фабри-Перо компактны, как правило имеют длину от 1 мм до 20 мм. Основной их недостаток – низкая способность интегрироваться в единое оптоволокно. Датчики Фабри-Перо способны регистрировать ультразвуковые колебания и акустическую эмиссию. Возможно применение таких датчиков в авиационных конструкциях из ПКМ для регистрации акустических волн для выявления повреждений структуры.

### **3. Волоконная брэгговская решетка (Fiber Bragg Sensing Technology)**

#### **3.1. Общие положения**

В качестве чувствительного элемента точечных волоконно-оптических датчиков выступает волоконная брэгговская решетка (ВБР), способная отражать определенные длины волн света и пропускать все остальные. Этот эффект достигается путем создания периодического изменения показателя преломления в сердцевине волокна.

При прохождении лазерного излучения через волокно часть его на определенной длине волны отражается от решетки. Этот пик отраженного излучения регистрируется измерительной аппаратурой. В результате воздействия многих физических параметров изменяется интервал между узлами решетки Брэгга, а также коэффициент преломления волокна.

Соответственно, изменяется длина волны излучения, отраженного от решетки. По изменению длины волны можно определить точные характеристики изменений.

При воздействии на оптическое волокно (температура, давление и др.) показатель преломления и расстояние между ячейками решетки изменяются и от нее отражаются волны другой длины. По изменению отраженной длины

волны определяется необходимые характеристики (температура, давление, деформация и др.).

Чувствительный элемент такого датчика не содержит электронных компонент и поэтому он является полностью пассивным, что означает возможность использовать его в зоне повышенной взрывоопасности, агрессивности, сильных электромагнитных помех. На одно волокно может быть установлено множество брэгговских решеток, каждая из которых дает отклик на собственной длине волны. В этом случае вместо точечного датчика мы получаем распределенную систему регистрации с мультиплексированием по длине волны.

Использование длины волны света в качестве информационного параметра делает датчик нечувствительным к долговременным дрейфам параметров источника и приемника излучения, а также случайным затуханиям оптической мощности в волокне.

Преимущества оптоволоконных датчиков на основе брэгговских решеток:

- Широкий диапазон измерений
- Возможность интеграции датчика в структуру объекта
- Пожаро- и взрывобезопасность
- Интеграция нескольких датчиков в одном оптоволоконном канале
- Устойчивость к электромагнитным помехам
- Устойчивы к действиям окружающей среды
- Возможность мультиплексирования

### **3.2. Системы опроса оптоволоконных датчиков на основе брэгговских решеток**

Основной принцип работы датчика на основе брэгговских решеток это выделении информации из отраженного от решетки света. Для этого применяются специальные устройства называемые интеррогаторами,

которые измеряют сдвиг отраженной волны и преобразуют его в электрический сигнал.

По принципу преобразования длины волны интеррогаторы делятся на следующие типы:

- Преобразователи длина волны – амплитуда (Wavelength-Amplitude conversion)
- Преобразователи длина волны – частота (Wavelength-Frequency conversion)
- Преобразователи длина волны – фаза (Wavelength-Phase conversion)
- Преобразователи длина волны – время (Wavelength-Time conversion)
- Преобразователи длина волны – смещение (Wavelength-Position conversion)

#### 4. Распределенные оптоволоконные датчики (Distributed Sensing Technology)

##### 4.1 Общие положения

При распределенном волоконно-оптическом методе измерения кабель является линейным датчиком, представляющим собой непрерывный распределенный чувствительный элемент на всем своем протяжении.

Для определения места изменения параметра в оптоволоконном кабеле применяется полупроводниковый лазер и метод основывается на вынужденном комбинационном рассеянии.

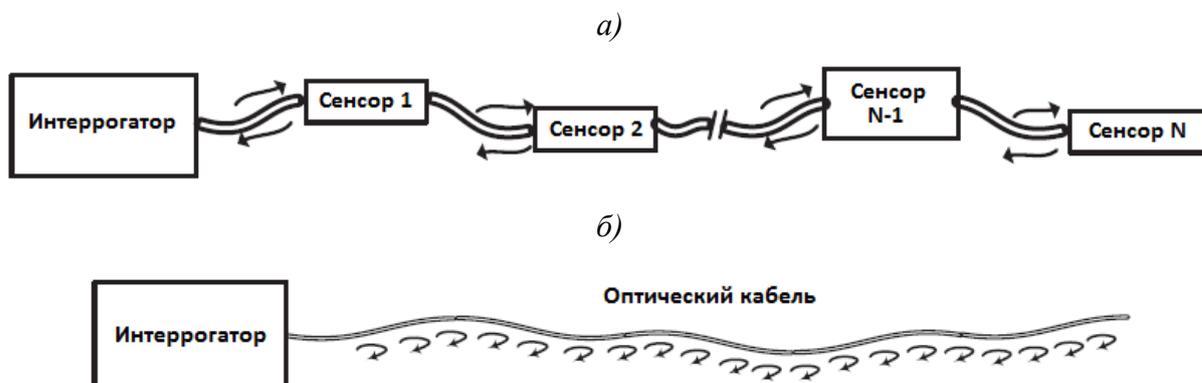


Рис. 1 – Система оптоволоконных датчиков: а – оптоволоконные датчики на основе брэгговской решетки; б – распределенные оптоволоконные датчики

Существует несколько способов обработки сигнала от при использовании распределенного датчика: оптоволоконная рефлектометрия на основе рассеивания Рэлея (optical time-domain reflectometry, OTDR), оптоволоконная рефлектометрия на основе рассеивания Рамана (Raman optical time-domain reflectometry, ROTDR) и оптоволоконная рефлектометрия на основе рассеивания Бриллюэна (Brillouin optical time-domain reflectometry, BOTDR).

При изменении температуры, изменяется структура оптоволоконной структуры. Когда свет от лазера попадает в область изменения температуры, то он взаимодействует с измененной структурой оптоволоконной структуры и помимо прямого рассеяния света, появляется отраженный свет. Блок обработки измеряет скорость распространения и мощность как прямого, так и отраженного света и определяет место изменения температуры.

Благодаря тому, что свойства оптического световода можно варьировать в широких диапазонах, существует множество типов волокон, каждый из которых по своим свойствам удовлетворяет определенным требованиям, в зависимости от применения. Физические воздействия на волокно, такие как давление, деформация, температурное изменение, влияют на свойства световода в месте воздействия и можно, измерив изменение свойств волокна в данной точке, вычислить параметры окружающей среды.

Таким образом, волоконные сенсоры незаменимы для отраслей, связанных с горючими и взрывоопасными материалами, например, угле-, нефте- и газодобычи и пр. для использования в системах пожарной сигнализации различных сооружений.

Оптическая рефлектометрия во временной области (Optical time-domain reflectometry (OTDR)) лежит в основе всех систем опроса распределенных оптоволоконных датчиков.[6]

## **5. Применение оптоволоконных методов для мониторинга структурной целостности конструкций**

### **5.1 Акустическая эмиссия**

В настоящее время прослеживаются непрерывная тенденция увеличения процента использования композиционных материалов в конструкции самолетов. Однако повреждения в конструкциях из ПКМ выявлять значительно сложнее чем металлических – трещины и расслоения в материале могут происходить без повреждения поверхностных слоев. С помощью мониторинга акустической эмиссии можно выявлять появление таких внутренних повреждений анализируя исходящие от них звуковые волны, а также выявлять их расположение. Обычные пьезо-акустические датчики плохо применимы в авиакосмической области благодаря своей чувствительности к электромагнитным помехам, массивным соединительным кабелям, сложностью с мультиплексированием и не возможностью применения во взрывоопасных зонах.

Применение оптоволоконных распределенных систем для мониторинга акустической эмиссии лишено вышеуказанных недостатков.

Также возможна локализация источника акустической эмиссии. Для этих целей в статье [7] был применен один из классов методов искусственного интеллекта, а именно метод опорных векторов (Support Vector Regression (SVR))

### **5.2 Локализация дефектов**

Мониторинг состояния конструкций является критически важной задачей для обеспечения безопасности, выявления повреждений и предсказания срока службы конструкции особенно в аэрокосмической, нефтегазодобывающей и др. областях.

Среди различных методов волны Лэмба имеют значительный потенциал выявления повреждений и дефектов благодаря чувствительности к малым

повреждениям и возможности распространения на сравнительно большие расстояния.

Применение оптоволоконных датчиков на основе брэгговских решеток для детектирования волн Лэмба, в том числе в качестве фазированной решетки показано в статье [8]. Имея малые размеры и вес такой датчик может работать в жестких условиях эксплуатации – при большой влажности, под водой, при высоких температурах, а также может быть встроен в структуру композиционного материала.

Также возможна генерация звука с помощью оптоволокна и источника лазерного излучения.

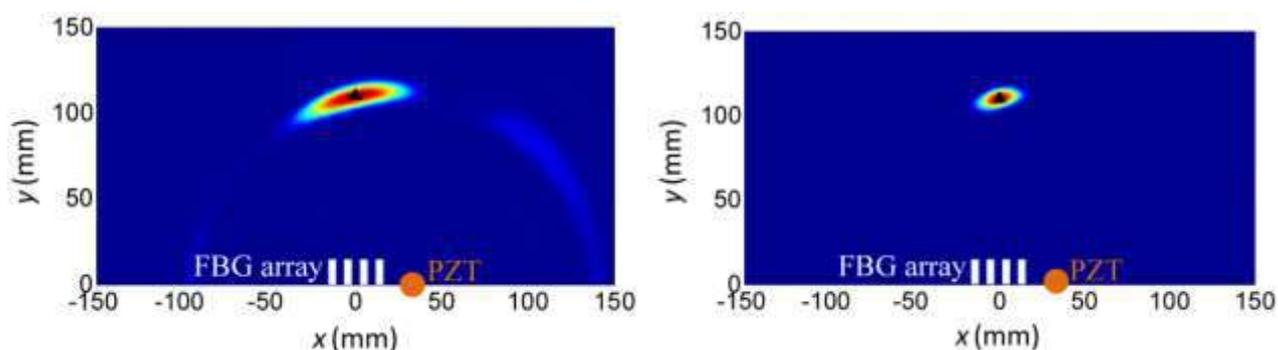


Рис. 2 – Результаты детектирования дефектов с использованием волн Лэмба и фазированной решетки с использованием оптоволоконных датчиков на основе брэгговских решеток

### 5.3 Измерение температуры

Под волоконно-оптическим измерением понимают применение оптоэлектронных приборов для измерения температуры, при которой стеклянные волокна используются в качестве линейных датчиков. Измерение температуры может производиться как с помощью оптоволоконных датчиков на основе брэгговских решеток, так и с помощью опроса распределенных оптоволоконных датчиков.

Типичными случаями применения линейных волоконных температурных датчиков являются сферы, связанные с безопасностью, например, системы пожарного оповещения в автомобильных, железнодорожных или сервисных туннелях; термический контроль силовых

кабелей и воздушных линий передач для оптимизации производственных отношений; повышение эффективности нефтяных и газовых скважин; обеспечение безопасного рабочего состояния промышленных индукционных плавильных печей; контроль герметичности контейнеров с сжиженным природным газом на судах в разгрузочных терминалах; обнаружение утечек на плотинах и запрудах; контроль температуры при химических процессах; обнаружение утечек в трубопроводах.

Из-за своей большой стоимости и высокой технологической значимости аварийный выход из строя силовых высоковольтных кабельных линий является чрезвычайным происшествием, требующим срочного и дорогостоящего ремонта. Во многих случаях причиной аварийности кабельной линии являются локальные перегревы, которые могут быть вызваны повышением токовой нагрузки в линии, ухудшением условий охлаждения кабеля по длине, или же являются результатом возникновения некоторых дефектов в изоляции кабеля и муфт.



Рис. 3 – Пример применения оптоволоконных датчиков для измерения температуры кабеля

## 5.4 Напряжение и деформация

Мониторинг механических напряжений внутри конструкций является одной из наиболее часто решаемых задач с помощью оптоволоконных датчиков. По значениям напряжений внутри конструкций возможна оценка ее формы что особенно важно для применения в умных конструкциях.



Рис. 4 – Арочный автомобильный двухполосный мост в поселке Языково Ульяновской области (общий вид)

## 6. Выводы

Использование оптоволоконных датчиков для мониторинга состояния конструкций, в том числе конструкций из полимерных композиционных материалов являются весьма перспективным. Увеличивающееся применения композиционных материалов в авиационной технике, а также создание и применение в будущем умных материалов и конструкций, в том числе и с адаптивными свойствами потребует все более и более совершенной системы мониторинга состояния конструкции, а также оценки ее формы, остаточного ресурса и других параметров.

Совершенствующиеся системы обработки данных от оптоволоконных датчиков позволит существенно уменьшить габариты системы мониторинга, а также улучшить другие ее параметры.

## Литература

1. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России. 2015 стр. 149.

2. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад //Наука и жизнь. 2010. №4. С. 2–7.
3. Лиокумович Л.Б. Волоконнооптические интерферометрические измерения Ч. 1. Волоконно-оптические интерферометры. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2007. 110 с.
4. Yoshino T., Kurosawa K., Itoh K., Ose T. Fiber-optic Fabry-Perot interferometer and its sensor applications //IEEE J. Quant. Elect. 1982. Vol.4. P. 626–665.
5. Ganziy, D., Bang, O., & Rose, B. Technology for Polymer Optical Fiber Bragg Grating Fabrication and Interrogation. // 2017 DTU Fotonik.
6. Hartog, Arthur H - An introduction to distributed optical fibre sensors // 2017, CRC Press
7. Yaozhang SAI, Xiuxia ZHAO, Dianli HOU, Mingshun JIANG Acoustic Emission Localization Based on FBG Sensing Network and SVR Algorithm //PHOTONIC SENSORS / Vol. 7, No. 1, 2017: 48–54
8. Zhenhua Tian, Lingyu Yu, Xiaoyi Sun, Bin Lin Damage localization with fiber Bragg grating Lamb wave sensing through adaptive phased array imaging //SAGE Publications Structural Health Monitoring Volume 17 Issue 1.

УДК 621.78

## **Воздействие нестационарных воздушных потоков на свойства полимерных композиционных материалов**

Иванов Д.А.<sup>1</sup>, к.т.н.; Колосков А.А.<sup>1</sup>

[ivanov.denis.71@mail.ru](mailto:ivanov.denis.71@mail.ru), [koloskov16@gmail.com](mailto:koloskov16@gmail.com)

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет  
гражданской авиации*

### ***Аннотация:***

В данной работе представлены результаты исследования влияния обработки пульсирующим дозвуковым газовым потоком на свойства полимерных композиционных материалов используемых в авиастроении.

### ***Ключевые слова:***

полимерные композиционные материалы, механические свойства, газовый поток.

### **Введение**

Полимерные материалы в большей степени поглощают энергию механических колебаний по сравнению с металлическими.

Внешнее воздействие может оказывать влияние на структуру полимеров, так, для полимера с линейной макромолекулярной структурой в условиях действия внешнего напряжения происходит перемещение макромолекул относительно друг друга.

Известно, что прочность торцового контакта макромолекул более чем на порядок превышает прочность бокового контакта и макромолекулы могут

ориентироваться параллельно направлению приложения нагрузки. При этом механические свойства полимера в направлении ориентации увеличиваются до 5 раз, а в перпендикулярном направлении уменьшаются до 2 раз по сравнению с исходным значением. Анизотропия прочности объясняется изменением соотношения торцового и бокового контактов макромолекул полимера.

Кроме того, влияние на свойства полимеров могут оказывать процессы старения, интенсифицирующиеся под действием механических напряжений.

Исследовалось влияние нестационарных дозвуковых воздушных потоков – газоимпульсной обработки [1–10] на механические и эксплуатационные свойства некоторых композиционных полимерных материалов. Обдув осуществлялся в течение 15 минут без использования нагрева при частоте пульсаций воздушного потока порядка 1130 Гц и звуковом давлении до 120 дБ. Все образцы располагались поперек газового потока. Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1

Воздействие пульсирующего газового потока на свойства полимерных композиционных материалов

Материал	Положение относительно газового потока	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	КС кДж/м <sup>2</sup>
текстолит	поперек	129	1	36,7
	вдоль	то же	то же	то же
	без обдува	95	1	33,6
гетинакс	поперек	35	0	15
	без обдува	80	0	15
стеклотекстолит	поперек	480	0	175
	без обдува	360	0	170
углепластик КМУ-4Л	поперек	214	-	85
	без обдува	160	-	81

Газоимпульсная обработка текстолита дала результаты увеличения ударной вязкости при поперечном направлении обдува, совпадающем с

направлением динамического нагружения. Так, у необдутых образцов ударная вязкость КС в среднем составила  $33,6 \text{ кДж/м}^2$ , у обдутых образцов ударная вязкость составила  $36,7 \text{ кДж/м}^2$ , что на 9,2% больше. Текстолитовый лист, из которого были вырезаны образцы квадратного сечения, имел толщину 11,8 мм. Предел прочности текстолита при расположении обдуваемых образцов поперек газового потока в среднем составил 129 МПа, что на 35,8% больше, чем у необдутых (95 МПа). Такое же упрочнение наблюдалось при продольном расположении образца относительно газового потока. Относительное удлинение во всех случаях около 1%.

В случае гетинакса ударная вязкость при обдуве поперек потока совпадает у обдутых и необдутых образцов. Предел прочности обдутых поперек потока образцов составил в среднем 35 МПа, что на 56% ниже, чем у необдутых (80 МПа).

Плоские образцы из стеклотекстолита обдували с широкой стороны. Стеклотекстолитовый лист (марка СТЭФ-НТ), из которого были вырезаны образцы, имел толщину 2 мм. У необдутых образцов ударная вязкость составила в среднем  $170 \text{ кДж/м}^2$ , в случае обдутых в течение 15 минут образцов ударная вязкость составила  $175 \text{ кДж/м}^2$ , что всего на 3% больше.

Вместе с тем, если при статическом изгибе необдутые образцы полностью разрушались по достижении угла 45 градусов, то в случае обдутых образцов полного разрушения не происходит даже при складывании вдвое. При этом предел прочности стеклотекстолита может повышаться с 360 до 480 МПа или на 33%.

В случае стеклотекстолитового листа (марка СТЭФ-Ш) толщиной 5,2 мм снижение продолжительности обдува до 10 минут при поперечном расположении образца относительно пульсирующего воздушного потока приводит к более значительному росту ударной вязкости с  $89 \text{ кДж/м}^2$  на до  $114 \text{ кДж/м}^2$  или на 28% (рис. 1). Также были проведены испытания образцов из стеклотекстолита на изгиб. Обдув и изгиб осуществлялись

перпендикулярно слоям. Результаты испытаний представлены в таблице 2. Эти данные свидетельствуют о положительном влиянии обработки пульсирующим газовым потоком на изгибную прочность стеклотекстолита, рост которой превышает 9%, причем имеется оптимальная продолжительность обработки, по превышении которой положительный эффект уменьшается.

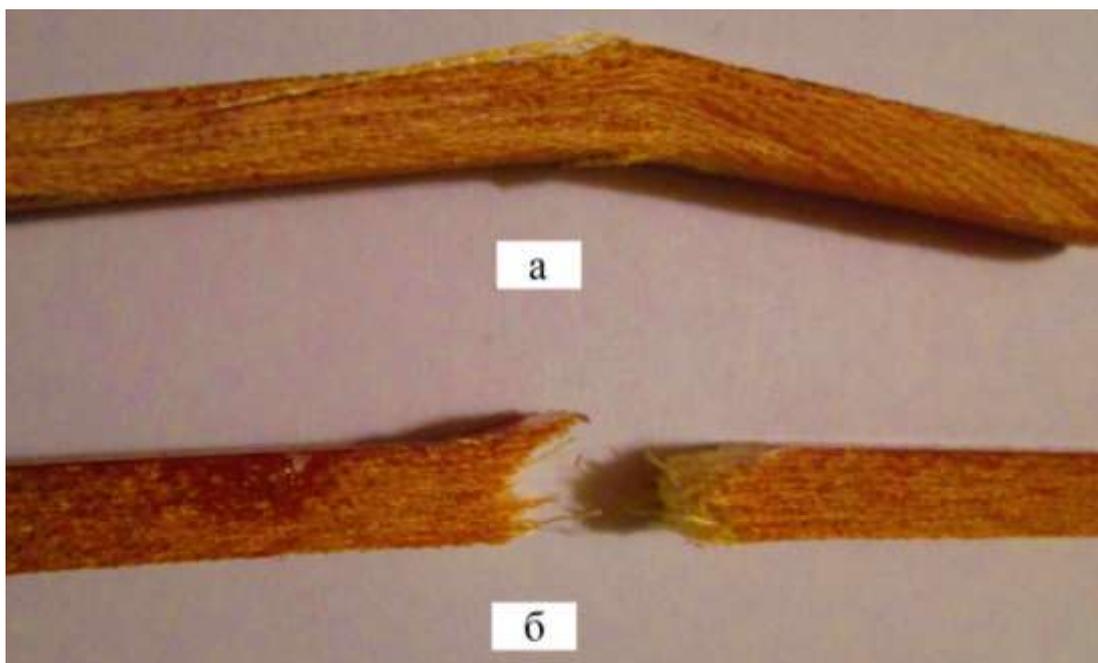


Рис. 1 – Стеклотекстолит, испытания на динамический изгиб  
а – обдув 10 мин поперек, б – без обдува

Таблица 2

Воздействие продолжительности воздействия пульсирующего газового потока на изгибную прочность стеклотекстолита

Продолжительность обработки	без обработки	2,5 мин	5 мин	10 мин
$\sigma_{\text{изг}}$ МПа	458	462	500	469

При обдуве углепластика КМУ-4Л в течение 10 минут и поперечном расположении образцов относительно пульсирующего воздушного потока

наблюдается рост ударной вязкости с  $81 \text{ кДж/м}^2$  до  $85 \text{ кДж/м}^2$  или на 5% и рост предела прочности с 160 МПа до 214 МПа или на 34%.

Обдув в течение 15 минут углепластика КМУ-4Л привел к снижению ударной вязкости с  $81 \text{ кДж/м}^2$  до  $75,5 \text{ кДж/м}^2$  при расположении образцов как в продольном, так и в поперечном направлении относительно пульсирующего воздушного потока. Удары наносились со стороны торцов слоев (рис. 2). Предел прочности при поперечном направлении обдува снизился с 160 МПа до 120 МПа при поперечном направлении обдува и до 110 МПа при продольном.

В случае обдува ударных образцов в течение 10 минут перпендикулярно слоям, поперек потока, и направлении удара, совпадающем или противоположном направлению обдува, наблюдается рост ударной вязкости в сравнении с образцами, не подвергавшимися обработке пульсирующим воздушным потоком с  $103 \text{ кДж/м}^2$  до  $113 \text{ кДж/м}^2$  или на 9,7% (рис. 3). При снижении продолжительности обдува до 2,5 мин. рост ударной вязкости в сравнении с образцами, не подвергавшимися обработке пульсирующим воздушным потоком с  $103 \text{ кДж/м}^2$  до  $130 \text{ кДж/м}^2$  или на 26,2% (рис. 4.). Обдув в течение 15 минут углепластика КМУ-4Л привел к снижению ударной вязкости до  $109 \text{ кДж/м}^2$  при том же расположении образцов (рис. 5). С момента обдува и до испытания промежуток времени был одинаков и составил 10 суток (Табл. 3).



Рис. 2 – КМУ-4Л

а – без обдува, б – обдув 15 минут поперек, в – обдув 15 минут вдоль.  
Обдув и удар со стороны слоев

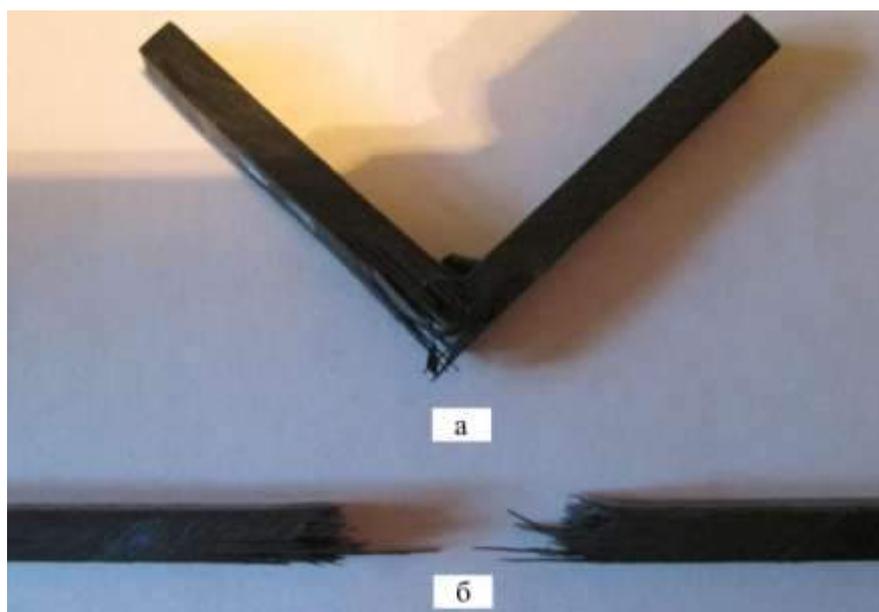


Рис. 3 – КМУ-4Л. а – обдув 10 минут поперек потока, перпендикулярно слоям.  
Направление удара совпадает с направлением обдува. б – без обдува



Рис. 4 – КМУ-4Л

Обдув 2,5 минуты поперек потока, перпендикулярно слоям. Направление удара совпадает с направлением обдува



Рис. 5 – КМУ-4Л

Обдув 15 минут поперек потока, перпендикулярно слоям.  
Направление удара совпадает с направлением обдува

Таблица 3

Воздействие продолжительности воздействия пульсирующего газового потока на ударную вязкость КМУ-4Л при обдуве перпендикулярно слоям

Продолжительность обработки	без обработки	2,5 мин	5 мин	10 мин	15 мин
КС кДж/м <sup>2</sup>	103	130	97	113	109

Дальнейшие исследования влияния продолжительности воздействия пульсирующего газового потока на свойства КМУ-4Л осуществлялись путем испытаний на изгиб. Результаты испытаний представлены в таблице 4.

Таблица 4

Воздействие продолжительности воздействия пульсирующего газового потока на изгибную прочность КМУ-4Л

Время обдува, мин	Положение образца при обдуве	$\sigma_{\text{изг}}$ перпендикулярно слоям, МПа	$\sigma_{\text{изг}}$ параллельно слоям, МПа
0	без обдува	258	281
5	поперек потока перпендикулярно слоям	344	357
	поперек потока параллельно слоям	381	427
	вдоль потока	362	373
10	поперек потока параллельно слоям	323	351
	вдоль потока	295	311
15	поперек потока параллельно слоям	196	229

В таблице 5 приведены результаты исследования изгибной прочности подвергнутого газоимпульсной обработке КМУ-4Л при различных временных интервалах между обработкой и испытанием. Поперечное сечение образцов составляло  $2,5 \times 13 \text{ мм}^2$ . Положение образца при обдуве и динамическом нагружении поперек потока перпендикулярно слоям.

Результаты испытаний показали, что механические свойства КМУ-4Л, подвергнутого газоимпульсной обработке, практически не меняется со временем.

Свойства подвергнутого газоимпульсной обработке КМУ-4Л при различных временных интервалах между обработкой и испытанием

Время обдува, мин	Положение образца при обдуве	$\sigma_{\text{изг}}$ перпендикулярно слоям, МПа	Интервал между обработкой и испытанием, сут.
2,5	поперек потока перпендикулярно слоям	308	0
		297	6
		307	12
		306	19
		298	30
5	поперек потока перпендикулярно слоям	203	3
		218	11
		286	19
0	без обдува	211	-

Эти и ранее полученные данные свидетельствуют о положительном влиянии обработки пульсирующим газовым потоком на комплекс механических свойств КМУ-4Л при условии ее продолжительности, не превышающей определенное время, зависящее от размера обрабатываемого изделия и амплитудно-частотных характеристик газового потока (отношение частоты колебаний газового потока к частоте собственных колебаний изделия).

### Выводы

Таким образом, воздействие пульсирующих газовых потоков на термореактивные полимерные материалы, включая слоистые композиционные, может вызывать существенные, в том числе положительные изменения их механических и эксплуатационных свойств.

### Литература

1. Иванов Д.А. Повышение конструктивной прочности материалов за счет воздействия пульсирующих дозвуковых низкочастотных газовых потоков. Монография. – СПб.: Изд-во СПбГУСЭ, 2008. – 123 с.

2. Булычев А.В., Иванов Д.А. Воздействие газоимпульсной обработки на структуру, свойства и напряженное состояние металлических изделий // Технология металлов. – 2013. – №11. – С. 30–33.
3. Иванов Д.А., Засухин О.Н. Использование пульсирующего дозвукового газового потока для повышения эксплуатационных свойств металлических изделий // Технология металлов. – 2015. – № 1. – С. 34–38.
4. Иванов Д.А., Засухин О.Н. Повышение коррозионной стойкости конструкционных сталей газоимпульсной обработкой // Технология металлов. – 2015. – №10. – С. 27–31.
5. Иванов Д.А., Засухин О.Н. Обработка инструментальных сталей пульсирующими газовыми потоками // Технология металлов. – 2016. – №9. – С. 39–43.
6. Иванов Д.А., Засухин О.Н. Газоимпульсная обработка закаленных сталей // Технология металлов. – 2017. – №6. – С. 17–22.
7. Иванов Д.А., Засухин О.Н. Повышение конструктивной прочности машиностроительных материалов в результате сочетания термической и газоимпульсной обработки // Двигателестроение. – 2012. – №3. – С. 12–15.
8. Иванов Д.А., Засухин О.Н. Обработка пульсирующим газовым потоком высокопрочных и пружинных сталей // Двигателестроение. – 2014. – №3. – С. 34–36.
9. Иванов Д.А., Засухин О.Н. Сочетание закалки сталей с обработкой пульсирующими газовыми потоками // Двигателестроение. – 2015. – №4. – С. 34–36.
10. Иванов Д.А., Засухин О.Н. Влияние условий газоимпульсной обработки на механические свойства сталей // Двигателестроение. – 2016. – №4. – С. 30–34.

УДК 666.3.022:542.65:546.831-31:546.64-31

## **3D-печать стабилизированного оксида циркония сложной формы методом стереолитографии**

Комиссаренко Д.А.<sup>1</sup>, к.х.н.; Соколов П.С.<sup>1</sup>, к.х.н.;  
Евстигнеева А.Д.<sup>1</sup>; Шмелёва И.А.; Досовицкий А.Е.<sup>2</sup>

[komissarenko.d@gmail.com](mailto:komissarenko.d@gmail.com); [dossov@com2com.ru](mailto:dossov@com2com.ru)

<sup>1</sup> НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА, Москва, Россия

<sup>2</sup> ЗАО «Неохим», Москва, Россия

### ***Аннотация:***

Предложены новые композиции на основе моно- и три-акрилатов с высоким содержанием диоксида циркония для 3D печати керамики сложной формы. Композиции на основе изоборнил- и изодецил акрилата с наполнением 75 вес. % диоксида циркония показали подходящие для стереолитографии реологические свойства – псевдопластичность и вязкость  $< 2 \text{ Па}\cdot\text{с}$  при  $30 \text{ с}^{-1}$ . Данные растровой электронной микроскопии не выявили у сформированных керамических объектов видимых дефектов.

### ***Ключевые слова:***

оксид циркония, 3D-печать, стереолитография, керамика.

Стереолитография является перспективным методом 3D-печати, позволяющим формировать керамические изделия сложной формы с высоким пространственным разрешением и высоким качеством получаемой поверхности [1–5]. В основе принципа лежит послойное отверждение жидких мономеров с керамическим наполнителем посредством УФ-излучения. После формирования полимерного каркаса, «сырец» подвергается термообработке для удаления органического связующего с последующим спеканием детали при повышенных температурах.

Одним из наиболее важных критериев, обеспечивающих печать керамических изделий высокого качества с помощью стереолитографии является приготовление суспензий, отвечающих ряду требований. Суспензии должны обладать подходящими реологическими свойствами - низкой вязкостью (не более 3 Па·с), высокой текучестью, а также устойчивостью к седиментации. Для обеспечения эффективного «спаивания» отвержденных слоев и предотвращения образования трещин в сырце, суспензия должна обладать хорошей проникающей способностью для УФ-излучения [3]. Кроме того, для получения керамического изделия высокой плотности необходимо достичь максимально возможного наполнения керамическим порошком. В тоже время, при увеличении концентрации керамических частиц, экспоненциально возрастает вязкость суспензии и резко снижается глубина ее отверждения.

Суспензии обычно имеют сложный состав, где в качестве ключевых компонентов выступают фотоотверждаемые мономеры/олигомеры, фотоинициаторы, керамический порошок, а также поверхностно-активные вещества, стабилизирующие керамические частицы в органической среде и предотвращающие их сегрегацию. Также в состав суспензий могут входить всевозможные растворители и УФ-поглотители.

При 3D-печати диоксида циркония методом стереолитографии создаются дополнительные сложности в силу его высокой плотности

(>6,0 г/см<sup>3</sup>), высокого коэффициента преломления (>2,15) и высокой дисперсии ( $V_d \sim 33$ ). В силу указанных причин работ, посвященных получению суспензий с наполнением из ZrO<sub>2</sub> подходящих для 3d-печати методом SLA и изучению их свойств, относительно немного [1–3].

Целью данной работы являлась разработка композиций с высоким содержанием стабилизированного оксида циркония для 3D-печати керамики сложной формы, а также изучению их реологических свойств.

### Экспериментальная часть

В настоящей работе порошки стабилизированного оксида циркония с 3 и 8 мол. % оксида иттрия (3YSZ и 8YSZ, соответственно) были получены методом соосаждения из водных растворов оксихлорида циркония и нитрата иттрия водным раствором аммиака с последующей гомогенизацией продукта в бисерной мельнице, его сушкой и термообработкой при температуре 1000°C. Данные концентрации оксида иттрия позволяют реализовать два основных состояния системы ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: частичную и полную стабилизацию с формированием тетрагональной и кубической модификаций оксида циркония.

В качестве органической основы для суспензий был использован ряд коммерчески доступных мономеров с различным содержанием акрилатных групп (см. табл. 1).

Таблица 1  
Сводная таблица свойств мономеров для приготовления суспензий со стабилизированным оксидом циркония при 20°C

Мономер	Индекс	Молекулярная масса (г/моль)	Плотность (г/см <sup>3</sup> )	Вязкость (Па×с)
Триметилпропантриол триакрилат	TMPTA	296,4	1,11	130
1,6 гександиол диакрилат	HDDA	226,3	1,01	9
Изоборнил акрилат	IBOA	208,3	0,99	2
2-гидроксиэтил акрилат	HEA	116,1	1,011	8
2-гидроксиэтил метакрилат	HEMA	130,1	1,073	11
2-феноксиэтил акрилат	PHEA	192,2	1,104	10
Изодецил акрилат	IDA	212,3	0,875	5

В качестве поверхностно активной добавки использовали коммерчески доступный ВУК w969 (ВУК Additives & Instruments). ВУК w969 представляют собой смесь 2-феноксиэтанола и алканоламмониевой соли кислого полиэфира. В качестве фотоинициатора использовали этил (2,4,6-триметил бензоил) фенилфосфинат.

Суспензии для 3D-печати готовили следующим образом: смесь акрилатного мономера, поверхностно-активного вещества и фотоинициатора (1 мас. % по отношению к массе мономера) смешивали в полипропиленовой емкости; затем порошок диоксида циркония постепенно добавляли в органическую среду до тех пор, пока не был достигнут желаемый уровень наполнения. Смесь гомогенизировали, используя высокоэнергетический миксер SpeedMixer DAC 400.2 VAC-P (Hauschild, Германия). Параметры перемешивания составляли 2 мин при 800 об/мин и 1 мин при 2000 об/мин с последующей вакуумной дегазацией при 10 мбар. Для большей гомогенизации керамических порошков в полипропиленовые емкости также загружался циркониевый бисер 1,5 мм.

Для изготовления керамических объектов сложной формы в настоящей работе использовался коммерчески доступный и недорогой 3D-принтер Ember (Autodesk, США) [6]. Длина волны УФ-проектора составляла 405 нм. Объекты печатались с толщиной слоя 25 и 50 мкм. После печати сырцы промывали исходным мономером в ультразвуковой ванне и сушили при комнатной температуре около 3 дней. Удаление органической связки проводили со скоростью нагрева 1°C/мин до 800°C на воздухе после чего осуществляли спекание образцов при 1600°C в течение 2 ч.

Свойства исходных порошков, суспензий, а также сырцов и спеченной керамики осуществляли с помощью ряда физико-химических методов. Удельная площадь поверхности синтезированных порошков определялась методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота по методу BET на анализаторе TriStar 3000 (Micromeritics, США). Распределение частиц по

размерам было получено методом лазерной дифракции с помощью прибора MasterSizer 2000 с проточным блоком жидкостного диспергирования Hydro 2000G (Malvern Instruments, США). Особенности морфологии частиц порошков и микроструктуру поверхности сырцов, и спеченной керамики изучали с помощью растровой электронной растровой микроскопии на приборах JSM 7100 F (Jeol, Япония) и SU1510 (Hitachi, Япония), соответственно. Реологические свойства суспензий изучались на реометре Physica MCR 52 (Anton Paar, Австрия) в диапазоне скоростей сдвига от 10 до 200 с<sup>-1</sup> при 20°C. Использовалась измерительная схема плоскость-плоскость с измерительным диском диаметром 25 мм и зазором 0,200 мм.

### **Основные результаты**

Анализ синтезированных порошков показал, что оксид циркония, стабилизированный 8 мол. % иттрия, имел несколько более высокую удельную площадь поверхности (12 м<sup>2</sup>/г) по сравнению с тетрагональным порошком (6,5 м<sup>2</sup>/г). Напротив, насыпная плотность, полученная в результате утряски порошков в колбе, для 8YSZ и 3YSZ составляла 1,5 г/см<sup>3</sup> и 1,8 г/см<sup>3</sup>, соответственно [7]. Насыпная плотность является важной характеристикой порошков, влияющей на наполнение суспензий. Согласно данным СЭМ, порошки 3YSZ состояли из частиц круглой формы размером 100 нм. Первичные частицы собраны в агрегаты размером около 1 мкм. Несмотря на идентичные условия синтеза и процедуру термической обработки, частицы порошка 8YSZ имеют неправильную форму и размер 50–70 нм. Лазерный дифракционный анализ показал, что как 3YSZ, так и 8YSZ имеют аналогичное распределение частиц со средним размером 1 мкм.

На рисунке 1 показаны кривые вязкости суспензий HDDA с 28 об. % диоксида циркония, стабилизированного 3 и 8 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В обоих случаях вязкость суспензий уменьшается с увеличением скорости сдвига, что указывает на псевдопластическое поведение композиций, предпочтительное для стереолитографических процессов [8, 9]. Для суспензии HDDA с 8YSZ

увеличение скорости сдвига с  $10 \text{ c}^{-1}$  до  $100 \text{ c}^{-1}$  приводит к снижению вязкости с  $7,2 \text{ Па}\cdot\text{с}$  до  $0,7 \text{ Па}\cdot\text{с}$ . В то же время вязкость суспензии с тетрагональным диоксидом циркония почти в 3 раза ниже вязкости суспензии с 8YSZ.

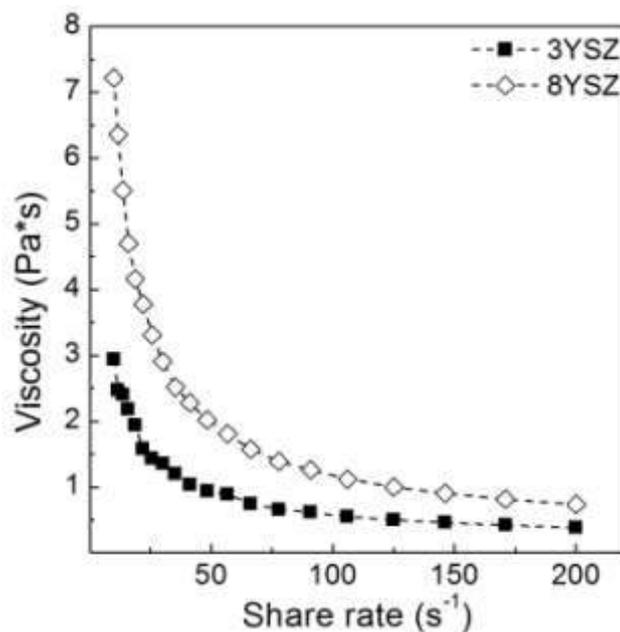


Рис. 1 – Кривые вязкости суспензий на основе HDDDA с 28 об. % 3YSZ и 8YSZ при  $20^\circ\text{C}$ .

Различная вязкость суспензий 8YSZ и 3YSZ может быть объяснена разницей в насыпной плотности порошков - как было упомянуто ранее, измеренная плотность 3YSZ составляет  $1,8 \text{ г/см}^3$ , а плотность 8YSZ составляет  $1,5 \text{ г/см}^3$ . Кроме того, удельная площадь поверхности  $\text{ZrO}_2$  снижается с уменьшением содержания иттрия. Для порошков с меньшей удельной площадью поверхности требуется меньше ПАВ, поэтому они предпочтительнее для приготовления суспензий.

Исследование реологических свойств суспензий с мономерами, представленными в Таб. 1 показало, что моноакрилатные мономеры (ИВОА, НЕА, НЕМА, РНЕА и ИДА) дают большее наполнение и, при прочих равных, более низкую вязкость в сравнении с 1,6-гександиол диакрилатом. С другой стороны, использование в качестве основы для приготовления суспензий исключительно мономеров с моно-акрилатными группами невозможно в

силу слабой их способности к УФ-отверждению. Поэтому при приготовлении суспензий с моноакрилатами ТМРТА в количестве 15 вес. % был выбран в качестве сшивающего агента.

Кривые вязкости суспензий на основе HDDA, ТМРТА-ИВОА и изодецил акрилата с ТМРТА представлены на рисунке 2.

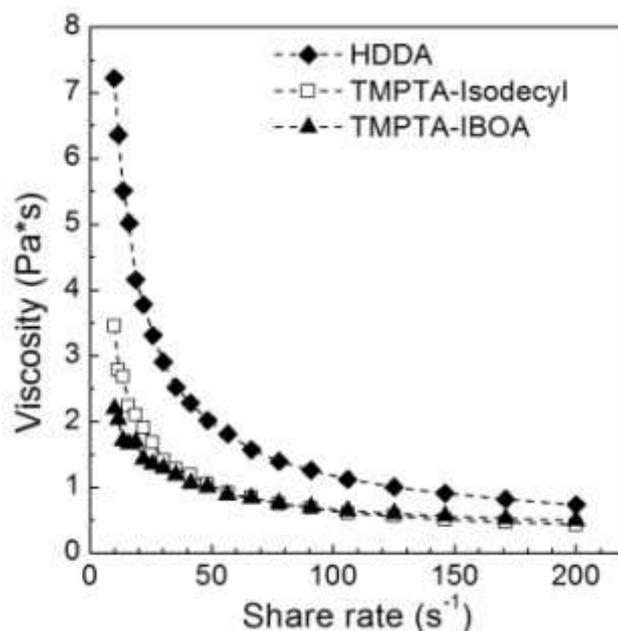


Рис. 2 – Кривые вязкости суспензий на основе HDDA, ТМРТА-ИДА и ТМРТА-ИВОА с 28 об. % 8YSZ при 20°C

Как видно из рисунка 2, использование суспензий с изодецил и изоборнил акрилатом может заметно снизить вязкость системы. При наполнении суспензии 28 об. % 8YSZ вязкость суспензии ИВОА-ТМРТА при 10 с<sup>-1</sup> была в три раза ниже (2,2 Па с), чем вязкость суспензии с HDDA (7,1 Па×с). Кривые вязкости суспензии на основе моно- и три-акрилатов также носили псевдопластической характер.

Чтобы оценить возможность использования мономеров ИВОА-ТМРТА и ИДА-ТМРТА в 3D-печати, были проведены исследования влияния времени засветки на отверждение суспензий с 28 об. % 8YSZ и различной органической составляющей. На рис. 3 представлена зависимость толщины

слоя отвержденного полимера от дозы УФ-излучения.

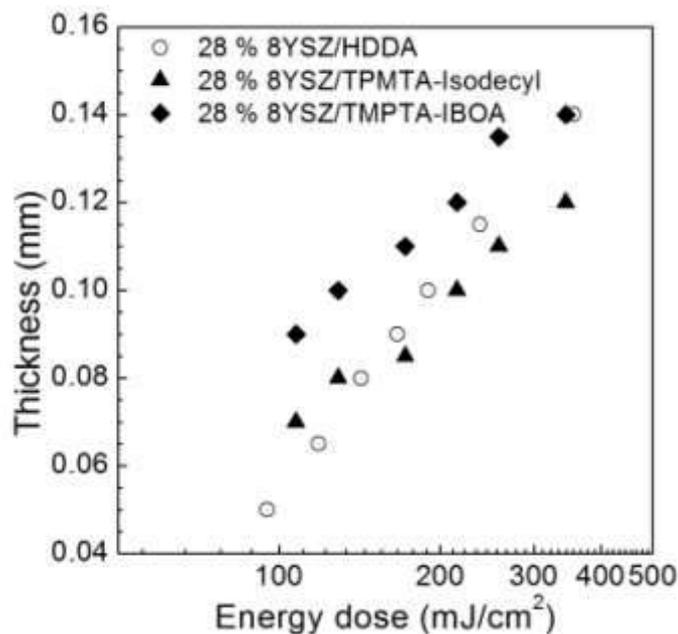


Рис. 3 – Зависимость толщины слоя суспензии от удельной энергии УФ-засветки суспензии с различной органической основой и 28 об. % 8YSZ при 20°C

Для суспензии на основе ИВОА толщина слоя возрастала от 90 до 140 мкм с увеличением дозы облучения от 108 мДж/см<sup>2</sup> до 344 мДж/см<sup>2</sup>, соответственно. Найденные значения свидетельствуют о том, что время засветки 5 с, равное примерно 100 мДж/см<sup>2</sup>, было достаточным для печати трехмерных объектов с толщиной слоя 50 мкм. Данная толщина была выбрана как оптимальная для 3D печати с точки зрения соответствующего разрешения и времени, затраченного на построение всего объекта (сырца).

Возможность трехмерной печати суспензиями на основе порошков оксида циркония и ТМРТА-ИВОА и ТМРТА-ИДА была проверена на коммерчески доступном стереолитографическом 3D-принтере Ember (Autodesk).

На Рис. 4 представлены 3D-объекты, сформированные на принтере Ember с использованием суспензии ТМРТА-ИДА с 75 вес. % наполнением 3YSZ.

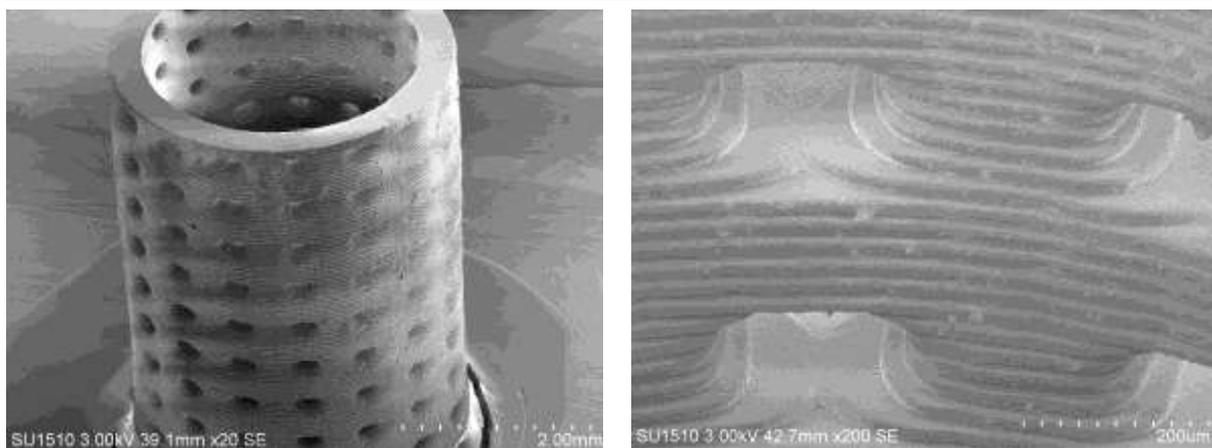


Рис. 4 – Сформированные 3D объекты: сырец с органическим связующим (левый); спеченная керамика (правый)

Как видно из данных растровой электронной микроскопии, сформированные сырцы и керамика, полученная после спекания объектов при  $1600^{\circ}\text{C}$  не имели видимых дефектов и трещин. Линейная усадка спеченной керамики составляла 29%, относительная плотность была выше 90%.

### Заключение

Показана возможность 3D печати объектов сложной формы из  $\text{ZrO}_2$  методом стереолитографии с использованием новых составов на основе моно- и триакрилатов. Высоконаполненные суспензии с содержанием оксида циркония до 75 мас. % обладают подходящими для стереолитографии реологическими свойствами и высокой глубиной отверждения. Полученная методом 3D-печати керамика не имела видимых дефектов в образцах.

### Благодарности

*Авторы признательны П.В. Евдокимову и В.И. Путляеву (МГУ имени М.В. Ломоносова) за содержательную дискуссию, а также своим коллегам из НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА Д.С. Кузнецовой и А.С. Нартову за техническую помощь на отдельных этапах работы. Для исследования использовалось оборудование ЦКП НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА. Работа выполнена при финансовой поддержке государства в лице Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках соглашения о предоставлении субсидии № 14.625.21.0040 от 29 сентября 2016 года. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI62516X0040.*

## Литература

1. Halloran J.W., Ceramic stereolithography: Additive manufacturing for ceramics by photopolymerization. // *Annu. Rew. Mater* — 2016. — V. 46. — P. 19–46.
2. Hu K., Wei Y., Lu Z. et al. Design of a shaping system for stereolithography with high solid loading ceramic suspensions // *3D Printing and Additive Manufacturing*. – 2018. — V. 4.
3. Chartier T., Chaput C., Doreau et al. Stereolithography of structural complex ceramic parts // *Journal of materials science*. – 2002. — V. 37. P. 3141.
4. Dosovitskiy G.A., Карпюк P.V., Evdokimov P.V. et al. First 3D-printed complex inorganic polycrystalline scintillator // *CrystEngComm*. — 2017. V. 19. P. 4260.
5. Путляев В.И., Евдокимов П.В., Филиппов Я.Ю. и др. Исследование высококонцентрированных кальцийфосфатных суспензий для формования биокерамики сложной архитектуры // *Стекло и керамика*. — 2017. — № 10. — С. 43–46.
6. Autodesk Releases. Ember’s 3D Printing Resin as Open Source. URL: [http://autodesk.blogs.com/between\\_the\\_lines/2015/03/autodesk-releases-embers-3d-printing-resin-as-open-source.html](http://autodesk.blogs.com/between_the_lines/2015/03/autodesk-releases-embers-3d-printing-resin-as-open-source.html)
7. Соколов П.С., Карпюк П.В., Досовицкий Г.А. и др. Наноструктурированные порошки на основе стабилизированного оксида циркония для твердооксидных топливных элементов // *Электрохимия*. — 2018.— Т.54. – № 6. – С. 536–543.
8. Соколов П.С., Комиссаренко Д.А., Досовицкий Г.А. и др. Реологические свойства суспензий оксида циркония в акрилатных мономерях для использования в 3D печати // *Стекло и Керамика*. — 2018. — № 2. — С. 18–23.
9. Sokolov P.S., Komissarenko D.A., Shmeleva I.A. et al. Suspensions on the basis of stabilised zirconium oxide for three-dimensional printing // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. — 2018. – № 347. – P. 012012.

УДК 678

## **Исследование влияния метода SCFNA на свойства электропроводности полимерных композиционных материалов**

Кормаков С.А.<sup>1</sup>; Дамин Ву<sup>1</sup>; Скопинцев И.В.<sup>2</sup>

[s\\_kormakov@bk.ru](mailto:s_kormakov@bk.ru), [wudaming@vip.163.com](mailto:wudaming@vip.163.com), [iskopincev@mail.ru](mailto:iskopincev@mail.ru)

<sup>1</sup>*College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, China*

<sup>2</sup>*Кафедра «Техника и технология полимерных материалов», Московский политехнический Университет, Москва, Россия*

### ***Аннотация:***

В настоящее время одним из наиболее актуальных направлений в области исследования полимерных композиционных материалов является разработка композиций на основе полимеров, с высокими характеристиками электропроводности. Такие свойства могут быть достигнуты путем добавления в полимерную матрицу высокопроводящих дисперсных наполнителей. Однако существующие на сегодняшний день технологии не позволяют получить композиционный материал, обладающий характеристиками, сопоставимыми с существующими материалами, традиционно применяемыми в качестве проводников. Рассмотренный в данной работе метод принудительной сборки проводящих цепей в ограниченном пространстве (SCFNA) позволяет значительно увеличить значения электропроводности композитных материалов, не прибегая к увеличению концентрации наполнителя.

### ***Ключевые слова:***

полимерный композиционный материал, электропроводность, углеродное волокно.

## 1. Введение

Благодаря своим уникальным свойствам, таким как низкая плотность, простота переработки и модификации, химическая стойкость и др. полимерные материалы нашли широкое применение в различных областях промышленности [1–7]. Однако большинство крупнотоннажных марок полимеров относится к классу изоляторов, что обусловлено их высоким удельным объемным сопротивлением, от  $10^{11}$  до  $10^{14}$  Ом·м [8]. Для повышения проводимости полимерных материалов традиционно применяется метод введения в полимер наполнителя, обладающего высокими характеристиками электропроводности [9]. В настоящее время, с целью повышения указанных характеристик полимерных композиционных материалов (ПКМ), широко применяются различные виды добавок. Наиболее популярными являются наполнители на основе углерода (углеродные волокна [10–12], технический углерод [13–15], углеродные нанотрубки (УНТ) [16–17], графен [18–19]). Это обусловлено рядом отличительных характеристик данных материалов, таких как простота получения и обработки, низкая себестоимость, низкая плотность, особенно в сравнении с металлами, высокие показатели механических, электрических и теплопроводных свойств, стабильность и относительная неприхотливость к условиям хранения.

Существенное повышение проводящих характеристик ПКМ обеспечивается за счет организации проводящих цепочек (кластеров) в теле матрицы полимера, состоящих из частиц наполнителя. Структура таких цепочек, как правило, характеризуется размером, формой и концентрацией наполнителя. Наивысшие характеристики таких структур наблюдаются при использовании волокнистого наполнителя с высоким аспектным отношением, таким как, например, углеродное волокно [10, 20]. Наиболее эффективным способом повышения электропроводности ПКМ является увеличение концентрации наполнителя, что в свою очередь приводит к более плотному

расположению его частиц в теле матрицы и упрощению механизма проводимости между ними. Однако в ряде случаев повышение концентрации ведет к критическому снижению физико-механических свойств получаемого материала [9, 21].

Работы последних лет демонстрируют появление новых эффективных способов организации цепочек наполнителя с целью повышения проводящих свойств ПКМ. Так, например, для увеличения свойств электропроводности широкое применение нашли метод добавления проводящего наполнителя в систему двух взаимно несмешивающихся матриц [22–23] и метод полимеризации *in situ* [24]. Однако результаты проводящих характеристик ПКМ, полученные в рассмотренных трудах, по-прежнему находятся значительно ниже соответствующих значений, присущих материалу используемого наполнителя. Данное явление может быть обусловлено тем, что прослойка полимерной матрицы между частицами наполнителя, неизменно присутствующая в теле ПКМ, оказывает существенное влияние на величину сопротивления конечного материала. Отсюда может быть сделан вывод, что для приготовления ПКМ с высокими проводящими характеристиками требуется обеспечение минимального расстояния между проводящими частицами. При этом, как было сказано ранее, увеличение концентрации наполнителя приводит к существенному снижению физико-механических свойств и характеристик переработки материала. Так же необходимо обратить внимание на тот факт, что рост показателей электропроводности не остается постоянным при увеличении количества наполнителя, а имеет пороговый (перколяционный) характер изменения, т.е. при больших концентрациях дальнейшее введение наполнителя практически не влияет на свойства электропроводности композита [25]. Анализ приведенных данных наталкивает на идею разработки нового метода приготовления ПКМ, обеспечивающего эффективную организацию цепочек

наполнителя в теле матрицы и высокую степень компактности расположения частиц наполнителя.

## **2. Теоретическое обоснование разработанного метода**

С целью обеспечения высокой плотности непрерывных сетей наполнителя ПКМ нами был разработан метод принудительной сборки проводящих цепей наполнителя в ограниченном пространстве (SCFNA). Основной идеей разработанной методики является обеспечение дополнительного механического воздействия на частицы наполнителя в процессе получения ПКМ путем приложения внешней нагрузки и инициация принудительной сборки частиц в проводящие сети, что в свою очередь позволит добиться более компактной структуры данных сетей. Как показано на Рис. 1, метод SCFNA включает в себя три ключевых этапа. Первый этап заключается в получении гомогенизированной смеси матрицы и наполнителя путем смешения в расплаве или растворе, в зависимости от типа применяемой матрицы. Вторым этапом является прессование полученной смеси для инициализации механизма самостоятельной сборки частиц наполнителя в проводящие цепи. Третьим этапом характеризуется дальнейшим прессованием образцов, со сформированной структурой цепей, до толщины ( $h$ ), меньшей, чем величина диаметра проводящего кластера ( $d_m$ ), что позволяет получить конечный материал с уплотненной проводящей сетью. Важно отметить, что объектом принудительной сборки стали не равномерно распределенные частицы наполнителя в матрице полимера, а сеть организованных частиц, прошедшая стадию самостоятельной сборки.

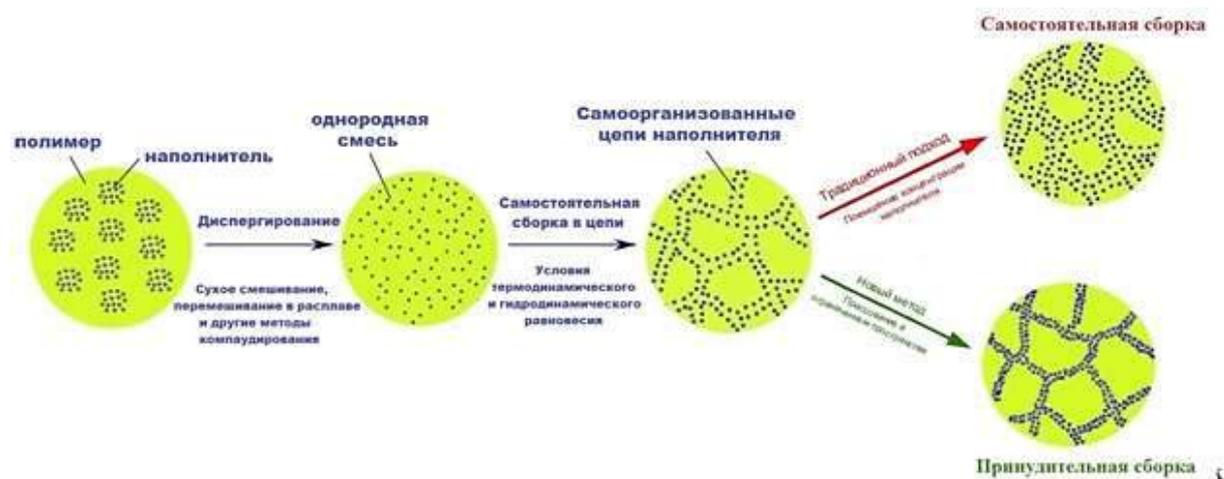


Рис.1 – Технологическая схема методов SCFNA и традиционного смешения [26–28]

Как показано на Рис. 2, при толщине образца более величины  $dm$ , прикладываемое усилие может вызвать только самоорганизацию сетей, и не влияет на среднее расстояние между соседними частицами. При уменьшении толщины образца, цепочки наполнителя могут формироваться и уплотняться принудительным сжатием. Из-за ограничения свободы движения цепей в пресс-форме, и предотвращения сил агрегации между гранулами, частицы наполнителя, как правило, становятся ближе друг к другу, а полимерный расплав между ними выдавливается в свободные области.

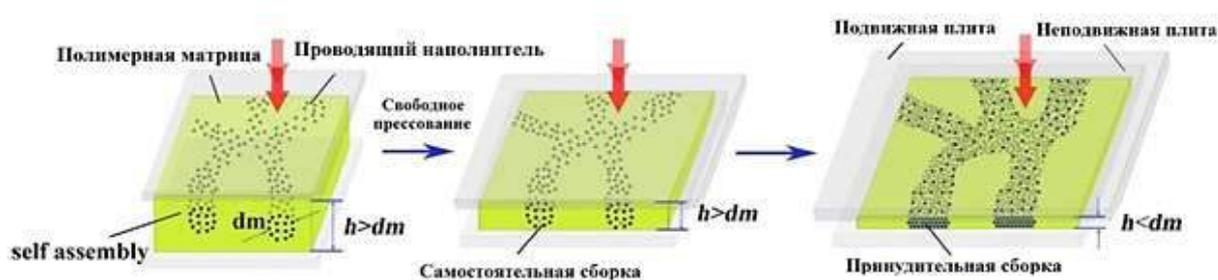


Рис. 2 – Модель SCFNA: этапы самостоятельной и принудительной сборки проводящих цепей

Механизм принудительной сборки может быть описан следующим образом. Процесс прессования образцов в ограниченном пространстве,

характеризующимся толщиной образца меньшей диаметра проводящей цепи наполнителя, сопровождается прямым воздействием усилия прессования на частицы наполнителя и смешает баланс сил, установленный в результате процесса самостоятельной сборки. Под действием этой силы частицы начинают взаимное сближение друг с другом до тех пор, пока не устанавливается новый баланс, обусловленный уравниванием внешней силы силами отталкивания. Данное состояние может быть зафиксировано путем отверждения полимерной матрицы. Таким образом, цепи, образованные в процессе самостоятельной сборки могут быть преобразованы в принудительно собранную компактную цепь с повышенными характеристиками проводимости.

### **3. Экспериментальная часть**

#### **3.1. Материалы**

В целях проверки представленных выше предположений на практике был проведен ряд экспериментов, результатом которых стало получение опытных образцов и исследование их характеристик электропроводности. В качестве наполнителя использовалось углеродное волокно (УВ) с диаметром 5–10 мкм, длиной 1–5 мм и плотностью 1.76 г/см<sup>3</sup> производства TORAY, Япония.

Исследования влияния метода SCFNA на электропроводность ПКМ проводились для двух типов матриц: терморезистивной и термопластичной. В первом случае использовался полидиметилсилоксан (ПДМС) марки Sylgard 184 Silicone Elastomer, Dow Corning Corp, USA, который представляет собой двухкомпонентный эластомер, состоящий из базовой смолы (компонент А) и отвердителя (компонент Б). В процессе приготовления опытных образцов данные компоненты смешивались в пропорции 10:1. Плотность ПДМС в отвержденном состоянии составляет 1.030 г/см<sup>3</sup>. Для изучения эффекта исключенного объема на повышение электропроводности материала, полученного методом SCFNA, была применена армирующая ткань

производства Shanghai Xinhua Filter Development Trade Co.,Ltd (КНР). В качестве термопластичной матрицы был использован полипропилен (ПП) марки YUPLENE BX3900 с плотностью  $0.905 \text{ г/см}^3$ , температурой плавления  $167^\circ\text{C}$  и средним молекулярным весом  $1.15 \times 10^5 \text{ г/моль}$  (производство SK Global Chemical, Республика Корея).

### 3.2. Оборудование

Для обеспечения приготовления предварительной смеси, соответствующей первому этапу метода SCFNA, был использован конический двухшнековый смеситель HAAKE MiniLab. Для проведения прессования была использована разработанная лабораторная установка [26–30], позволяющая осуществлять многостадийное прессование, схема которой показана на Рис. 3. Данное оборудование развивает максимальное усилие запираания  $50 \text{ кН}$ , скорость движения плунжера может изменяться в диапазоне  $0.005\text{--}0.5 \text{ мм/с}$ . Электродвигатель установки оснащен контроллером системы PLC, обеспечивающим точность положения подвижной плиты пресса до  $3 \text{ мкм}$ . Пресс-форма состоит из двух плоских плит, оборудованных электронагревателями. Температура пресс-формы регулируется термпарой в диапазоне до  $220^\circ\text{C}$  с точностью до  $1^\circ\text{C}$ . Эффективная рабочая поверхность плит составляет  $160 \times 80 \text{ мм}$ .

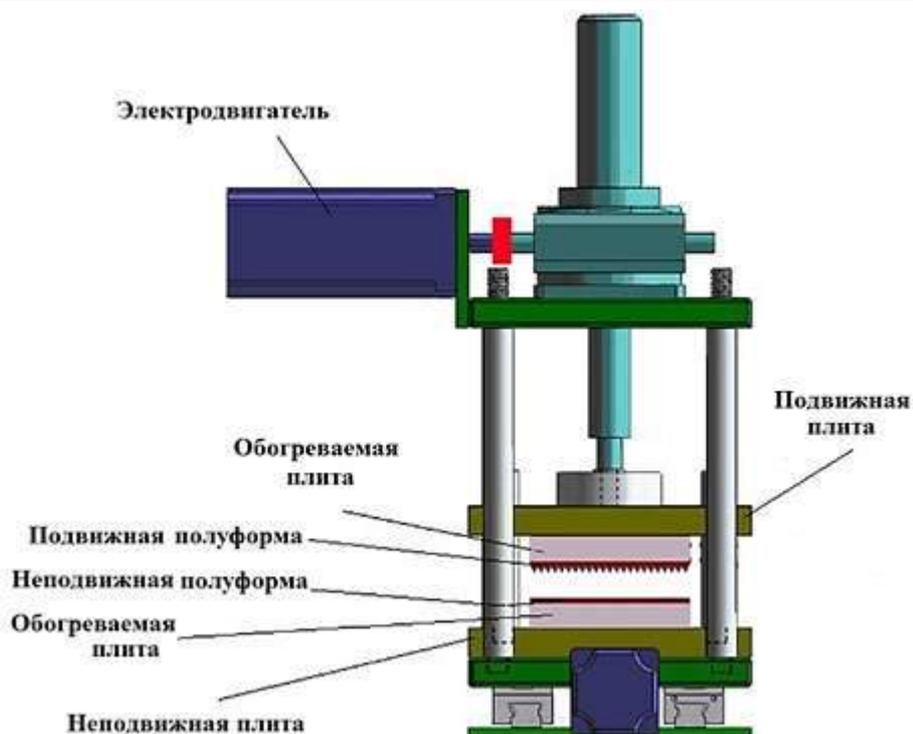


Рис. 3 – Схема экспериментальной установки прессования методом SCFNA

Для исследования распределения УВ в теле полученных образцов был использован сканирующий электронный микроскоп Hitachi JSM-7800F. Система видеоизмерения JTVMS-1510T производства Dongguan JATEN precision Instrument Co., LTD была использована для изучения морфологии полученных образцов ПКМ. Фотокамера Canon SX710 HS производства Canon INC (Япония) была использована для исследования макроструктуры образцов. Электропроводность материала при значениях выше  $10^{-6}$  См/м была измерена с помощью Keithley 4200-SCS Parameter Analyzer (США) стандартным четырехконтактным методом. При величинах электропроводности меньшей, чем  $10^{-6}$  См/, измерения проводились на ZC-90D Shanghai Taiou Electronics (КНР).

### **3.3.Изготовление и исследование опытных образцов**

#### **3.3.1 Терморреактивная матрица (ПДМС-УВ)**

В данном разделе описывается исследования влияния метода SCFNA на характеристики электропроводности ПКМ на основе терморреактивной матрицы ПДМС и углеродного волокна [27]. Приготовление смеси было проведено на двухшековом смесителе HAAKE MiniLab при температуре 25°C и скорости вращения шнеков 50 об/мин в течение 15 мин. После этого смесь была помещена в вакуумную камеру для удаления образовавшихся воздушных пузырьков. Для получения образцов, соответствующих методике традиционного прессования, в указанную смесь добавлялся отвердитель (компонент Б), после чего проводилось прессование полученного материала в пресс-форме при 120°C в течение 15 мин до полного его отверждения. Примем обозначение данного материала как (P1).

Для изучения влияния метода SCFNA, полученная смесь с отвердителем подвергалась двухступенчатому прессованию. Первый этап прессования проводился в течение 1 минуты с выдержкой образца с толщиной 1 мм в течение 3–5 минут. Второй этап проходил в течение 60 секунд с прессованием образца до толщины 100 мкм. На протяжении этого времени материал находился в вязкотекучем состоянии. После второй стадии прессования проводилось отверждение образца в течение 10 минут при температуре 120°C. Примем обозначение данного материала как (P2).

Так же был проведен дополнительный ряд экспериментов, целью которого стало изучение влияния эффекта исключенного объема при использовании армирующей ткани на повышение электропроводящих характеристик ПКМ, полученного методом SCFNA. Для этого смесь, идентичная использованной в экспериментах P1 и P2, вместе с отвердителем и армирующей тканью помещалась в пресс-форму, где проводилось

двухступенчатое прессование до толщин от 150 до 450 мкм, с последующим отверждением полученных образцов при 120°C в течение 10 мин. В результате были получены образцы с толщинами 150 мкм (Т1), 250 мкм (Т2), 350 мкм (Т3) и 450 мкм (Т4).

На Рисунке 4 показана зависимость между проводимостью полученных при различных процессах P1, P2 и P3 образцов и концентрацией в них наполнителя. При низком содержании наполнителя, изменение проводимости композитов не существенно. С увеличением концентрации наполнителя до некоторой величины, называемой порогом перколяции, происходит резкое увеличение проводимости композитов. В этом случае небольшое изменение содержания наполнителя вызывает большие изменения проводимости композитов. Порог перколяции обусловлен возникновением непрерывного проводящего кластера, построенного в полимерной матрице, обеспечивающего высокую проводимость. Пороговые значения перколяции композитов, полученных различными процессами P1, P2 и P3 имеют значения 0.45%, 0.15% и 0.06% масс соответственно. Как видно из Рис. 4, материал, полученный методом SCFNA (P2), демонстрирует порог перколяции гораздо раньше, чем в случае традиционного прессования (P1), при содержании УВ 0.15% масс, что говорит о формировании в данной точке непрерывной и компактной сети частиц наполнителя, обеспечивающей перенос заряда через матрицу полимера. Добавление армирующей ткани так же улучшает электропроводность ПКМ и понижает значение порога перколяции до 0.06% масс, что гораздо ниже чем, например, для ПКМ на основе углеродных нанотрубок [31], или графена [32]. Для образцов приготовленных методом (P2) и (P3) с концентрацией 0.5% масс изменение электропроводности характеризуется повышением значений до  $4.5 \cdot 10^{-5}$  и  $3.55 \cdot 10^{-2}$  См/м, на 6 и 9 порядков, соответственно, выше чем для ПКМ приготовленного методом (P1) с той же концентрацией наполнителя. При концентрации УВ 1.5%, значение проводимости указанных образцов

приближается к значениям 43.2 См/м и 103 См/м, что даже выше, чем ПКМ с концентрацией 4%, приготовленного методом (P1). Из данного наблюдения можно сделать вывод, что методы (P2) и (P3) позволяют получить более эффективные электропроводящие ПКМ с более низким содержанием наполнителя. Эффективность метода (P2) гораздо выше, чем (P1), в то время как P3 демонстрирует еще более высокий уровень эффективности.

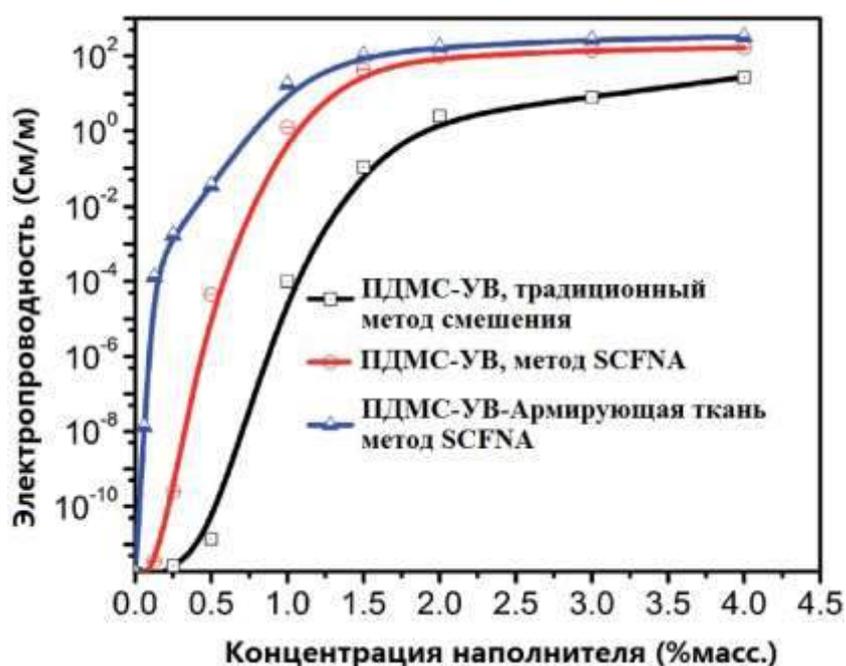


Рис 4 – График зависимости электропроводимости полученных образцов от концентрации наполнителя

В Таблице 1 представлены результаты измерений проводимости образцов и их сравнение. Резкое увеличение электропроводности при снижении толщины образцов может быть объяснено заметным снижением величины среднего расстояния между соседними частицами наполнителя в проводящем кластере. На Рис. 5 представлено изменение морфологии образцов при снижении их толщины в процессе приготовления. Характерный диаметр отмеченных на рисунке кластеров составляет около 580 мкм, 440 мкм и 156 мкм, что означает, что проводящая сеть УВ в ПДМС становится все более компактной и мелкозернистой, поскольку образцы сжимаются до толщины от 450 мкм до 150 мкм. Для объяснения этого явления было

изучено расположение УВ в матрице ПДМС, а также средний зазор между соседними углеродными волокнами в сети (Рис. 6).

Таблица 1

Значения электропроводности для композитных образцов ПДМС/УВ Т1, Т2, Т3 и Т4, изготовленных методом SCFNA и сравнение их с процессом традиционного перемешивания (P1)

Содержание УВ (% массе)	Электропроводность образцов (См м)					
	T1	T2	T3	T4	P1	Эффективность
1	17.28	8.28	4.24	3.78	0.0001	172800
1.5	103.2	59	36.2	32.8	0.11	938.2
2	175.2	91	66.8	60.6	2.5	70.1
3	271	157.4	89.8	81.6	8.1	33.5
4	322	211	157.6	145.4	2.7	11.6

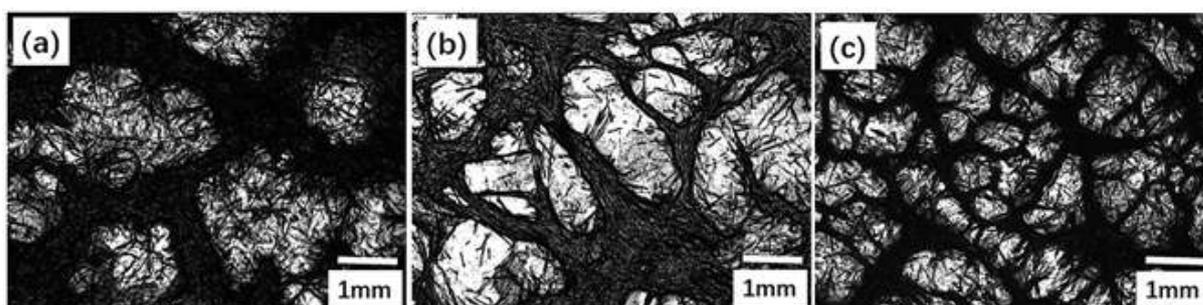


Рис. 5 – Изменение структуры композита ПДМС/УВ с наполнением 4%массе для образцов Т4(а), Т3(б) и Т1 (с)

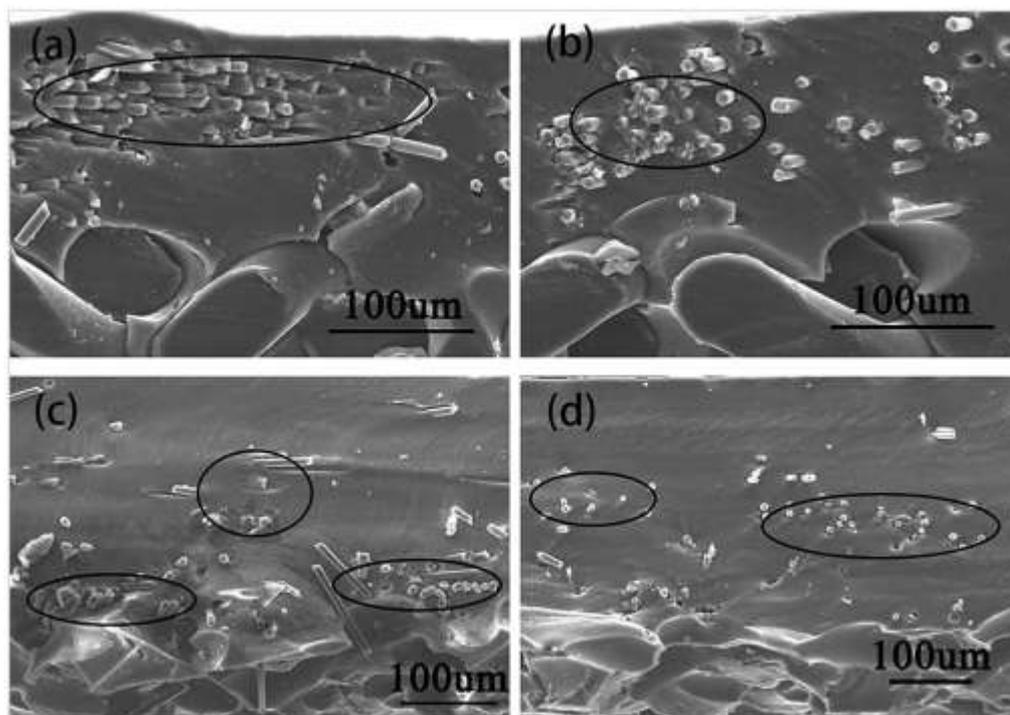


Рис 6 – SEM изображения поперечного сечения композита ПДМС/УВ с наполнением 4%масс образцов Т1(а), Т2(б), Т3(с) и Т4(д)

Было отмечено, что для образцов Т3 и Т4 сжатие образца приводит только к тому, что кластеры наполнителя после самостоятельной сборки не претерпевают ощутимого уплотнения, поскольку толщина образцов намного больше их диаметра. В процессе самостоятельной сборки проводящих цепей УВ, среднее расстояние между волокнами составляет примерно 5 мкм для Т3 и 10 мкм для Т4. Для образцов Т1 и Т2, толщина которых ниже характерного диаметра кластеров, эта величина составляет примерно 100 нм и 1 мкм соответственно. Данный факт показывает, что метод SCFNA способен обеспечить значительное уплотнение проводящих частиц наполнителя в полимерной матрице. При этом, как показывают исследования, при использовании метода SCFNA процесс сближения частиц наполнителя сопровождается выдавливанием излишков полимерной матрицы из пространства между ними. Предполагается, что это обусловлено тем, что свобода перемещения кластера ограничена, а совокупная сила притяжения частиц препятствует разрушению цепи. При этом вытесненные излишки

полимера попадают в пространство, ограниченное армирующей тканью, которая так же лимитирует движение волокон наполнителя.

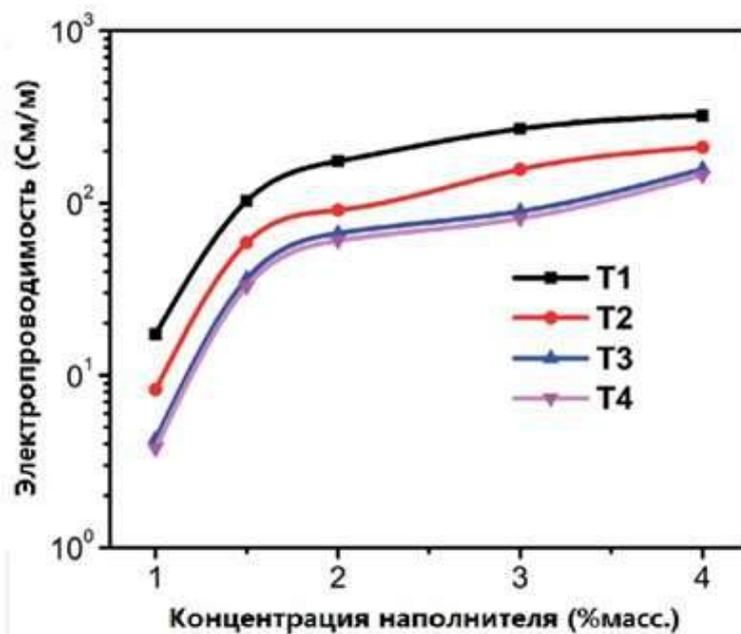


Рис. 7 – График зависимости электропроводности от концентрации наполнителя для композитов ПДМС/УВ, изготовленных методом SCFNA: (Т1) с толщиной 150 мкм, (Т2) с толщиной 250 мкм, (Т3) с толщиной 350 мкм, (Т4) с толщиной 450 мкм

На рисунке 7 представлены кривые зависимости между электропроводностью и содержанием УВ в образцах композита ПДМС/УВ с толщиной 150 мкм (Т1), 250 мкм (Т2), 350 мкм (Т3) и 450 мкм (Т4). Из рисунка видно, что, при одинаковых концентрациях проводящего наполнителя, электропроводность более тонких образцов заметно превышает этот показатель у более толстых. При детальном рассмотрении можно заметить, что при толщине образцов 350 мкм и 450 мкм, проводимость образцов изменяется незначительно, при 250 мкм ее проводимость увеличивается в два раза, а при 150 мкм – в несколько раз.

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что разработанный метод SCFNA позволяет значительно повысить эффективность получения электропроводящих ПКМ на основе термореактивной матрицы, не прибегая к изменению состава конечного материала. Использование армирующей ткани позволяет совмещать эффект вытесненного объема с действием метода принудительной сборки

проводящих цепей в ограниченном пространстве. Материал, полученный данным способом, обладает характеристиками, на несколько порядков превышающими показатели для образцов, выполненных традиционными методами изготовления ПКМ.

### **3.3.2 Термопластичная матрица (ПП-УВ)**

Для более достоверного изучения влияния метода SCFNA на характеристики электропроводности ПКМ, был проведен ряд экспериментов, объектом изучения которого стали образцы на основе термопластичной матрицы (Полипропилен) и углеродного волокна [26]. В ходе эксперимента ПП смешивался с УВ в коническом двухшнековом смесителе НААКЕ MiniLab, где перемешивалась со скоростью 70 об/мин в течение 15 мин при температуре 175°C. После этапа смешения необходимая порция полученной смеси загружалась в пресс-форму, температура которой составляла 190°C. На первом этапе прессования смыкание формы проводилось с 10 до 2 мм в течение 120 секунд, после чего осуществлялась выдержка в течение 5 минут, обеспечивающая инициализацию и полное протекание процесса самостоятельной сборки проводящих кластеров. На втором этапе осуществлялось прессование в течение 60 с до толщин:

- 1) для образцов с содержанием 10% УВ до толщин 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 1.0 и 1.5 мм,
- 2) для прочих образцов до толщин 0.1, 0.2, 0.3 и 0.4 мм.

После форма охлаждалась до 150°C и образцы извлекались. С целью сравнения результатов принудительной и самостоятельной сборки проводящих сетей, часть образцов, имеющих толщину 2 мм после первого этапа прессования, была взята как результат традиционного метода приготовления композитов смешением.

На Рисунке 8 показан процесс изменения морфологии образца в течение эксперимента с содержанием УВ 10% масс. На Рис. 8а изображена стадия равномерного распределения частиц после смешения в двухшнековом смесителе. Данная стадия необходима для последующего получения непрерывных и равномерных цепей наполнителя. Спустя 5 минут

непрерывного перемешивания полученная смесь переносится в пресс-форму, где одновременно с первым этапом прессования начинается процесс самостоятельной сборки частиц наполнителя в цепи (рис. 8b). На рис. 8с показана уже сформировавшаяся после самостоятельной сборки цепь наполнителя, но, как видно, ее структура недостаточно плотная. Рисунки 8 (d, e) демонстрируют влияние внешнего усилия на уплотнение частиц наполнителя, при толщине образца  $h < d_m$  (стадия принудительного формирования цепей). Рисунок 8f показывает общий вид образца, прошедшего стадию принудительной сборки проводящих цепей. Рис. 9 демонстрирует изменение морфологии композита с содержанием УВ 5% масс во время проведения второй стадии прессования образца. Изображения хорошо соотносятся с данными, полученными из анализа Рисунка 8. Но здесь необходимо обратить внимание на два важных замечания:

1) Достаточно плотная сеть образуется только при достижении образца толщины 100мкм.

2) При сравнении рис. 8с и рис. 8е, можно заметить, что плотность упаковки проводящих цепочек в образце ПП/УВ с содержанием 5% масс наполнителя после второй стадии прессования сопоставима с плотностью самоорганизованной сети в образце ПП/УВ с содержанием 10% масс.

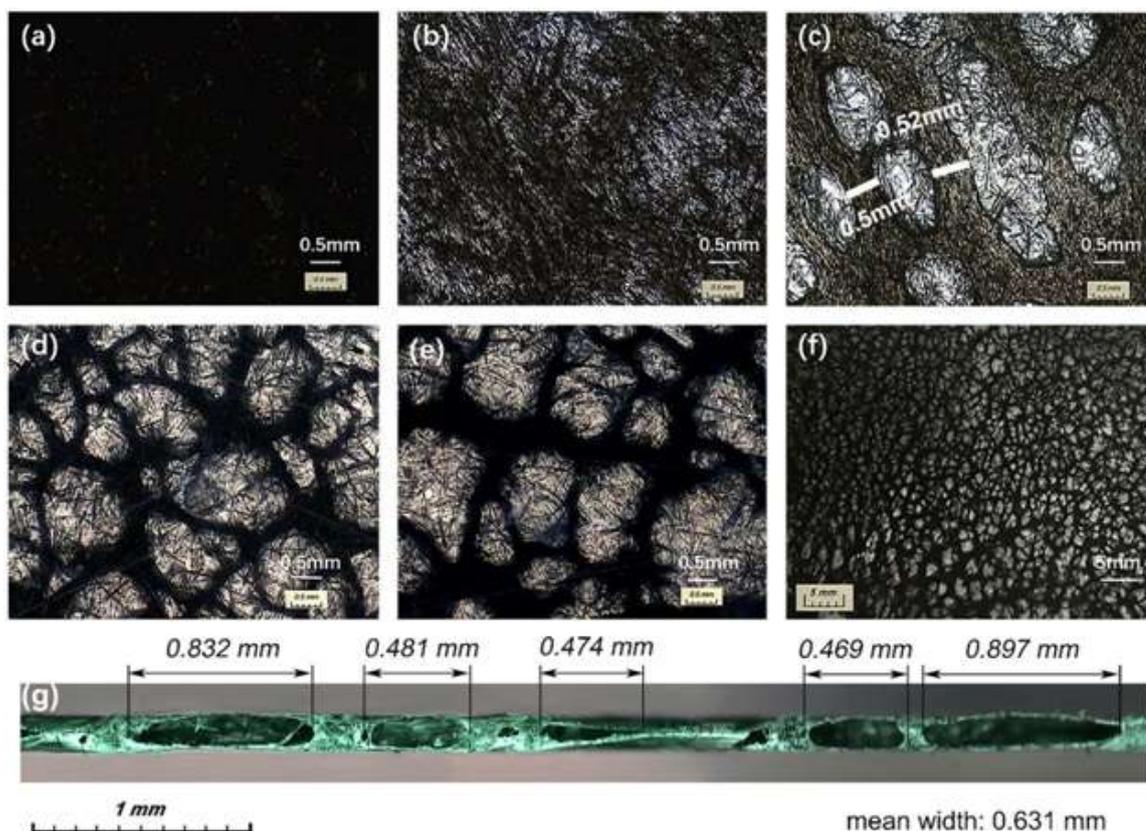


Рис. 8 – Изменение морфологии композита ПП/УВ с содержанием наполнителя 10% масс: а) Сразу после смешения, б) Непосредственно перед прессованием, в) После первого этапа прессования, д) После второго этапа сжатия, толщина 0.4 мм, е) После второго этапа сжатия, толщина 0.2 мм, ф) Общий вид образца после второго этапа сжатия, толщина 0.2 мм

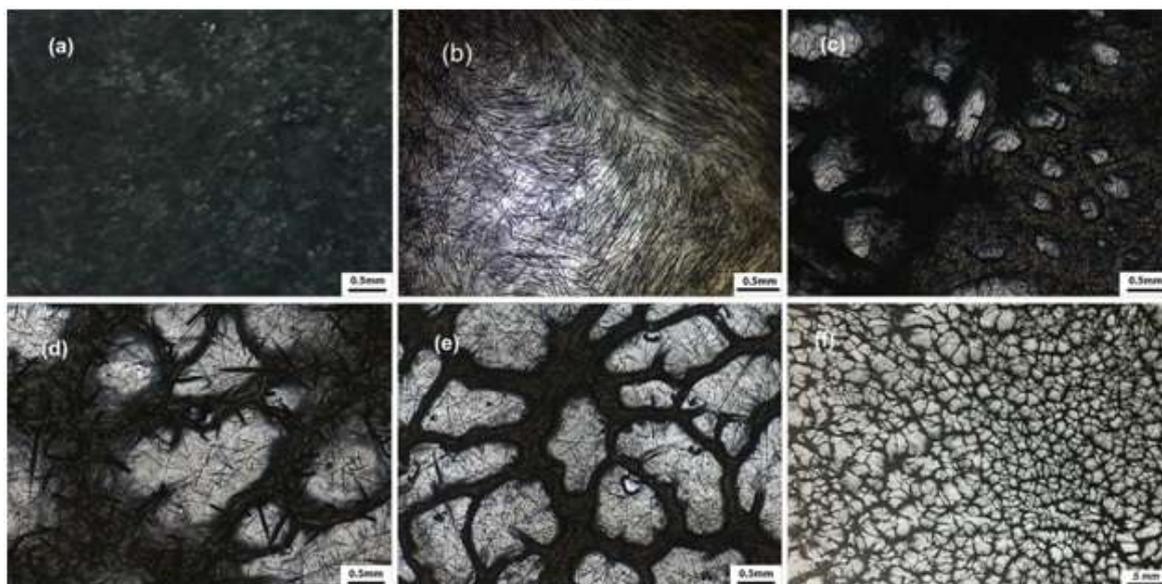


Рис. 9 – Изменение морфологии композита ПП/УВ с содержанием наполнителя 5% масс: а) Сразу после смешения, б) Непосредственно перед прессованием, в) После первого этапа прессования, толщина 0.4 мм, д) После второго этапа сжатия, толщина 0.2 мм, е) После второго этапа сжатия, толщина 0.1 мм, ф) Общий вид образца после второго этапа, толщина 0.1 мм

Сравнение электрической проводимости композитов ПП/УВ выполненных методом SCFNA и обычным методом смешения показано на Рис. 10. Данный график демонстрирует, что порог перколяции находится приблизительно в одинаковых областях концентрации наполнителя, в интервале между 5 и 10% масс. Это объясняется тем, что принудительная сборка сети может быть образована только после процесса самостоятельной сборки. Переход от самостоятельной сборки к принудительной для образца ПП/УВ с содержанием 10% масс наблюдается при толщине образца 0.6 мм, что видно из Рис. 12. При дальнейшем прессовании, электропроводность композита увеличивалась настолько резко, что наблюдается появление второго порога перколяции. С общей точки зрения экспериментальных данных, электропроводность композитов ПП/УВ, подготовленных по технологии SCFNA, способна возрасти на 4 порядка по сравнению с образцами, подготовленными по традиционной технологии смешения. Обосновать столь сильную разницу в свойствах электропроводности образцов, изготовленных двумя представленными способами, можно лишь влиянием дополнительного стадией прессования, имеющей место описанной методике, поскольку все прочие действия и условия обработки сохранялись этом при проведении экспериментов идентичными. На рис. 10 так же можно заметить, что в широком диапазоне концентраций УВ в составе полученных композитов после прохождения порога перколяции, графики зависимостей с высокой точностью повторяли показатель соотношения  $K_s/K_c$ , что показывает высокую структурную стабильность принудительно собранной сети проводника в матрице полимера.

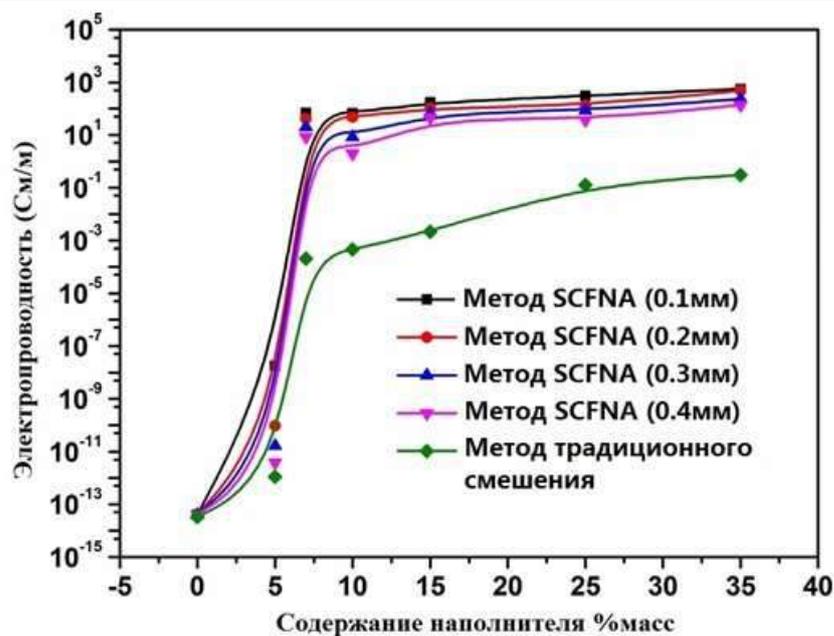


Рис. 10 – Зависимость электропроводности композитов изготовленных традиционным методом смешения и методом SCFNA от содержания наполнителя

Основным отличием применения композита ПДМС/УВ, показанного в п.3.3.1. настоящей работы заключается в вязкости полимерной матрицы и влияния химической сшивки матрицы во время отверждения. Причиной более низкого соотношения  $K_s/K_c$  при использовании ПДМС/УВ перед ПП/УВ стало то, что, благодаря более низкой вязкости ПДМС, в процессе самосборки образующиеся сети проводника были изначально более плотными, и влияние внешней нагрузки второго этапа прессования не оказало подобного влияния на композит, как в случае с ПП/УВ. Другой причиной могло стать увеличение плотности наполнителя в основной части тела композита, вызванное объемным выталкиванием последнего в результате сшивания полимера. Гораздо более высокие показатели электропроводящих свойств композита на примере ПП/УВ по сравнению с ПДМС/УВ могут указывать на то, что в случае применения ПП, кластеры проводника, прошедшие самостоятельную сборку в более вязком связующем, имеют менее выраженную связь, чем в матрицах с низким показателем вязкости, таких как ПДМС. Таким образом, метод SCFNA демонстрирует

более высокую эффективность применения в случае использования композитов на основе термопластичных полимерных материалов.

На Рис. 11 показана зависимость электропроводности от уменьшения толщины получаемых образцов. С уменьшением толщины образца ПП/УВ с содержанием наполнителя 15% масс. с 0.4 до 0.1 мм, электропроводность увеличивается в 3.74 раза. Это в очередной раз указывает на то, что степень сжатия получаемых ПКМ играет очень важную роль в уплотнении проводящих сетей наполнителя, и как следствие в увеличении электропроводных свойств композита.

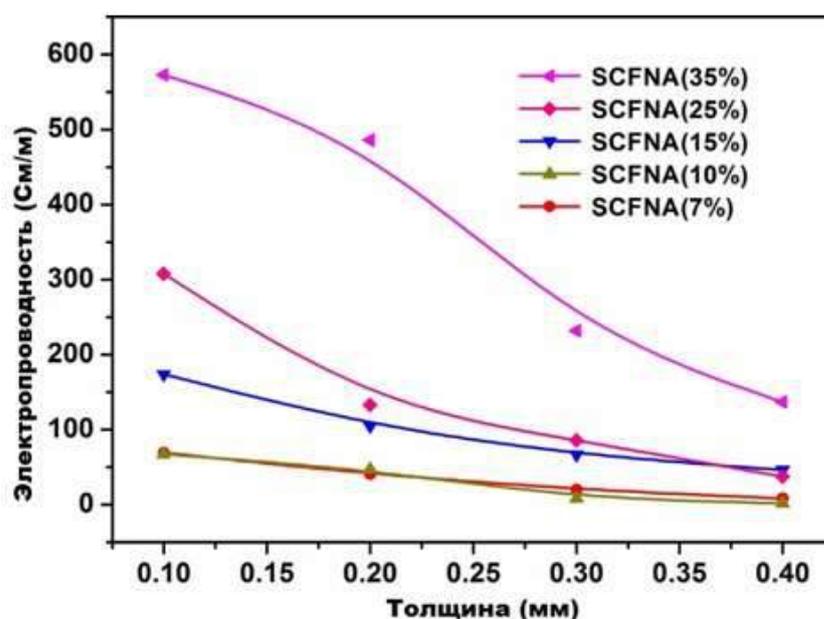


Рис.11 – Зависимость электропроводности композитов ПП/УВ от толщины полученных образцов

В качестве еще одного аргумента можно рассмотреть изображение, представленное на Рис. 12, где показаны зависимости электропроводности от толщины образцов. Как видно из данного графика, показатель электропроводности остается относительно постоянным на интервале изменения толщины образца от 2 мм до 0.7 мм и резко возрастает при уменьшении толщины ниже 0.6 мм. Так как самостоятельно организованная сеть имеет относительную свободу движения при толщинах более 0.5 мм, как

видно на рис. 8с, сжимающая сила способна привести в движение данную сеть относительно полимерной матрицы. После сжатия образца до толщины ниже критической ( $d_m$ ), сжимающее усилие оказывает эффективное воздействие, так как сети теряют свою подвижность. В процессе второй стадии прессования, силы агрегации между частицами так же играют огромную роль, так как в свою очередь позволяют частицам сближаться и выдавливают излишки полимера между ближайшими частицами в свободную область. Данный эффект не позволяет частицам растекаться вместе с матрицей. Отличительные признаки стадий агрегации до и после применения метода SCFNA можно пронаблюдать на Рисунках 8 и 9. На Рис. 8с и 9с можно увидеть, что нити сети недостаточно компактны и многие углеродные волокна, находящиеся в полимерной матрице, не принимают участия в структурировании цепи. Из Рис. 8с можно определить, что средний диаметр самоорганизованной проводящей цепи составляет приблизительно 0.51 мм. Это означает, согласно модели нашего метода, что принудительная сборка проводящей сети для этого образца должна начинаться с момента сжатия до 0,5 мм. В разрезе, показанном на рис. 8g, показан образец после второй стадии сжатия. Его толщина составляет 0.2 мм. Можно заметить, что проводящая сеть внутри образца более компактна и имеет сплюснутую эллипсоидную форму, с шириной 0.631 мм и более плотным расположением волокон внутри, из чего можно сделать вывод о существенном улучшении электропроводности композитов. В соответствии с представленной на Рис. 2 теоретической моделью метода, самостоятельно организованная сеть данного образца должна потерять свою подвижность в полимерной матрице после того, как толщина образца станет менее 0.5 мм, т.е. с того момента, когда усилие прессования будет напрямую восприниматься проводящей цепью.

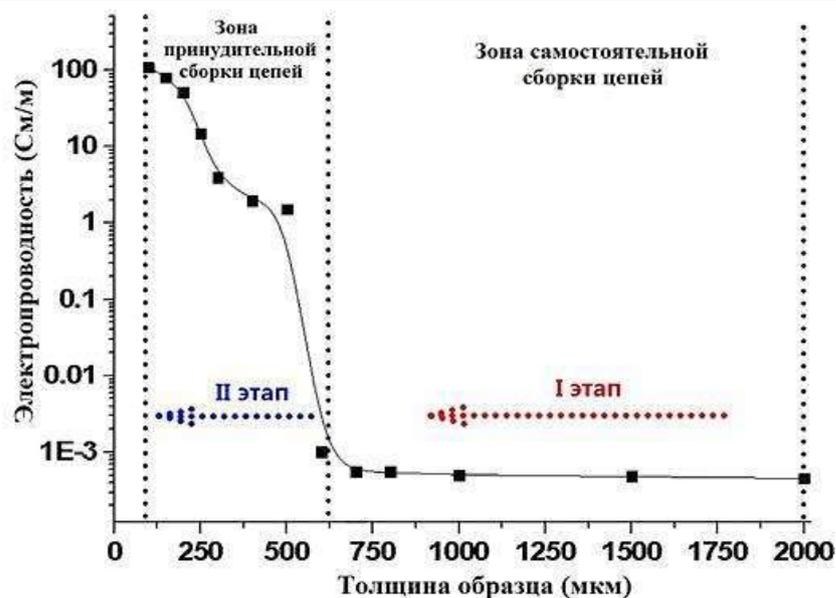


Рис. 12 – Схема двухстадийного прессования образцов ПП/УВ методом SCFNA

На основе приведенных данных можно судить о высокой эффективности технологии приготовления ПКМ на основе ПП методом SCFNA на примере изготовления плоских тонких пленок. В итоге может быть сделан вывод о том, что данный метод может применяться для изготовления изделий, как из термореактивных, так и термопластичных марок полимеров.

#### 4 Заключение

На сегодняшний день разработка композиционных полимерных материалов, обладающих высокими характеристиками электропроводности, имеет одну из ведущих ролей в области мировых исследований. Однако существующие технологии приготовления ПКМ не позволяют добиться характеристик, сопоставимых с традиционными материалами, используемыми в качестве проводников. Известные методы повышения характеристик проводимости, такие как, например, повышение концентрации проводящего наполнителя, не обладают высокой эффективностью, при этом снижают прочие характеристики материала и значительно повышают его себестоимость. Разработанный и описанный в данной работе метод SCFNA позволяет эффективно повышать заданные характеристики получаемых

материалов. Так, данный метод позволил улучшить электропроводность ПКМ на основе ПДМС-УВ в 173000 раз по сравнению с аналогичным композитом, приготовленным традиционным способом смешения. Для ПКМ на основе ПП-УВ электропроводность была увеличена на более чем 4 порядка. Данная технология позволяет повысить проводящие свойства материала, без существенных материальных затрат и ущерба для прочих характеристик изделия. Данный метод может применяться в изготовлении изделий как из тонких листов и пленок, так и для производства толстых изделий и изделий сложной формы с использованием специализированных литьевых форм и пресс-форм. Работы по изготовлению высокоэффективных электропроводящих композитов на основе данной технологии показали, что метод SCFNA доступен для изготовления композитов как с термореактивной, так и с термопластичной полимерной матрицей.

#### Литература

1. Kashfipour M, Mehra N, Zhu J (2018) A review on the role of interface in mechanical, thermal, and electrical properties of polymer composites. *Adv Compos Hybrid Mater*
2. Hu Z, Shao Q, Huang Y et al (2018) Light triggered interfacial damage self-healing of poly(p-phenylene benzobisoxazole) fiber composites. *Nanotechnology*.
3. Díez-Pascual AM, Naffakh M, Marco C, Gómez-Fatou MA, Ellis GJ. Multiscale fiber-reinforced thermoplastic composites incorporating carbon nanotubes: a review. *Curr Opin Solid State Mater Sci* 2014;18:62–80.
4. Xie J, Teng L, Yang Z, Zhou C, Liu Y, Yung B, Lee R (2013) A polyethylenimine-linoleic acid conjugate for antisense oligonucleotide delivery. *Biomed Res Int*.
5. Гуль, В.Е. Электропроводящие полимерные композиции / В.Е. Гуль, Л.З. Шенфиль. – М.: Химия, 1984. – 376 С.

6. Lin J, Chen X, Chen C et al (2018) Durably antibacterial and bacterially antiadhesive cotton fabrics coated by cationic fluorinated polymers. *ACS Appl Mater Interfaces* 10:6124–6136.

7. He Y, Yang S, Liu H et al (2018) Reinforced carbon fiber laminates with oriented carbon nanotube epoxy nanocomposites: magnetic field assisted alignment and cryogenic temperature mechanical properties. *J Colloid Interf Sci* 517:40–51.

8. Grossiord, N.; Loos, J.; Regev, O.; Koning, C. E., Toolbox for Dispersing Carbon Nanotubes into Polymers to Get Conductive Nanocomposites. *Chemistry of Materials* 2006, 18, 1089-1099.

9. Sengupta R, Bhattacharya M, Bandyopadhyay S, Bhowmick AK. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. *Prog Polym Sci* 2011;36:638–70.

10. Yu GC, Wu LZ, Feng LJ, Yang W (2016) Thermal and mechanical properties of carbon fiber polymer-matrix composites with a 3D thermal conductive pathway. *Compos Struct* 149:213–219.

11. Tian B, Yang W, Luo L et al (2016) Synergistic enhancement of thermal conductivity for expanded graphite and carbon fiber in paraffin/EVA form-stable phase change materials. *Sol Energy* 127:48–55.

12. M. Sharma, S. Gao, E. Mäder, H. Sharma, L. Y. Wei, J. Bijwe. Carbon fiber surfaces and composite interphases, *Composites Science and Technology*, 102, 35–50 (2014).

13. King JA, Via MD, King ME, Miskioglu I, Bogucki GR (2011) Electrical and thermal conductivity and tensile and flexural properties: comparison of carbon black/polycarbonate and carbon nanotube/polycarbonate resins. *J Appl Polym Sci* 121:2273–2281.

14. Yin B, Wen Y, Jia H, Wang J, Xu Z, Ding L (2017) Synergistic effects of hybridization of carbon black and carbon nanotubes on the mechanical properties and thermal conductivity of a rubber blend system. *J Polym Eng* 37:785–794.

15. L. Zhang, H. Deng, Q. Fu. Recent progress on thermal conductive and electrical insulating polymer composites, *Composites Communications*, 74-82 (2018).

16. EI-Brolossy T, Ibrahim S, Alkhudhayr E (2015) Carbon nanotube functionalization effects on thermal properties of multiwall carbon nanotube/polycarbonate composites. *Polym Compos* 36:1242–1248.

17. Zhang K, Yu HO, Shi YD, et al. Morphological regulation improved electrical conductivity and electromagnetic interference shielding in poly (l-lactide)/ poly (ε-caprolactone)/carbon nanotube nanocomposites via constructing stereocomplex crystallites. *J Mater Chem C*, 5, 2807–17 (2017).

18. Kim H, Bae H, Yu J, Kim S (2016) Thermal conductivity of polymer composites with the geometrical characteristics of graphene nanoplatelets. *Sci Rep* 6:26825.

19. Kuilla T, Bhadra S, Yao D, Kim NH, Bose S, Lee JH. Recent advances in graphene based polymer composites. *Prog Polym Sci* 2010;35:1350–75.

20. Chung DDL. Comparison of submicron-diameter carbon filaments and conventional carbon fibers as fillers in composite materials. *Carbon* 2001;39:1119–25.

21. Yoo Y, Lee H, Ha S, Jeon B, Won J, Lee S (2013) Effect of graphite and carbon fiber contents on the morphology and properties of thermally conductive composites based on polyamide 6. *Polym Int* 63:151–157.

22. Lan Y, Liu H, Cao X, et al. Electrically conductive thermoplastic polyurethane/ polypropylene nanocomposites with selectively distributed graphene. *Polymer*, 97, 11–19 (2016).

23. Zhang X, Yan X, He Q, et al. Electrically conductive polypropylene nanocomposites with negative permittivity at low carbon nanotube loading levels. *ACS Appl Mater Interfaces*, 7(11), 6125–38 (2015).

24. Deng H, Lin L, Ji MA, Zhang S, Yang M, Fu Q. Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites

and the use as electroactive multifunctional materials. *Prog Polym Sci* 2014;39:627–55.

25. Bauhofer W, Kovacs JZ. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Compos Sci Technol* 2009;69:1486–98.

26. Wu D, Gao X, Sun J, Wu D, Liu Y, Kormakov S, Zheng X, Huang Y, Guo Zh. (2017) Spatial confining forced network assembly for preparation of high-performance conductive polymeric composites. *Compos Part A-Appl S* 102:88–95.

27. Gao X, Huang Y, Liu Y, Kormakov S, Zheng X, Wu D, Wu D (2017) Improved electrical conductivity of PDMS/SCF composite sheets with bolting cloth prepared by a spatial confining forced network assembly method. *RSC Adv* 7:14761–14768

28. He X, Huang Y, Liu Y, Zheng X, Kormakov S, Sun J, Zhuang J, Gao X, Wu D. Improved thermal conductivity of polydimethylsiloxane/short carbon fiber composites prepared by spatial confining forced network assembly. *J Mater Sci* (2018) 53:14299–14310.

29. Wu D, Sun J, Liu Y, Yang Z, Xu H, Zheng X, Gou P (2017) Rapid fabrication of microstructure on PMMA substrate by the plate to plate Transition-Spanning isothermal hot embossing method nearby glass transition temperature. *Polym Eng Sci* 57:268–274.

30. Sun J, Wu D, Liu Y, Dai L, Jiang C (2017) Numerical simulation and experimental study of filling process of micro prism by isothermal hot embossing in solid-like state. *Adv Polym Technol*.

31. R. Socher, B. Krause, S. Hermasch, R. Wursche and P. Potschke, Electrical and thermal properties of polyamide 12 composites with hybrid fillers systems of multiwalled carbon nanotubes and carbon black *Compos. Sci. Technol.*, 2011, 71, 1053–1059.

32. D. Yan, H. B. Zhang, Y. Jia, J. Hu, X. Y. Qi, Z. Zhang. Z. Z. Yu, Improved electrical conductivity of polyamide 12/graphene nanocomposites with

maleated polyethylene-octene rubber prepared by melt compounding ACS Appl. Mater. Interfaces, 2012, 4, 4740–4745.

УДК 678.011

**Антифрикционные органопластики  
для самосмазывающихся узлов трения скольжения**

Кулагина Г.С.<sup>1</sup>, к.х.н.; Железина Г.Ф.<sup>1</sup>, к.т.н.; Деев И.С.<sup>1</sup>, к.т.н.

[gskulagina@gmail.com](mailto:gskulagina@gmail.com), [jelezina@yandex.ru](mailto:jelezina@yandex.ru), [deev.viam@mail.ru](mailto:deev.viam@mail.ru)

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

***Аннотация:***

В докладе рассмотрены антифрикционные органопластики (ОП), используемые в качестве покрытий на несущей основе в узлах трения, работающих без смазки. Органопластики представляют собой полимер-полимерные композиционные материалы, армированные тканым наполнителем, состоящим из двух видов волокон.

***Ключевые слова:***

коэффициент трения, антифрикционный органопластик, армирующий тканый наполнитель, политетрафторэтилен, сверхвысокомолекулярный полиэтилен

Во ФГУП «ВИАМ» разработаны и серийно производятся препреги органопластиков (ОП) марок Оргалон АФ-1М-260 и Оргалон АФ-1М-500 по ТУ 1-595-11-391-2006 [1–5], которые используются для формирования самосмазывающихся антифрикционных покрытий на металлической поверхности в узлах трения, работающих при высоких нагрузках и низких скоростях при температурах от минус 60 °С до плюс 200 °С. Накопленный

опыт эксплуатации агрегатов авиационных конструкций показал высокую эффективность применения антифрикционных ОП. Узлы трения с антифрикционным покрытием Оргалон АФ-1М имеются в конструкциях вертолетов Ка-32, Ми-34, самолетов Ту-204, Су-38 и др. Это – шарниры системы управления, шарниры стоек шасси, ролики и шарниры предкрылка и закрылка самолета, подшипники опоры крыла, шарниры крепления демпфера лопастей и др.

Преимуществами органопластиков Оргалон АФ-1М являются:

- 1) высокие антифрикционные свойства и износостойкость, стабильность работы в узлах трения при высоких нагрузках. По уровню свойств антифрикционные органопластики Оргалон АФ-1М соответствуют лучшим зарубежным аналогам – самосмазывающимся подшипникам ведущих мировых производителей Kamatics (США) и SKF (Великобритания);
- 2) возможность формирования тонкослойного антифрикционного самосмазывающегося покрытия в узле трения на несущей основе из различных металлических сплавов (сталь, титан, алюминий). Материал Оргалон АФ-1М коррозионно-пассивен по отношению к конструкционным сталям 12Х18Н9Т, 30ХГСА, алюминиевым и титановым сплавам;
- 3) возможность формирования антифрикционного покрытия различной формы на поверхности узлов трения механизмов и агрегатов в условиях предприятия-изготовителя;
- 4) простота технического обслуживания и ремонта узлов трения с антифрикционным покрытием;
- 5) возможность совместного формования с другими ПКМ.

В данной работе представлены состав, структура и некоторые свойства антифрикционных ОП как серийных (Оргалон АФ-1М), так и перспективных с повышенными потребительскими свойствами.

**Состав антифрикционных органопластиков.** В состав антифрикционных ОП входит армирующий наполнитель и полимерное

связующее. Наполнитель представляет собой комбинированную двухстороннюю ткань из полимерных волокон, которая благодаря своей структуре и составу сочетает в себе высокие физико-механические и антифрикционные свойства. Полимерное связующее на основе реактопластов обеспечивает адгезионное соединение с металлической основой. Типы рассматриваемых антифрикционных органопластиков представлены в табл. 1.

В табл. 2 представлены типы армирующих наполнителей для изготовления антифрикционных органопластиков: на основе политетрафторэтиленовых (ПТФЭ) волокон и ароматических полиимидных волокон (ПИ); на основе волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и арамидных волокон (ПА). Наполнитель представляют собой комбинированную двухстороннюю ткань, состоящую из антифрикционного компонента (ПТФЭ либо СВМПЭ волокна) и армирующего компонента (ПИ либо ПА волокна).

Таблица 1

Антифрикционные органопластики

Марка ОП	Армирующий наполнитель	Связующее	Содержание связующего в ОП, % масс.
Оргалон АФ-1М-260 ТУ 1-595-11-391-2006	Ткань арт. 5392-81	АФК-101	14–24
Оргалон АФ-1М-500 ТУ 1-595-11-391-2006	Ткань арт. 5387/2-79	АФК-101	14–24
Оргалон АФ-1МР-260 ТУ 1-595-11-1033-2008	Ткань арт. 5392-81Р	АФК-101	18–21
Оргалон АФ-1МР-500 ТУ 1-595-11-1033-2008	Ткань арт. 5387/2-79Р	АФК-101	15–18
ВАП-8 ТУ 1-595-11-1507-2015	Ткань арт. 5392-81,	ВСЭ-40	30–40
ОП на основе СВМПЭ	Экспериментальная ткань на основе СВМПЭ	ВСЭ-40	24–46

Армирующие наполнители для изготовления антифрикционных органопластиков

Армирующий наполнитель	Состав	Поверхностная плотность ткани, г/м <sup>2</sup>	Разрывная нагрузка полоски ткани 50×200 мм (по основе/ по утку), Н
Ткань арт. 5392-81, ТУ 8278-124-35227510	ПТФЭ и ПИ волокна	≤350	≥700/1500
Ткань арт. 5387/2-79, ТУ 8278-125-35227510		≤700	≥1700/2500
Ткань арт. 5392-81Р ТУ 8278-161-35227510	ПТФЭ и ПА волокна	≤350	≥700/3000
Ткань арт. 5387/2-79Р ТУ 8278-162-35227510		≤700	≥1800/3800
Экспериментальная ткань на основе СВМПЭ	СВМПЭ и ПА волокна	220	–

На рис. 1. в качестве примера показана микроструктура ткани на основе ПТФЭ и ПИ волокон [4]. Ткань выполнена так, чтоб на одной стороне преимущественно располагались нити из антифрикционных волокон, на другой – нити из армирующих волокон. Силовые волокна обеспечивают прочностные свойства материала и взаимодействие с полимерным связующим при формировании антифрикционного покрытия на поверхности металлической основы.

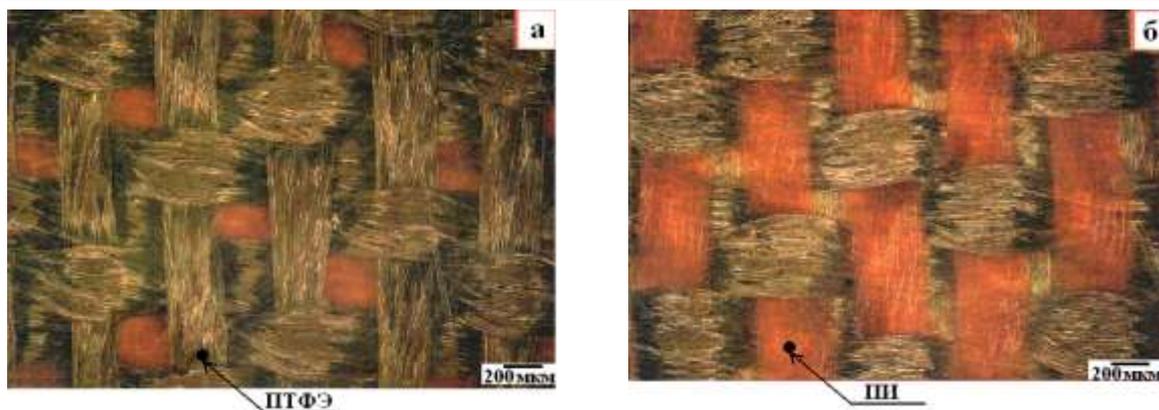


Рис. 1 – Микроструктура поверхности органопластика на основе ткани из ПТФЭ и ПИ волокон: а – вид поверхности со стороны, обогащенной ПТФЭ волокнами; б – вид со стороны, обогащенной ПИ волокнами

В качестве полимерной матрицы для изготовления антифрикционных органопластиков использовали связующие: растворное фенольно-каучуковое связующее и расплавное эпоксидное связующее. Типы связующих представлены в табл. 3.

Таблица 3

Полимерные связующие для изготовления антифрикционных органопластиков

Марка связующего	Состав	Температура отверждения связующего, °С	Температура эксплуатации отвержденного связующего, °С
АФК-101 (ТУ 1-595-11-906)	Связующее на основе фенольно-формальдегидных смол и растворителя (ацетон и этилацетат)	200	От – 60 до +200
ВСЭ-40 (ТУ 1-595-12-1502)	Безрастворное связующее на основе эпоксидных смол	130	от –60 до +60

Изготовление органопластиков осуществляли по препреговой технологии. Получение препрегов со связующим АФК-101 проводили методом пропитки на установке типа УПСТ-1000М по растворной технологии. Препрег на основе связующего ВСЭ-40 изготавливали на установке Coatema LS-11 по расплавной технологии [6]. Формование органопластиков из препрегов возможно проводить методом прессового, вакуумного или автоклавного формования в течение 3–4 часов при температуре отверждения связующего. Для препрегов на основе АФК-101 – это 200°C, для препрегов с ВСЭ-40 – 130°C [4].

**Структура и свойства антифрикционных органопластиков.** Использование ОП в качестве покрытия требует оценки адгезионной прочности материала по отношению к металлической несущей основе. Для оценки определяли прочность при отслаивании покрытия от конструкционной стали. Изготовление образцов ОП на металлических образцах конструкционной стали осуществляли согласно ТУ 1-595-11-391, ТУ 1-595-11-1507 и. В табл. 4 представлены свойства ОП. Видно, что наибольшей прочностью при отслаивании от конструкционной стали обладают органопластики на основе наполнителя, содержащего в качестве усиливающего компонента – арамидные волокна. Это говорит о лучшей адгезии связующего по отношению к арамидным волокнам. Что касается антифрикционного ОП ВАП-8, то для него характерно наименьшее значение прочности при отслаивании от конструкционной стали. Этот материал разработан как покрытие на углепластике для формирования поверхностей трения подвижных частей телескопических мачт с открытой передней гранью, а также нагруженных узлов и деталей из углепластика, работающих в условиях сухого трения в изделиях авиастроения и машиностроения.

Свойства антифрикционных органопластиков

Свойство	Марка ОП				
	Оргалон АФ-1М-260	Оргалон АФ-1МР-260	Оргалон АФ-1М-500	Оргалон АФ-1МР-500	ВАП-8
Толщина антифрикционного покрытия, мм	0,25-0,32	0,25-0,32	0,45-0,52	0,45-0,52	0,26-0,30
Прочность при отслаивании от конструкционной стали при 20°С, Н/м	≥ 1200	≥ 2250	≥ 1200	≥ 2120	440-590
Прочность при отслаивании от углепластика марки ВКУ-54 при 20°С, Н/м	-	-	-	-	2320-2320

Антифрикционные свойства ОП обеспечиваются волокнами ПЭТФ или СВМПЭ, входящие в состав армирующего тканого наполнителя. Механизм работы ОП реализуется за счет формирования на поверхности контакта двух тел самосмазывающейся пленки антифрикционного компонента, которая пролонгировано возобновляется в процессе трения. Это обеспечивает низкие значения коэффициента трения. А силовые нити армирующего наполнителя способствуют повышению его износостойкости. Полимерная матрица выполняют функцию формирования монолитной структуры органопластика, а также обеспечивает высокую прочность сцепления с основой различной природы (металл, углепластик и т.п.).

На рис. 2 в качестве примера показана микроструктура поверхности, полученная для ОП ВАП-8 методом СЭМ на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 XMU в режимах вторичных и отраженных электронов. На микрофотографиях отчетливо видна гетерофазная структура полимерной матрицы со средним размером частиц 200 нм. На поверхности волокон частицы полимерной матрицы выстроены в ориентированные цепочки.

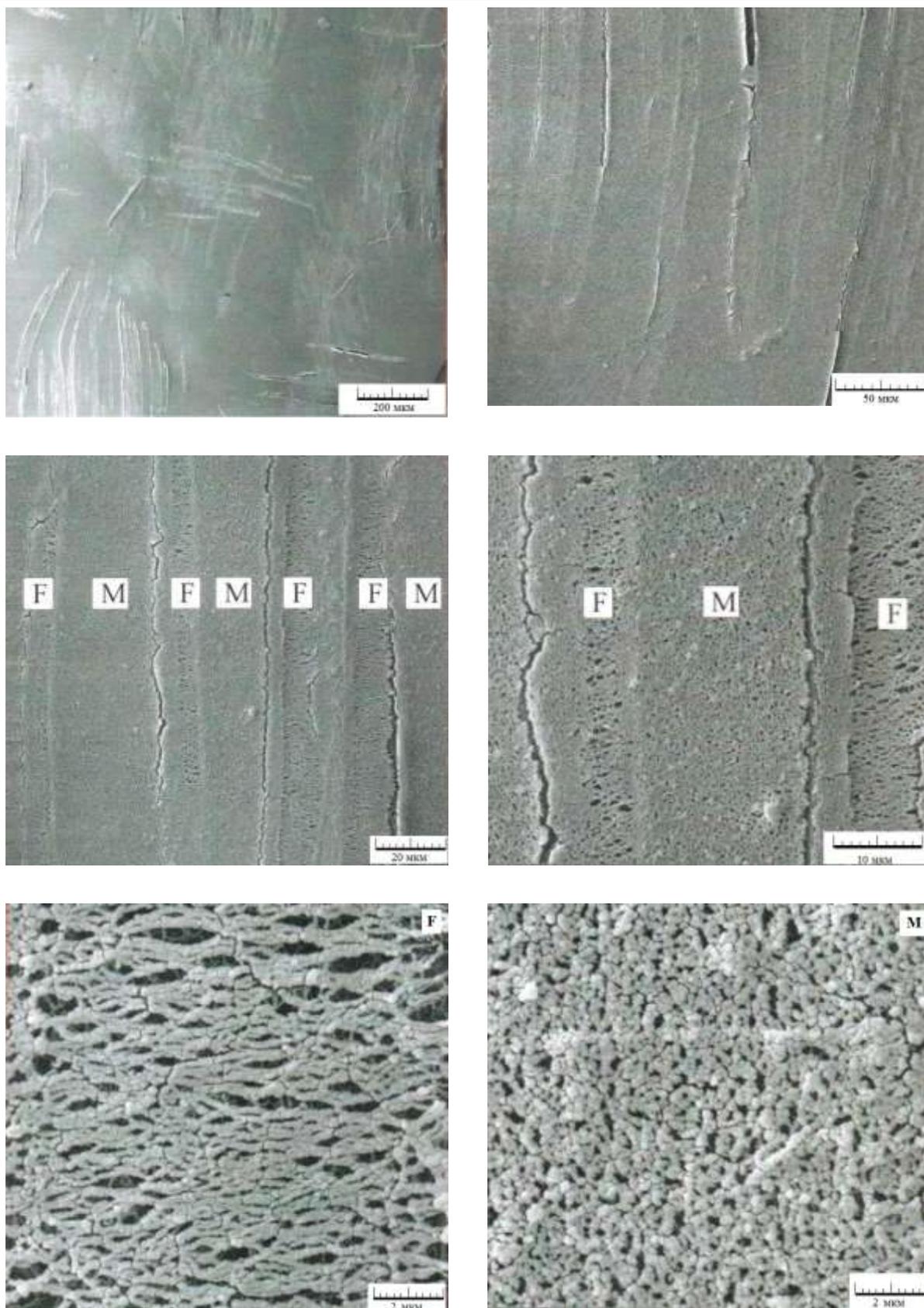


Рис. 2 – Микроструктура поверхности ОП ВАП-8 при различном увеличении. F – структура полимерной матрицы на поверхности волокон ПТФЭ; M – структура полимерной матрицы между волокнами

После испытаний на истирание на поверхности контакта образуется разделительный антифрикционный слой в виде пленки с неоднородной микрофазной структурой, включающей частицы полимерной матрицы и ПТФЭ (рис. 3).

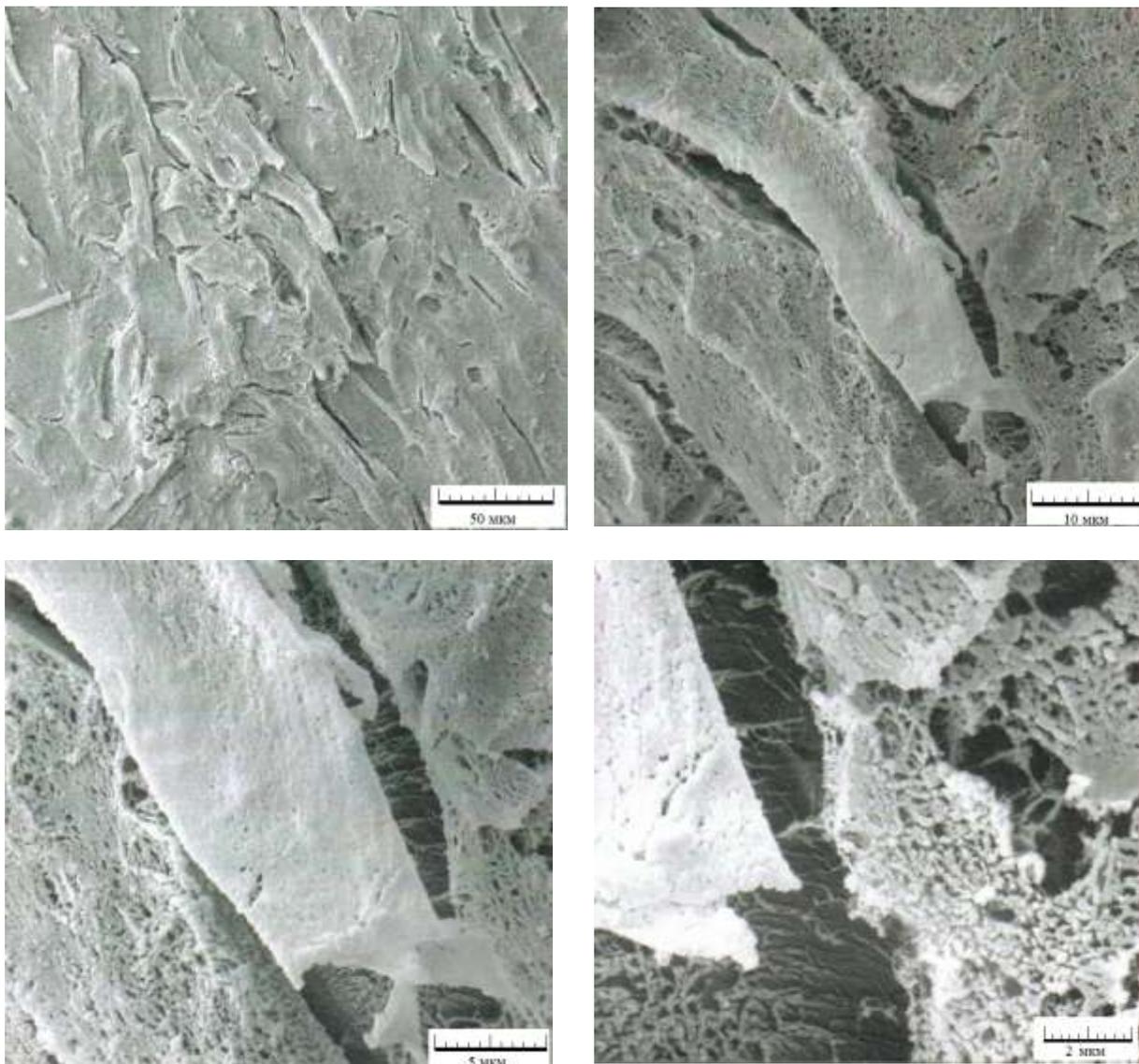


Рис. 3 – Микроструктура поверхности ОП ВАП-8 после испытаний на истирание при различном увеличении

Трибологические испытания органопластиков приводились при комнатной температуре на установке И-47. Схема сопряжения – торцевое трение втулочных (цилиндрических) образцов [4]. Образец представляет

собой цилиндр с нанесенным на торцевую поверхность покрытием из органопластика. Контртело выполнено из стали 30 ХГСА.

Коэффициент трения ( $f$ ) определяли согласно формуле:

$$f = \frac{M_{\text{тр}}}{r \cdot P_{\text{ос}}}, \text{ где}$$

$M_{\text{тр}}$  – момент трения, кг·см;  $r$  – средний радиус образцов, см;  $P_{\text{ос}}$  – осевая нагрузка на образцы, кг.

В табл. 5 представлены коэффициенты трения для антифрикционных ОП при различных контактных давлениях и скоростях перемещения. Видно, что наилучшие результаты – коэффициент трения меньше 0,1 – получены для испытаний при высоких нагрузках до 150 МПа и низких скоростях менее 0,05 м/с.

Таблица 5

Коэффициенты трения антифрикционных ОП  
в паре трения с металлическим контртелом

Характеристики	Оргалон АФ-1МР	Оргалон АФ-1М	ВАП-8	ОП на основе СВМПЭ
Удельная нагрузка, МПа	30	15-150	1-2	1-2,5
Скорость скольжения, м/с	0,2	0,01-0,05	0,12	0,12
Коэффициент трения, отн.ед.	0,10	0,03-0,19	0,10-0,15	0,16-0,22

Таким образом, в докладе рассмотрены антифрикционные органопластики на основе комбинированных тканых наполнителей. ОП используются в виде покрытий на несущей основе (металлической, из углепластика) в узлах трения работающих без смазки. За счет волокон из ПТФЭ или СВМПЭ органопластик обладает антифрикционными свойствами. Силовой каркас покрытия обеспечивает ПИ или ПА волокна.

В докладе обсуждается составы органопластиков, армированных тканым наполнителем, микроструктура их поверхности до и после испытаний на трение и триботехнические свойства. Показано, что коэффициент трения антифрикционных органопластиков зависит, прежде

всего, от нагрузочно-скоростных параметров проведения испытаний. Наилучшие результаты (коэффициент трения 0,03-0,10) показаны при контактном давлении в диапазоне от 15 до 150 МПа и скоростях от 0,01 до 0,04 м/с.

#### Литература

1. Каблов Е.Н. Материалы для авиакосмической техники // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. №5. С. 7–27.
2. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520.
3. Железина Г.Ф. Конструкционные и функциональные органопластики нового поколения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2013. № 4. URL: <http://www.viam-works.ru>
4. Кулагина Г.С., Коробова А.В., Зуев С.В., Железина Г.Ф. Исследование трибологических свойств органопластиков на основе тканого армирующего наполнителя // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2016. № 11. С. 6. URL: <http://www.viam-works.ru>
5. Бейдер Э.Я., Донской А.А., Железина Г.Ф., Кондрашов Э.К., Сытый Ю.В., Сурнин Е.Г. Опыт применения фторполимерных материалов в авиационной технике // Российский химический журнал. 2008. Т. LI. № 3. С. 30–44.
6. Тимошков П.Н., Хрульков А.В. Современные технологии переработки полимерных композиционных материалов, получаемых методом пропитки расплавным связующим // Труды ВИАМ. 2014. №8. С.4 URL: <http://www.viam-works.ru>.

УДК 678.067.9:678.049

**Конструктивно-техническое решение подкрепления отверстий для механического крепежа в конструкционных углепластиках с помощью втулок из стеклопластика**

Насонов Ф.А.<sup>1,2</sup>; Морозов Б.Б.<sup>1</sup>;  
Бухаров С.В.<sup>2</sup>, д.т.н.; Зинин А.В.<sup>2</sup>, к.т.н.

[nasonovf2006@mail.ru](mailto:nasonovf2006@mail.ru)

<sup>1</sup>*Филиал Компании «Сухой» «ОКБ Сухого», 125284, Москва, ул. Поликарпова, 23А,*

<sup>2</sup>*Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 125993, Москва, Волоколамское ш., д.4*

***Аннотация:***

Предлагается технология разгрузки зоны точечного крепления соединений композитных конструкций путем создания комбинированного соединения с промежуточным элементом – композитной втулкой, установленной термокомпрессионным методом по контуру отверстия. Промежуточные втулки, выполненные из менее жесткого композита, чем соединяемые конструкции, обеспечивают совместность деформации всей крепежной системы, повышают сопротивление смятию соединения и позволяют понизить уровень концентрации напряжений в контактной зоне.

***Ключевые слова:***

полимерный композиционный материал, композитная стеклопластиковая втулка, термокомпрессионный способ, эластичный формующий элемент (ЭФЭ), метод конечных элементов (МКЭ).

Композиционные материалы представляют собой объемное искусственное сочетание разнородных по форме и свойствам двух и более компонентов с четкой границей раздела между ними с приобретением композицией новых свойств, не характерных для каждого из компонентов. Использование КМ в различных отраслях техники обусловлено широким спектром их самых различных свойств. Высокие прочность, удельная жесткость, сопротивление усталостному разрушению, жаростойкость, износостойкость и др. – таков далеко не полный перечень важнейших характеристик КМ [1]. Часто эти параметры могут превосходить характеристики однородных материалов в несколько раз и даже на несколько порядков [1–5]. Если сравнивать удельные параметры КМ и однородных материалов, то окажется, во многих случаях, что удельная прочность КМ в 2–4 раза, а удельная жесткость более, чем в 7 раз превышает данные характеристики алюминиевых и титановых сплавов.

Вместе с тем для создания конструкций с высокими показателями весовой эффективности недостаточно иметь полимерные композиты с высокими удельными характеристиками, необходимо еще реализовать эти характеристики в готовых изделиях и обеспечивать требуемые надежность и ресурс. При этом важной и самостоятельной задачей является обеспечение несущей прочности композитных деталей в зонах узлов механических соединений, через которые передаются все нагрузки, воспринимаемые конструкцией. Большая вероятность появления дефектов или повреждений в композитных конструкциях – не единственная причина использования методов механики разрушения в инженерной практике. При проектировании и эксплуатации сложных конструкций из ПКМ возникает необходимость обеспечения прочности элементов, содержащих различные концентраторы напряжений – конструктивные отверстия, технологические вырезы, узлы крепления, установочные пазы и т.д. рамках модели твердого тела с распределенными микротрещинами могут рассматриваться только большие

отверстия, намного превышающие размер микротрещин, а также расстояние между ними.

Эффективность применения точечных механических соединений деталей и агрегатов из полимерных композиционных материалов (ПКМ) в настоящее время ограничено существенным снижением прочности в зонах стыка и отверстий под крепеж вследствие повышенной концентрации напряжений. Отмечено, что разрушение композитных панелей с отверстиями под крепеж происходит при нагрузках, составляющих 65...70% от предельных для сплошной панели, а после установки крепежных элементов – при 40...50%. Другой негативный фактор, усиливающий концентрацию напряжений и не позволяющий реализовать преимущества композитных конструкций, – локальная повреждаемость композитного пакета при формировании отверстий под крепеж механическим инструментом. Достаточно острой видится проблема появления и роста расслоений (несплошностей) вокруг отверстия под крепеж на этапе начальных испытаний и эксплуатации изделия. В связи с этим представляется перспективной разработка методов повышения несущей способности точечного механического соединения композитных элементов за счет снижения концентрации напряжений на основе комплекса конструктивно-технологических решений, прежде всего подкреплением крепежных отверстий по всему контуру с помощью композитных втулок, в которые устанавливаются соединительные элементы.

Для соединения высоконагруженных конструкций из ПКМ чаще всего используются способы с применением различных видов болтов. Сборка с помощью болтов позволяет получить разъемное соединение, не требующее нарезания резьбы в соединяемых деталях. Болтовые соединения обладают наибольшей технологичностью и являются в целом наиболее эффективными для ПКМ, особенно для соединения пластин с толщиной более 3,0 мм [1].

Это предопределило увеличение объема их применения в сильно нагруженных конструкциях.

Одним из самых распространенных в авиационной промышленности конструктивных вариантов оформления отверстия под крепеж в монолитном углепластике конструкционного назначения является отверстие диаметром 6 мм с конусной зенкованной частью под потайную головку болта [6–7] (рисунок 1).

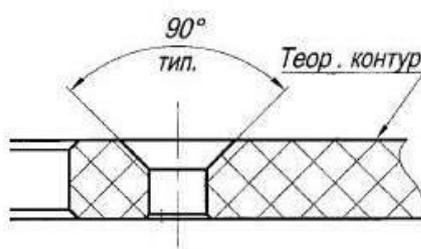


Рис. 1 – Типовое для авиационной промышленности отверстие под крепеж в углепластиковом монолитном агрегате

Предлагаемый способ установки композитной втулки представлен на блок-схеме (рисунок 2).



Рис. 2 – Блок-схема [7], укрупненно отражающая технологический процесс установки композитной втулки термокомпрессионным методом

В зависимости от назначения и конструктивного оформления подкрепляющей композитной втулки, назначается материал и технология формования втулки из него. Термокомпрессионным способом предусмотрено формование втулок из недоотвержденных заготовок пресс-материалов (хаотично армированных) либо из заготовок волокнистых ПКМ (стеклопластики и др.).

В первом случае могут применяться заготовки из пресс-материалов, например, фенопластов ДСВ-2р, которые сформированы, но имеют высокую остаточную жизнеспособность благодаря подобранному режиму изготовления заготовок (таблетирования).

В случае применения заготовок волокнистых ПКМ, например, стеклопластиков, задается схема армирования самой заготовки. На рисунке 3 приведен эскиз исполнения втулки, при этом задана схема армирования – радиальная.

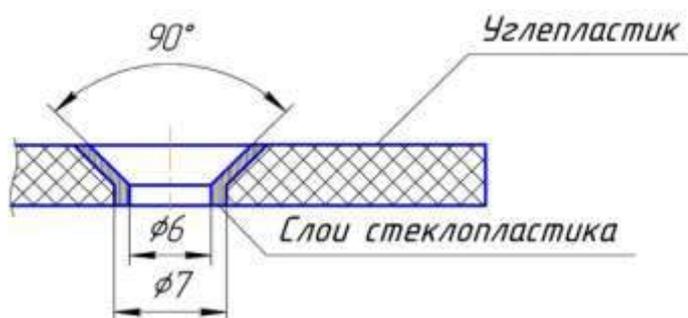


Рис. 3 – Эскиз исполнения отверстия под крепеж с стеклопластиковой втулкой

Для обеспечения заданной схемы армирования необходимо раскроить заготовку полуфабриката стеклопластика (препрега) соответствующим образом. На рисунке 4 приведен пример раскроя заготовки.

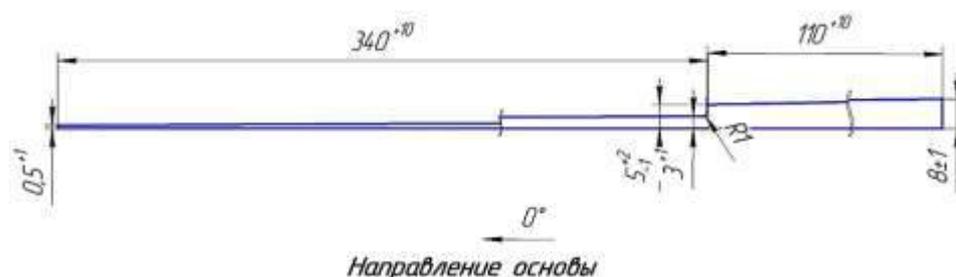


Рис. 4 – Схема раскроя препрега для заготовки

Предлагается технология разгрузки зоны точечного крепления соединений композитных конструкций путем создания комбинированного соединения с промежуточным элементом – композитной втулкой, установленной термокомпрессионным методом по контуру отверстия. Промежуточные втулки, выполненные из менее жесткого композита, чем соединяемые конструкции, обеспечивают совместность деформации всей крепежной системы, повышают сопротивление смятию соединения и позволяют понизить уровень концентрации напряжений в контактной зоне.

Для оценки эффективности предлагаемой технологии методами конечно-элементного моделирования в среде MSC.Nastran выполнено сравнение напряженно-деформированного состояния в моделях углепластиковых панелей, содержащих свободное отверстие под крепеж и подкрепленное стеклопластиковой втулкой. Анализируются данные механических испытаний образцов с различными исполнениями композитных втулок и технологическими параметрами их установки.

Для оценки эффективности предлагаемой технологии методами конечно-элементного (КЭ) моделирования в среде MSC.Nastran выполнено сравнение напряженно-деформированного состояния в моделях углепластиковых панелей, содержащих свободное отверстие под крепеж и подкрепленное стеклопластиковой втулкой. В 3D-моделях применялись трехмерные Solid-элементы - тетраэдры с 4 и 8 узлами.

КЭМ построена для цилиндрического отверстия (рисунок 5) и отверстия с конической зенковкой под болт с потайной головкой (рисунок 6).

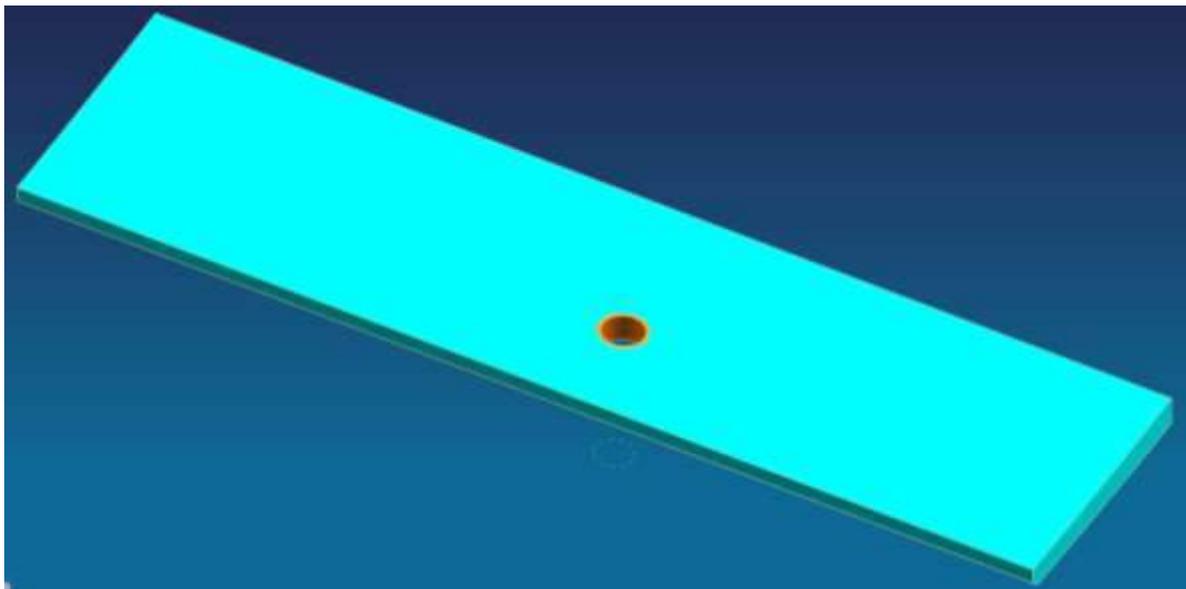


Рис. 5 – Твёрдотельная модель монолитной панели из углепластика с установленной в цилиндрическое отверстие стеклопластиковой втулкой

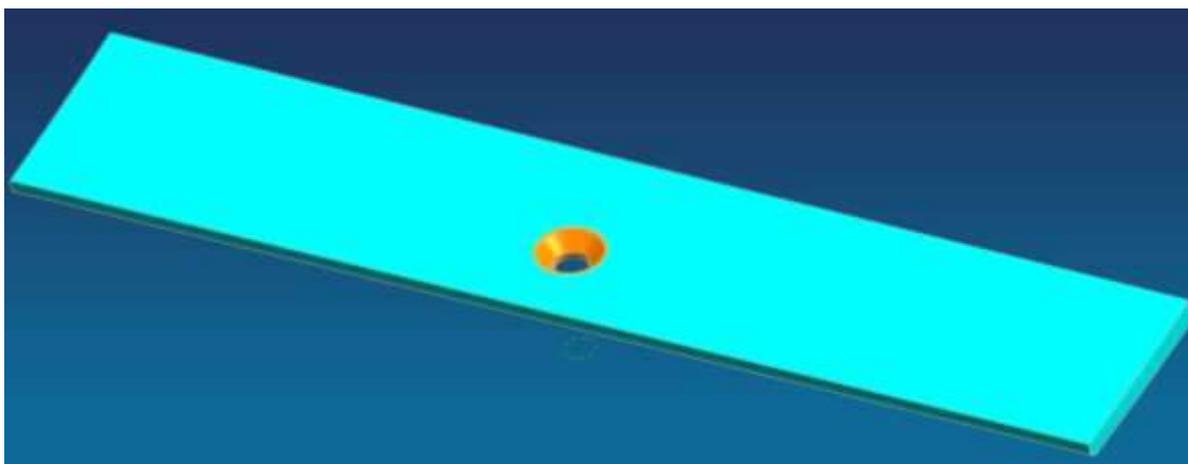


Рис. 6 – Твёрдотельная модель монолитной панели из углепластика с установленной отверстие под потайной крепеж стеклопластиковой втулкой

В таблице 1 приведены основные механические характеристики материалов, из которых состоит объект исследования, которые были учтены при построении твёрдотельной модели.

Основные механические характеристики применяемых в твердотельной модели материалов (характеристики сняты при нормальной температуре)

Материал	КМКУ (ВКУ-30) (углепластик – панель)	ВПС-32К10 (стеклопластик – втулка)
Показатель	Значение	
$\sigma_{1+}$ , МПа	1720	1500
$\sigma_{1-}$ , МПа	1000	900
$\sigma_{2+}$ , МПа	71	75
$\sigma_{2-}$ , МПа	-	210
$E_1^+$ , ГПа	121	42
$E_1^-$ , ГПа	110	30
$\mu$	0,33	0,31
$\tau_{12}$ , МПа	75	-
$\tau_{13}$ , МПа	105	80
$G_{12}=G_{13}$ , ГПа	30	4
$E_2^+$ , ГПа	9,2	11
$E_2^-$ , ГПа	8,2	-
$K_{IC}$ , МПа·м <sup>1/2</sup> (кгс/мм <sup>3/2</sup> )	89,2 (282)	-
Толщина монослоя* t, мм	0,14	0,2

\*Теоретическая толщина монослоя.

В модели (рисунок 7) учтены схема армирования панели –  $[0^0/0^0/\pm 45^0/90^0/\pm 45^0/0^0/0^0]_{4S}$ , типовая для регулярной зоны конструкционного элемента планера летательного аппарата и схема армирования стеклопластиковой втулки – окружного направления («спираль»).



Рис. 7 – Распределение эквивалентных напряжений в образцах без дефектов с цилиндрическим и зенкованным отверстиями [7]

Некоторые из результатов испытаний образцов различных исполнений (конструкций втулок, режимов термокомпрессионного формования и

материалов ЭФЭ) приведены в таблице 2 в относительных величинах в сравнении с соответствующими результатами КЭ-моделирования.

Таблица 2

Сравнение результатов КЭ-моделирования и механических испытаний [7]

Образцы	Результаты КЭ-моделирования	Результаты механических испытаний*
	Относительное значение прочности, расчет, %	Относительное значение прочности, эксперимент, %
Исходные образцы без втулок	100	100
Образцы с установленными втулками	120...126,7	115**

*Примечания:*

\*Среднее значение по трем испытаниям, имитирующим нагружение композитной панели с болтовым соединением на срез.

\*\* Использование в качестве расширяющихся оправок ЭФЭ на кремнийорганической основе.

### **Заключение**

Конструктивно-технологический прием ремонта отверстий под крепеж с дефектами производственного и эксплуатационного происхождения с помощью установки композитных стеклопластиковых втулок представляется перспективным в связи с его высоким восстановительным эффектом для соединений элементов высоконагруженных композитных конструкций, в частности авиационного назначения, для которых крайне важны показатели прочности и надежности. Принято считать, что ремонтные мероприятия целесообразны при успешном восстановлении не менее 80% исходных механических свойств [7]. Проведенные компьютерное моделирование и экспериментальное исследование прочностных свойств моделей композитных соединений с различными вариантами технологических параметров установленных втулок указывают на возможность повышения несущей способности даже относительно неповрежденных образцов. Кроме

того, предлагаемый метод обладает значительными техническими преимуществами по сравнению с традиционными методами ремонта соединений композитных элементов – возможность проведения ремонтных работ без демонтажа поврежденной конструкции, доступность работы с односторонним подходом, пригодность метода к использованию мобильного переносного ремонтного оборудования.

### Литература

1. Комаров Г.В. Соединение деталей из полимерных материалов: уч. пос. – СПб.: Профессия, 2006.
2. Зинин А.В., Дедова М.Н., Абрамова Е.А. Усталость и разрушение болтовых соединений композитных конструкций при малоцикловом нагружении // В сб.: Решетневские чтения. Материалы IX Международной научной конференции, посвященной 45-летию Сибирского государственного аэрокосмического университета имени академика М. Ф. Решетнева... 2005. С. 150–152.
3. Зинин А.В., Кайков К.В., Морозов Л.Н., Пустохайлов А.А. Томографическое исследование повреждаемости композитных конструкций в зоне контактного взаимодействия болтовых соединений // В кн.: Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред. Материалы XXIII международного симпозиума им. А.Г. Горшкова. 2017. С. 38–39.
4. Насонов Ф.А. Разработка метода ремонта отверстий под разъемные соединения в изделиях из углепластика с помощью установки стеклопластиковой втулки // В сб.: Новые технологии, материалы и оборудование российской авиакосмической отрасли. Всероссийская научно-практическая конференция: в 2-х томах. 2016. С. 779–784.

5. Насонов Ф.А. Поиск конструктивно-технологических при проведении ремонта отверстий под разъемные соединения в изделиях из ПКМ// Научные труды ММНК ХLI Гагаринские чтения, М.: МАТИ, 2015. Т.1.

6. Nasonov F.A., Zinin A.V., Bukharov S.V., Kharchenko K.D., Piskunov G.S. Increasing the strength and fracture toughness of the point of connection of composite elements by constructive-technological method // The 5th International Scientific And Practical Conference - 2018, Rigas Aeronautic Institute. P. 52–56.

7. Насонов Ф.А., Морозов Б.Б., Зинин А.В., Бухаров С.В., Харченко К.Д. Оценка эффективности метода ремонта отверстий под крепеж в композитных элементах путем установки стеклопластиковой втулки термокомпрессионным способом // Ремонт. Восстановление. Модернизация. 2018. № 9. С. 13–16.

УДК 661.66

**Определение температуры обработки углерод-углеродных композиционных материалов в интервале температур 1100–2800°C методом рамановской спектроскопии образцов-свидетелей**

Находнова А.В.<sup>1</sup>, к.т.н.; Самойлов В.М.<sup>1</sup>, д.т.н.; Вербец Д.Б.<sup>1</sup>;  
Тимошук Е.И.<sup>1</sup>, к.т.н.; Пономарева Д.В.<sup>1</sup>

[anikolaeva@niigrafit.org](mailto:anikolaeva@niigrafit.org), [vsamoylov@niigrafit.org](mailto:vsamoylov@niigrafit.org), [room20907@rambler.ru](mailto:room20907@rambler.ru),  
[ETimoshchuk@rosatom.ru](mailto:ETimoshchuk@rosatom.ru), [dponomareva@niigrafit.org](mailto:dponomareva@niigrafit.org)

<sup>1</sup>АО «НИИГрафит

***Аннотация:***

Рассматривается перспективность использования метода рамановской спектроскопии для контроля температуры обработки углерод-углеродных композиционных материалов в интервале температур 1100–2800°C. Данный метод также может быть использован для контроля температурных полей печей высокотемпературной обработки.

***Ключевые слова:***

рамановская спектроскопия, углерод-углеродные композиционные материалы, высокотемпературная обработка.

Для отработки методики определения температуры обработки углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) в интервале температур 1100–2800°C методом рамановской спектроскопии специально были изготовлены калибровочные образцы, представляющие собой нити углеродного волокна на основе ПАН марки УМТ 45-12К-ЕР длиной 2 см, прошедшие термообработку в диапазоне температур 1050–2870°C в модернизированной печи Таммана, в атмосфере инертного газа (аргона), выдержка при заданной температуре составляла 1 час. Перечень калибровочных образцов с указанием температуры обработки представлен в таблице 1.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировали в широком спектральном диапазоне 700–3000 см<sup>-1</sup> с помощью конфокального рамановского микроспектрометра Renishaw inVia Reflex. Мощность лазерного излучения 5 мВт. Возбуждающей служила линия 532 нм твердотельного Nd:YAG-лазера с диодной накачкой. Обработка полученных данных проводилась с помощью программы WiRE inVia и MS Excel. Измерения проводили на поверхности отдельных филаментов калибровочных образцов.

Таблица 1

Температура обработки и параметр I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> образцов-свидетелей.

№ п/п	Наименование калибровочного образца	T <sub>обработ.</sub> , °C	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
1	Углеродное волокно на основе ПАН марки UMT 45-12K-EP, T <sub>обработ.</sub> =1050°C	1050	2,162
2	Углеродное волокно на основе ПАН марки UMT 45-12K-EP, T <sub>обработ.</sub> =1170°C	1170	2,090
3	Углеродное волокно на основе ПАН марки UMT 45-12K-EP, T <sub>обработ.</sub> =1290°C	1290	1,901
4	Углеродное волокно на основе ПАН марки UMT 45-12K-EP, T <sub>обработ.</sub> =1410°C	1410	1,547
5	Углеродное волокно на основе ПАН марки UMT 45-12K-EP, T <sub>обработ.</sub> =1480°C	1480	1,270
6	Углеродное волокно на основе ПАН марки UMT 45-12K-EP, T <sub>обработ.</sub> =1600°C	1600	1,096
7	Углеродное волокно на основе ПАН марки UMT 45-12K-EP, T <sub>обработ.</sub> =1690°C	1690	0,979
8	Углеродное волокно на основе ПАН марки UMT 45-12K-EP, T <sub>обработ.</sub> =1790°C	1790	0,829
9	Углеродное волокно на основе ПАН марки UMT 45-12K-EP, T <sub>обработ.</sub> =1900°C	1900	0,768
10	Углеродное волокно на основе ПАН марки UMT 45-12K-EP, T <sub>обработ.</sub> =1990°C	1990	0,673
11	Углеродное волокно на основе ПАН марки UMT 45-12K-EP, T <sub>обработ.</sub> =2010°C	2010	0,664
12	Углеродное волокно на основе ПАН марки UMT 45-12K-EP, T <sub>обработ.</sub> =2090°C	2090	0,599
13	Углеродное волокно на основе ПАН марки UMT 45-12K-EP, T <sub>обработ.</sub> =2420°C	2420	0,351
14	Углеродное волокно на основе ПАН марки UMT 45-12K-EP, T <sub>обработ.</sub> =2530°C	2530	0,306
15	Углеродное волокно на основе ПАН марки UMT 45-12K-EP, T <sub>обработ.</sub> =2600°C	2600	0,280
16	Углеродное волокно на основе ПАН марки UMT 45-12K-EP, T <sub>обработ.</sub> =2725°C	2725	0,251
17	Углеродное волокно на основе ПАН марки UMT 45-12K-EP, T <sub>обработ.</sub> =2870°C	2870	0,199

Зарегистрированные спектры приведены на рис. 1. Рассчитанный показатель  $I_D/I_G$  приведен в табл. 1.

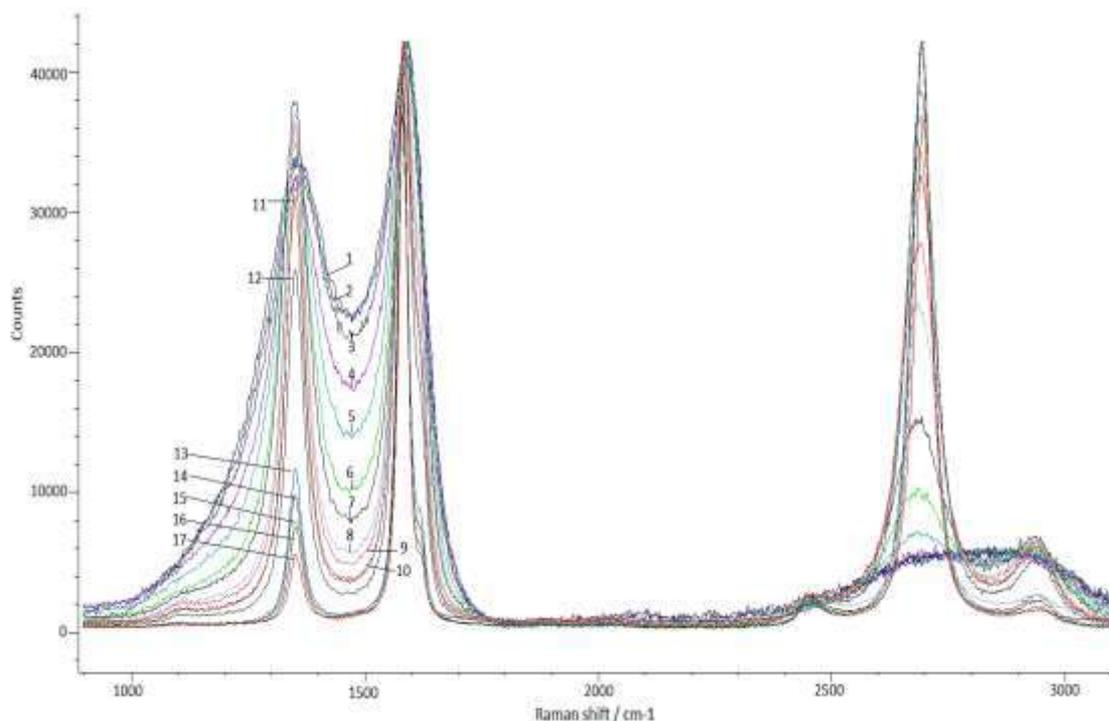


Рис. 1 – Рамановские спектры калибровочных образцов, перечисленных в Таблице 1

#### Интерпретация спектров:

В спектре первого порядка ( $1000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ ) углеродные материалы, в том числе углеродные волокна (УВ), как правило показывают две характерные полосы [1–4]. Одна из них – это разрешенная комбинационным рассеянием полоса  $1580\text{ см}^{-1}$ , соответствующая идеальной графитовой колебательной моде с симметрией  $E_{2g}$ , часто называемая G-модой [1–4]. Полоса G определяется колебаниями атомов углерода в плоскости «графеновых» слоев и ассоциируется с атомами углерода в состоянии  $sp^2$  гибридизации. Другая активная полоса комбинационного рассеяния  $1360\text{ см}^{-1}$  индуцируется неупорядоченными атомами углерода, соответствует колебаниям решетки с симметрией  $A_{1g}$ , называется D-модой [1–4]. Полоса D ассоциируется с атомами углерода также в состоянии как  $sp^2$ , так и  $sp^3$  гибридизации, локализующихся в области дефектов и периферии «графеновых» слоев [2–4]. Полоса D отсутствует в монокристаллическом

графите и увеличение ее интенсивности принято считать результатом увеличения количества неупорядоченного углерода [2–4].

Согласно результатам многочисленных работ, соотношение интегральных интенсивностей этих полос, параметр  $I_D/I_G$ , определяется средними расстояниями между дефектами, и для углеродных материалов на стадии графитации позволяет характеризовать средние размеры  $L_a$  из соотношения [1–4]:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a},$$

где  $C(\lambda)$ , постоянная, зависящая от длины волны и энергии лазерного излучения,  $C(\lambda=514 \text{ нм})$  примерно равна 4,4 нм [3].

Часто параметр  $I_D/I_G$  используют в качестве количественной характеристики степени совершенства кристаллической структуры, достигаемой при графитации углеродных материалов, или величины, аналогичной по смыслу степени графитации,  $g$ , определяемой методом рентгеноструктурного анализа. Однако если величина  $g$  с ростом степени графитации увеличивается, параметр  $I_D/I_G$ , напротив, уменьшается.

На основании полученных данных была построена зависимость параметра  $I_D/I_G$  от температуры обработки (см. рис. 2) и получено уравнение для определения температуры обработки углеродных материалов в интервале температур 1600–3000°C методом рамановской спектроскопии при помощи образцов-свидетелей:

$$T = -712,57(I_D/I_G)^5 + 4161(I_D/I_G)^4 - 9283,5(I_D/I_G)^3 + 10273(I_D/I_G)^2 - 6586,9(I_D/I_G) + 3832,2 \quad (1).$$

$T = -712,57(I_D/I_G)^5 + 4161(I_D/I_G)^4 - 9283,5(I_D/I_G)^3 + 10273(I_D/I_G)^2 - 6586,9(I_D/I_G) + 3832,2$ $R^2 = 0,9983$
---

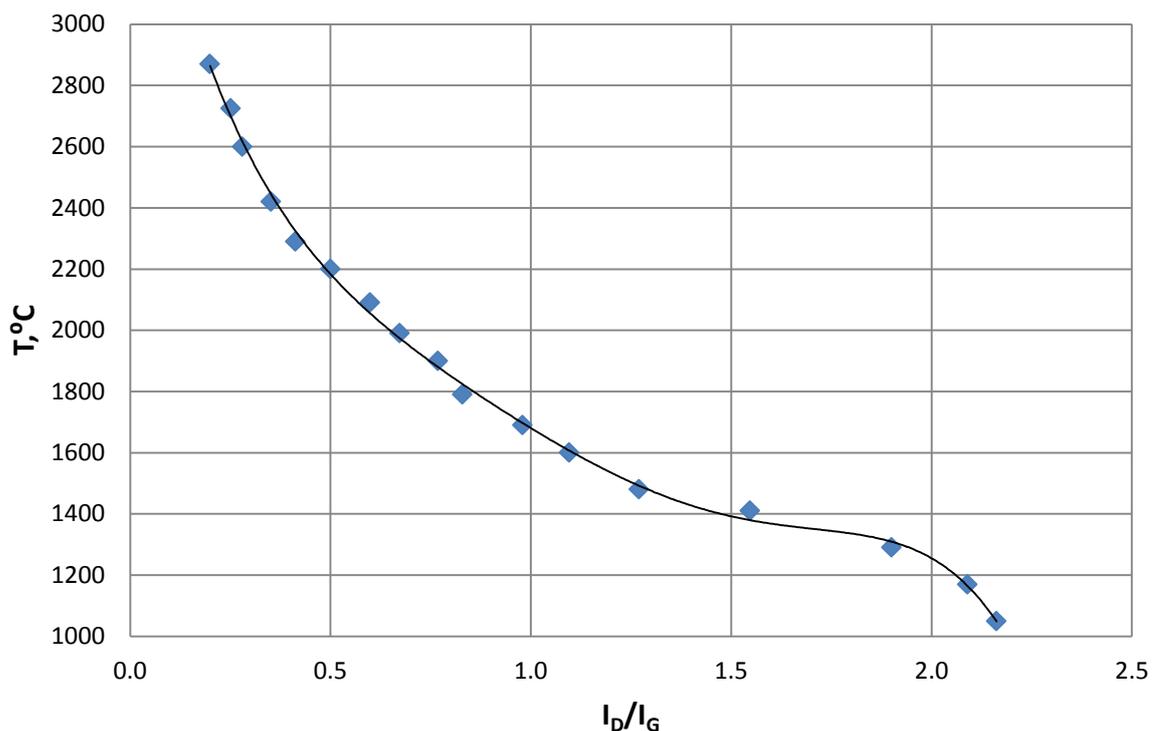


Рис. 2 – Зависимость параметра  $I_D/I_G$  от температуры обработки калибровочных образцов

Для определения температуры обработки углеродных материалов данным методом, образец-свидетель, представляющий собой нить углеродного волокна на основе ПАН марки УМТ 45-12К-Е, помещается в графитовый тигель с крышкой. Графитовые тигли с образцами-свидетелями, (не менее 3 тиглей) помещаются в печь совместно с исследуемыми УУКМ согласно плану загрузки. После прохождения контролируемого процесса термообработки, тигли с образцами-свидетелями выгружаются из печи и передаются на исследование методом рамановской спектроскопии. Полученный в результате исследования параметр  $I_D/I_G$  для каждого образца свидетеля подставляется в уравнение (1) и тем самым определяется температура обработки УУКМ, загруженного в печь совместно с образцами-свидетелями.

Данный метод определения температуры обработки углеродных материалов методом рамановской спектроскопии образцов-свидетелей

распространяется на широкий класс углеродных материалов, полученных в диапазоне температур 1100–2800°C: УУКМ, углеродные волокна, искусственные и природные графиты, стеклоуглерод, пироуглерод, пирографит, коксы, а также может быть использован для контроля температурных полей печей высокотемпературной обработки.

#### Литература

1. Tuinstra and J. L. Koenig. //Raman Spectrum of Graphite\\The Journal of Chemical Physics 53, 1126 (1970); doi: 10.1063/1.1674108 View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1674108>
2. A.C. Ferrari and J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon\\ PHYSICAL REVIEW B VOLUME 61, NUMBER 20 15 MAY 2000-II pp 95-107.
3. Stephanie Reich and Christian Thomsen. Raman spectroscopy of graphite Phil. Trans. R. Soc. Lond. A (2004) 362, 2271–2288.
4. L.G. Cançado,a\_ K. Takai, and T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, and H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, and M. A. Pimenta. General equation for the determination of the crystallite size  $L_a$  of nanographite by Raman spectroscopy// Appl. Phys. Lett. 88, 163106 (2006); doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2196057>.

УДК 678

## **Борорганические олигомерные светостабилизаторы для стеклопластиков**

Ожогин А.В.<sup>1</sup>, к.т.н.; Ленский М.А.<sup>1</sup>, к.х.н.;

Корабельников Д.В.<sup>1</sup>, к.т.н.; Новицкий А.Н.<sup>1</sup>

[6452696@mail.ru](mailto:6452696@mail.ru)

<sup>1</sup>*Бийский технологический институт (филиал) ФГБУО ВО «АлтГТУ  
им. И.И. Ползунова», Бийск*

### ***Аннотация:***

В статье приведены результаты исследований устойчивости к УФ-излучению стеклопластиков, модифицированных добавками полиметилэфирами фенолов и борной кислоты, пигментами и светостабилизаторами на основе бензофенона, бензотриазола и себацата. Показано изменение предела прочности модифицированных образцов стеклопластика от времени ускоренного старения в везерометре.

### ***Ключевые слова:***

стеклопластик, модификация, свойства, борорганические олигомеры, уф-стабилизатор,

Вопросу увеличения устойчивости к УФ-излучению полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных смол уделяется большое внимание. Одними из наиболее востребованных являются изделия из стеклопластика, эксплуатируемые в атмосферных условиях, такие как трубы для транспортировки нефти и нефтепродуктов, опоры линий электропередач, элементы дорожного ограждения, корпуса транспортных средств и т.д.

Проведенными ранее исследованиями установлены возможные механизмы разрушения как эпоксидного связующего, так и конструкционного материала в целом [1–3]. Следует отметить, что фактором, инициирующим процесс разрушения, является воздействие ультрафиолетовой части спектра солнечного света. Для решения обозначенной проблемы применяются различные подходы: покрытие изделия защитным слоем ЛКМ, введение светостабилизирующих добавок в связующее, например, пигментов [4] (сажа или диоксид титана) и производных бензофенонов и бензотриазолов [5–7]. Однако перечисленные добавки обладают недостатками: пигменты, являясь наполнителями, склонны к коагуляции и седиментации в процессе изготовления изделия. Производные бензофенонов и бензотриазолов плохо совмещаются с эпоксидным связующим и способны мигрировать на поверхность изделия в процессе его эксплуатации и частично испаряться при отверждении изделия при высоких температурах [8–10].

Решением этих недостатков может являться применения полимерных и олигомерных соединений, одними из которых являются полиэферы и полиметиленэферы фенолов и борной кислоты [11]. Способность некоторых соединений бора поглощать излучения различной интенсивности вызвали необходимость изучения устойчивости к ультрафиолету стеклопластика, модифицированного полиметиленэферами фенолов и борной кислоты.

Из всего ряда синтезированных полиметиленэфиров фенолов и борной кислоты были выбраны полиметилен-*n*-трифениловый эфир борной кислоты

и полиметилентриэфир резорцина фенола и борной кислоты, структурные формулы которых представлены на рисунке 1.

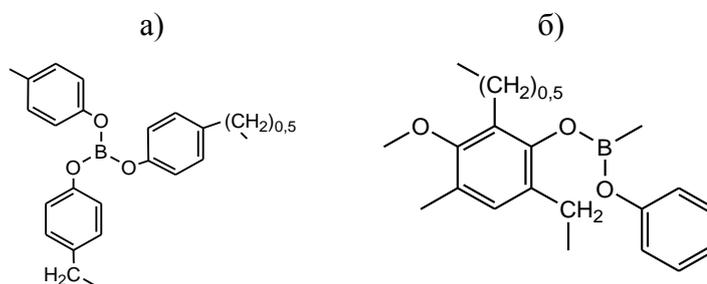


Рис. 1 – Структурные формулы:

- а – Полиметилен-*n*-трифениловый эфир борной кислоты (ПМТЭБК),
- б – Полиметилентриэфир резорцина, фенола и борной кислоты (ПМТРФБК)

Выбор этих олигомеров обусловлен их высокой стойкостью к гидролизу, относительной простотой синтеза и высокой доступностью компонентов. На рисунке 2 приведены УФ-спектры спиртовых растворов, предложенных соединений.

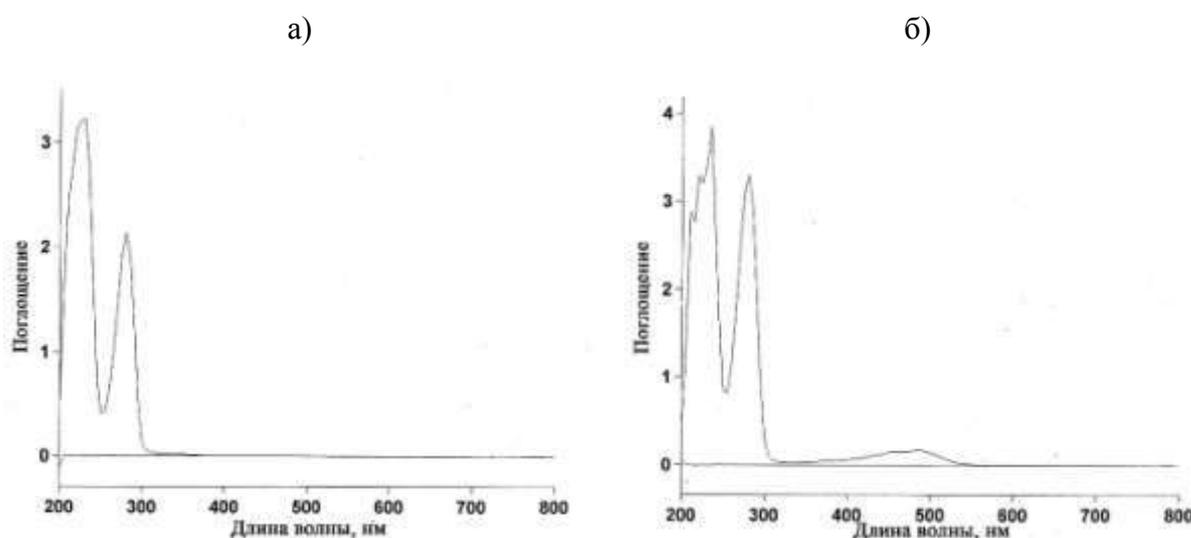


Рис. 2 – УФ-спектры поглощения: а) полиметилен-*n*-трифенилового эфира борной кислоты, б) полиметилентриэфира резорцина фенола и борной кислоты.

Как видно из спектров, полиметилен-*n*-трифениловый эфир борной кислоты и полиметилентриэфир резорцин фенола и борной кислоты

поглощают УФ-излучение в наиболее «опасной» области 200–380 нм с пиками 235 нм, 280 нм и 235 нм, 280 нм, 210 нм 220 нм, соответственно.

Изучение светостабилизирующей способности проводили на лабораторных образцах однонаправленного стеклопластика, свойства которого представлены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики лабораторных образцов однонаправленного стеклопластика

Параметр	Значение
Предел прочности при термическом изгибе, МПа	1462 ± 24
Содержание связующего, %	21,5±0,3
Степень отверждения, %	99±0,5
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,95±0,06

Рецептуры связующих, используемых для изготовления образцов представлены в таблице 2.

Таблица 2

Рецептуры эпоксидных связующих

Содержание компонентов, % масс	Номер рецептуры								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Эпоксидная смола ЭД - 22	56,7								
Изометилтетрагидрофталевый ангидрид	42,50								
Тридеметиламинометилфенол (УП-606/2)	0,80								
Сажа канальная К-154		3							
Диоксид титана			5						
2-(2'-гидрокси-3', 5'-ди-трет-амилфенил)-бензотриазол				1,7					
Бис-(1,2,2,6,6-пентаметил-4пиперидил)себацат + метил-1,2,2,6,6-пентаметил пиперидил себацат					1,7				
2-(3',5'-бис-(1-метил-1-фенилэтил)-2'-гидроксифенил)-бензотриазол					1,7				
2-гидрокси-4-н-октоксибензофенон						1,7			
2 - (2'-гидрокси-5'-метилфенил) бензотриазол						0,8			
Толуол				0,8		0,8			
Борный ангидрид							5		
Полиметилен- <i>n</i> -трифениловый эфир борной кислоты								3	
Полиметилентриэфир резорцина фенола и борной кислоты									3

Концентрация борорганических олигомеров была выбрана исходя из максимального эффекта увеличения прочности образцов стеклопластика, по

результатам предыдущих исследований [12]. Кроме того, для сравнения светостабилизирующей способности были предложены рецептуры связующего с добавками пигментов и наиболее распространенных в промышленности УФ-абсорберов. Концентрация добавок выбиралась в соответствии с литературными данными или рекомендацией производителя.

Полученные модельные образцы однонаправленного стеклопластика, подвергли испытаниям на трехточечный изгиб. Показано, что введение пигментов и УФ-абсорберов снижает прочность стеклопластика на 5–10%. Однако, снижение прочности не является критичным и оправдано в случае обнаружения стабилизирующего эффекта. Добавка  $V_2O_3$  практически не изменила прочность образцов, а добавка полиметилентриэфира резорцина фенола и борной кислоты и полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты и привела к увеличению прочности стеклопластика на 10–15% соответственно.

Устойчивость к УФ-излучению, изучали методом ускоренного старения в везерометре (диапазон излучения 280–400 нм, интенсивность 68 Вт/м<sup>2</sup>, температура 40°C, относительная влажность 35–60%). Каждые 500 часов из везерометра извлекали часть образцов и испытывали на трехточечный изгиб, результаты представлены на рисунках 4–6.

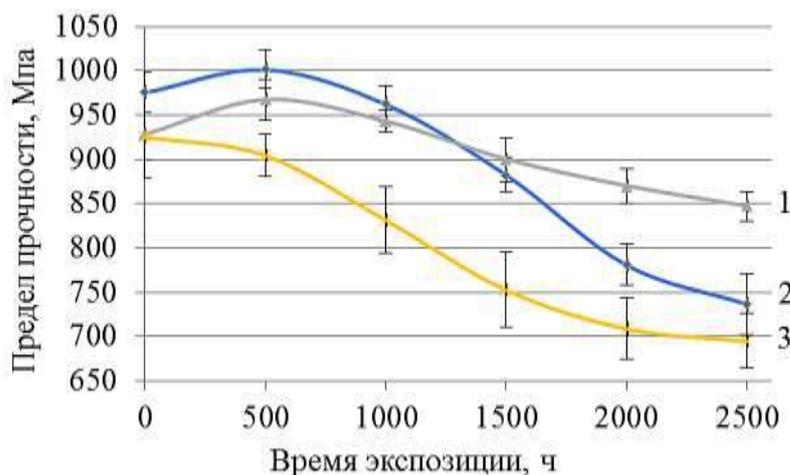


Рис. 3 – Графики зависимости предела прочности от времени облучения образцов стеклопластика на основе связующего ЭДИ:  
1 – с сажей К-154, 2 – без модификатора, 3 – с TiO<sub>2</sub>

Как видно из рисунка 3 в ходе 500 часов облучения происходит незначительное увеличение прочности образцов на 3–4 %, что, вероятно, вызвано доотверждением связующего. Дальнейшее увеличение времени экспозиции до 2500 часов приводит к практически линейному снижению прочности всех образцов. При этом прочность базовой композиции (график №2) снижается на 25%, образцов, модифицированных сажей (график №2) – на 10%, а диоксидом титана – на 23%. Таким образом стабилизирующий эффект, в случае введения пигментов, наблюдается только при введении сажи, однако, коагуляция и седиментация частиц в связующем делает невозможным процесс намотки в условиях промышленного производства без изменения технологии.

Результаты исследований стойкости рецептур с добавками промышленных УФ-стабилизаторов и абсорберов представлены на рисунке 4.

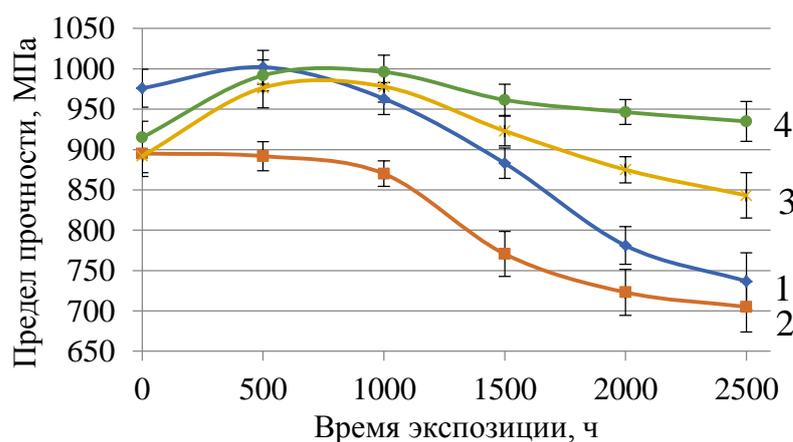


Рис. 4 – Графики зависимости предела прочности от времени облучения образцов стеклопластика на основе связующего ЭДИ:

1 – без модификатора, 2 – с 2-(2'-гидрокси-3',5'-дитретамилфенил)бензотриазолом,  
3 – со смесью бис(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидил)себагината и метил-1,2,2,6,6-пентаметилпиперидил себагината и 2-(3',5'-бис(1-метил-1-фенилэтил)-2'-гидроксифенил)бензотриазола, 4 – с 2-гидрокси-4-н-октоксибензофеноном и 2-(2'-гидрокси-5'-метилфенил)бензотриазолом

Как видно из рисунка 4, наблюдается снижение прочности образцов (на 10–23%) с добавкой всех светостабилизаторов кроме смеси 2-гидрокси-4-н-октоксибензофенона и 2 - (2'-гидрокси-5'-метилфенил) бензотриазола (рецептура №6, таблица 2), образцы сохраняют прочность в ходе 2500 часов облучения (график №4). Таким образом, использование смеси является эффективным.

Результаты исследований по изучению устойчивости модельных стеклопластиков, модифицированных борсодержащими соединениями приведены на рисунке 5.

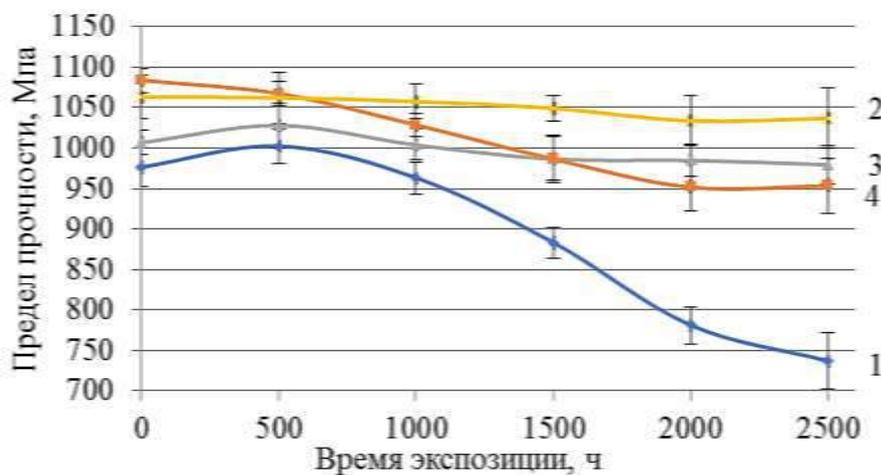


Рис. 5 – Графики зависимости предела прочности от времени облучения образцов стеклопластика на основе связующего ЭДИ: 1 – без модификатора, 2 – с полиметилентриэфиром резорцина фенола и борной кислоты, 3 – с борным ангидридом, 4 – с полиметилен-*n*-трифениловым эфиром борной кислоты

Из графиков на рисунке 5 следует, что в ходе 2500 часов облучения кривые прочности выходят на «плато». При этом значение прочности модифицированных образцов выходит на уровень немодифицированного образца до начала испытания.

В ходе исследований установлено, что добавки полиметилен-*n*-трифенилового эфира борной кислоты и полиметилентриэфира резорцина фенола и борной кислоты, а также борного ангидрида (рецептуры №7–9 таблица 2) позволяют придать устойчивость стеклопластику к УФ-излучению. Однако при использовании борного ангидрида наблюдалась его седиментация в пропиточной ванне, а также обрыв ровинга на отжимных валках из-за абразивного эффекта. При этом следует отметить, что

технология изготовления образцов при использовании борорганических олигомеров не изменяется, так как модификатор представляет собой раствор в отвердителе ИМТГФА и связующее является гомогенным.

Таким образом, было показана перспективность применения добавок полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты и полиметилентриэфира резорцина фенола и борной кислоты в качестве комплексного модификатора стеклопластиков на основе эпоксиангидридного связующего, увеличивающего прочность материала на изгиб на 10–15%, а устойчивость к УФ-излучению на 30–40%.

#### Литература

1. Иванов, Н.С. Естественное старение полиэфирных стеклопластиков в атмосферных условиях, морской воде, топливе и масле / Н.С. Иванов, В.С. Новикова, Г.И. Шмелева // Свойства судостроительных стеклопластиков и методы их контроля. – 1974. – Вып. 3. – С. 49–60.
2. Доос, А.В. Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков / А.В. Доос. – М.: Наука, 1967. – 234 с.
3. Dubois, C. Degradation of an epoxy-glass-fibre laminate under photo-oxidation/leaching complementary constraints / C. Dubois, L. Monney, N. Bonnet, A. Chambaudet // J. Composites: Part A. 1999. – vol. 30. – P. 361–368.
4. Ренби, Б. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров / Б. Ренби, Я. Рабек. – М.: Мир, 1978. – 647 с.
5. Rabek, J.F. Photostabilization of Polymers / J.F. Rabek. – London: Elsevier Applied Science, 1990. – 595 p.
6. Heller, H.J. Protection of polymers against light / H.J. Heller // European Polymer Journal. – 1969. – P. 105–132.
7. Schaller, C. Hydroxyphenyl-s-triazines: advanced multipurpose UV-absorbers for coatings / C. Schaller, D. Rogez, A. Braig, J. // Journal of Coatings Technology and Research. – 2008. – vol. 5 (1). – P. 25–31.

8. Hawkins, W.L. Loss of antioxidants from polyethylene by evaporation and aqueous extraction / W.L. Hawkins, M.A. Worthington, W. Matreyek // Journal of Applied Polymer Science. – 1960. – vol. 3. – P. 277–281.
9. Jackson, R.A. Diffusion of additives in polyolefins / R.A. Jackson, R.D. Oldland, A. Pajaczkowski // Journal of Applied Polymer Science. – 1968. – vol. 12(6). – P. 1297–1309.
10. Schael, G.W. Observations on the coefficient of friction of polypropylene film / G.W. Schael // Journal of Applied Polymer Science. – 1966. – vol. 10(4). – P. 653–661.
11. Ленский, М.А. Полиэферы и полиметиленэферы борной кислоты – синтез, структура, свойства, применение: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.06 / Ленский Максим Александрович. – Барнаул, 2007. – 20 с.
12. Ожогин, А.В. Исследование борорганических олигомеров в качестве модификаторов прочности стеклопластиков / А.В. Ожогин, М.А. Ленский, Д.В. Корабельников, Ю.Ю. Свирина // Пластические массы. – 2014. – №5–6. – С. 33–36.

УДК 661.665.1

## **Перспективные материалы на основе карбида кремния для нужд авиа- и ракетостроения**

Пономарева Д.В.<sup>1</sup>; Тимощук Е.И.<sup>1</sup>, к.т.н.;

Находнова А.В.<sup>1</sup>, к.т.н.; Самойлов В.М.<sup>1</sup>, д.т.н.,

[dponomareva@niigrafit.org](mailto:dponomareva@niigrafit.org), [ETimoshchuk@rosatom.ru](mailto:ETimoshchuk@rosatom.ru),  
[anikolaeva@niigrafit.org](mailto:anikolaeva@niigrafit.org), [vsamoylov@niigrafit.org](mailto:vsamoylov@niigrafit.org)

<sup>1</sup>АО «НИИГрафит»

### ***Аннотация:***

Рассматриваются перспективные материалы на основе карбида кремния для применения в качестве конструкционных материалов в различных областях современной промышленности, в том числе в авиа- и ракетостроении. Приведена классификация материалов на основе карбида кремния по хронологии их разработки, выполнен анализ существующих технологий, указаны свойства получаемых материалов.

### ***Ключевые слова:***

карбид кремния, реакционно-связанный карбид кремния (РСКК), самосвязанный карбид кремния (СКК).

Для развития и совершенствования современной промышленности и техники, в том числе ядерной энергетики, требуется создание и внедрение новых конструкционных материалов, обладающих радиационной стойкостью, высоким уровнем механических свойств, коррозионной стойкостью, жаропрочностью и жаростойкостью. Перечисленным требованиям отвечают композиционные материалы (КМ) на основе SiC, которые отличаются механической прочностью при высоких температурах, низким коэффициентом термического расширения, сопротивлением окислению при температурах до 1500°C, химической инертностью, коррозионной стойкостью, устойчивостью к радиационным воздействиям, хорошими показателями твердости и теплопроводности [1–3]. Данные характеристики позволяют использовать КМ на основе SiC в теплонагруженных, динамически устойчивых и агрессивных средах при работе в экстремальных условиях эксплуатации.

Существует множество технологий получения КМ на основе SiC и их вариаций, однако во всех присутствует стадия спекания. Без добавок карбид кремния спекается при температурах 2000–2300°C, при этом при приложении давления уплотнение материалов ускоряется. Карбид кремния не образует жидкой фазы при температурах до 2000°C, и при горячем прессовании уплотнение осуществляется в основном за счет перемещения частиц и незначительной пластической деформации. Например, по данным [4], при давлении до 60 МПа и температурах ниже 2300°C из чистого карбида кремния достаточно трудно получить материал с плотностью более 2,7 г/см<sup>3</sup>, с пористостью от 16%. Поскольку предъявляемые требования к конструкционной керамике значительно выше, одним из современных технологических трендов является поиск модифицирующих добавок для интенсификации процессов спекания.

Условно, по хронологии разработки КМ на основе SiC, можно выделить несколько поколений:

1 поколение – материалы, полученные по технологии пропитки расплавом или парами кремния графитовых пористых заготовок при температуре выше  $1600^{\circ}\text{C}$  (силицированный графит) [5]. В результате инфильтрации в порах проходит химическая реакция с образованием вторичной фазы карбида кремния, однако в составе заготовки остаётся как непрореагировавший графит, так и свободный кремний. Физико-механические и теплофизические свойства материала определяются соотношением компонентов, в первую очередь карбида кремния. Свойства различных марок силицированного графита приведены в таблице 1.

2 поколение – материалы, полученные реакционным-спеканием (РСКК, от реакционно-связанный карбид кремния), что включает в себя формование «зеленой» пористой заготовки на основе карбида кремния и углерода, с дальнейшей термообработкой и пропиткой кремнием при температуре  $1500\text{--}1600^{\circ}\text{C}$  [6, 7]. Спекание происходит за счет осаждения в порах образовавшегося вторичного карбида кремния. При этом в материале присутствует непрореагировавший кремний в количестве 2–20%. Преимуществом данной технологии является возможность изготовления изделий различной конфигурации и сложности благодаря малой усадке изделий. Примерно 60% рынка как отечественного, так и зарубежного, составляют материалы, полученные по технологии РСКК, из-за оптимального соотношения между стоимостью оборудования и свойствами получаемых материалов. Свойства различных марок КМ на основе карбида кремния, полученного по технологии РСКК, приведены в таблице 1.

3 поколение – самосвязанный или спеченный карбид кремния (СКК). Процесс спекания происходит через массоперенос при высокой температуре ( $2000\text{--}2200^{\circ}\text{C}$ ) и, в некоторых случаях, высоком давлении [8]. Движущей силой процесса при твердофазном спекании является снижение свободной поверхностной энергии частиц в следствии диффузии атомов из объема зерен в пространство пор. В случае жидкофазного спекания происходит

образование жидкой фазы между зёрнами SiC с интенсификацией диффузии материала. Образующееся изделие практически не содержит примесей, имеет высокие физико-механические свойства и максимальную химическую стойкость, однако трудно поддается мехобработке (таблица 1).

4 поколение – композиты на основе карбидокремниевых волокон (SiC<sub>f</sub>/SiC<sub>m</sub>, LSI- SiC/SiC, CVI-SiC/SiC, LPI-SiC/SiC и т.д.) [9]. Одним из примеров технологии получения таких материалов является LPI-SiC/SiC (от англ. liquid polymer infiltration), которая заключается в пропитке ткани различных схем армирования (nD) на основе волокон SiC полимерным прекурсором SiC с дальнейшей термообработкой (пиролизом растворов кремнийсодержащих полимеров, пироуплотнением, чередующимся с осаждением SiC из газовой фазы и т. д.). Подобные стадии повторяют до получения КМ необходимой плотности. Свойствами таких композитов являются хорошая сопротивляемость при высоких температурах излому, ползучести, коррозии, стойкость к термическим ударам, трещиностойкость, стабильность термомеханических и химических характеристик (таблица 1).

Таблица 1

Свойства 4-х поколений КМ на основе SiC

Свойства	ГАКК	СГМ	СГТ	СГП	Hexoloy SA (СКК)	РСКК	SiC <sub>f</sub> /SiC <sub>m</sub>
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,4–2,6	2,2–2,4	2,5–2,7	2,4–2,6	3,04–3,10	2,9–3,05	2,1
Пористость, %	–	–	–	–	2	–	0,5–15
Прочность при сжатии, МПа	170–450	130 – 160	300 – 320	420–450	3900	2000	290
Прочность при изгибе, МПа	60–120	70–90	90–110	100–120	380– 428	300–350	240
Модуль упругости, ГПа	7,5–9,5	10,4	95	127	410	350–430	-
КТР, 10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup> (20–1000°С)	4,3	4,6	4,6	4,2	4,3	4,1	-
Теплопроводность, Вт/(м·К)	120–140	140–200	100–120	120–140	110–126	140–160	-
Содержание SiC, %	44–45	27	50	45	92–98	92–98	-
Содержание Si, %	1–20	15	25	20	нет	2–8	-

Вышеупомянутые поколения КМ на основе SiC в основном применяются в качестве:

- конструкции систем тепловой защиты возвращаемых космических и гиперзвуковых летательных аппаратов;
- бронезащитных элементов для личного состава, бронетехники, транспортной авиации и вертолетов;
- оболочек тепловыделяющих элементов, труб теплообменников;
- торцевых уплотнений и пар трения;
- термической оснастки (работа при 1500°С в окислительной атмосфере);
- облицовки стенок атомных и термоядерных реакторов, контейнеров для радиационных отходов;
- оснастки для переработки алюминия, для литья стали и чугуна;
- пар трения, торцевых уплотнений;
- износостойких элементов запорной арматуры.

Анализ литературных данных показал перспективность разработки конструкционных материалов на основе SiC для применения в современной технике, благодаря совокупности физико-механических и теплофизических свойств. В АО «НИИГрафит» в настоящий момент ведутся работы по получению карбидокремниевых материалов по технологии РСКК и её модернизация (таблица 1).

#### Литература

1. Abraham T. Powder Market Update: Nanoceramic Applications Emerge // Am. Cer. Soc. Bull. 2004. V. 83. N. 8. P. 23.
2. Мэттьюз Ф., Ролингс Р. Композиционные материалы. Механика и технология. Пер. с англ. М.: Техносфера, 2004. 408 с.
3. Балкевич В.Л. Техническая керамика. М.: Стройиздат, 1984. 256 с
4. Семченко Г.Д. Конструкционная карборундовая керамика с повышенной трещиностойкостью // Стекло и керамика. 1990. №12. С. 16–17.

5. Тарабанов А.С. Силицированный графит / Тарабанов А.С., Костиков В.И. // М: Металлургия. 1977. 208 с.
6. Evans R. S. Reaction Bonded Silicon Carbide / Evans R. S., Bourell D. L., Beaman J. J // SFF, Process Refinement and Applications. Department of Mechanical Engineering, The University of Texas at Austin, Solid Freeform Fabrication Proceedings. – 2003, P. 414–422.
7. Самойлов В.М. Получение и исследование карбидкремниевых материалов на основе реакционносвязанного карбида кремния / Самойлов В.М., Породинский И.А. // Перспективные материалы. 2014. №3. С. 67–71.
8. Munro R.G. Material Properties of a sintered  $\alpha$ -SiC / Munro R.G. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1997. - v. 26. - № 5. – P. 1205–1203.
9. Kriegesmann J. Processing of Silicon Carbide-Based Ceramics / Kriegesmann J. // Comprehensive Hard Materials. 2014. V. 2. pp. 89–175.

УДК 678.8

**Опыт создания и применения управляющих программ для проведения процесса формования конструкций из ПКМ на обогреваемой оснастке**

Рахматуллин А.Э.<sup>1</sup>

[untcviam@viam.ru](mailto:untcviam@viam.ru)

*<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ») (УНТЦ ВИАМ)*

***Аннотация:***

Представлен опыт создания систем управления процессом формования конструкций из ПКМ, уделено основное внимание разработке программного обеспечения для таких систем. Рассмотрены требования предъявляемые программе управления со стороны технологов процесса.

***Ключевые слова:***

ПКМ, обогреваемая оснастка, система управления, методики контроля технологических свойств.

Анализ развития науки и технологий показывает, что в мире активно развиваются и продолжают развитие полимерные композиционные материалы (ПКМ) [1]. Рост применения композиционных материалов в авиационной технике и соответствующий рост объемов производства конструкций из них требуют повышения автоматизации технологических процессов, что позволит снизить их трудоемкость и энергоемкость [2]. Вопрос снижения издержек при сохранении качества в производстве деталей из ПКМ заставляет искать пути внедрения новых материалов и энергосберегающих технологий. В этой связи при изготовлении слабо- и средненагруженных деталей из ПКМ широкое применение находят безавтоклавные методы формования. Процесс формования деталей из ПКМ под вакуумным мешком на обогреваемой оснастке позволяет получать крупногабаритные детали сложной формы без использования дорогостоящего автоклава и снизить энергозатраты [3, 4]. Для проведения процесса формования деталей из ПКМ в том числе и на обогреваемой оснастке в УНТЦ ВИАМ были разработаны системы управления в состав которых входит и специально разработанное программное обеспечение.

Говоря о программе управления для проведения процесса формования конструкций из ПКМ на обогреваемой оснастке, часто приходится обсуждать не только программное обеспечение, а всю систему управления процессом формования конструкций, состоящую как из вычислительной электроники, силовых электронных компонентов, датчиков и программного обеспечения. На следующем рисунке представлены два примера разных систем управления формованием деталей из ПКМ (рис. 1).

На первом этапе разработки программы управления необходимо сформировать требования для программы. Это один из наиболее ответственных этапов. На данном этапе необходимо вовлечь как можно больше заинтересованных лиц для обсуждения требований к будущей системе целиком и к программе управления, в частности.

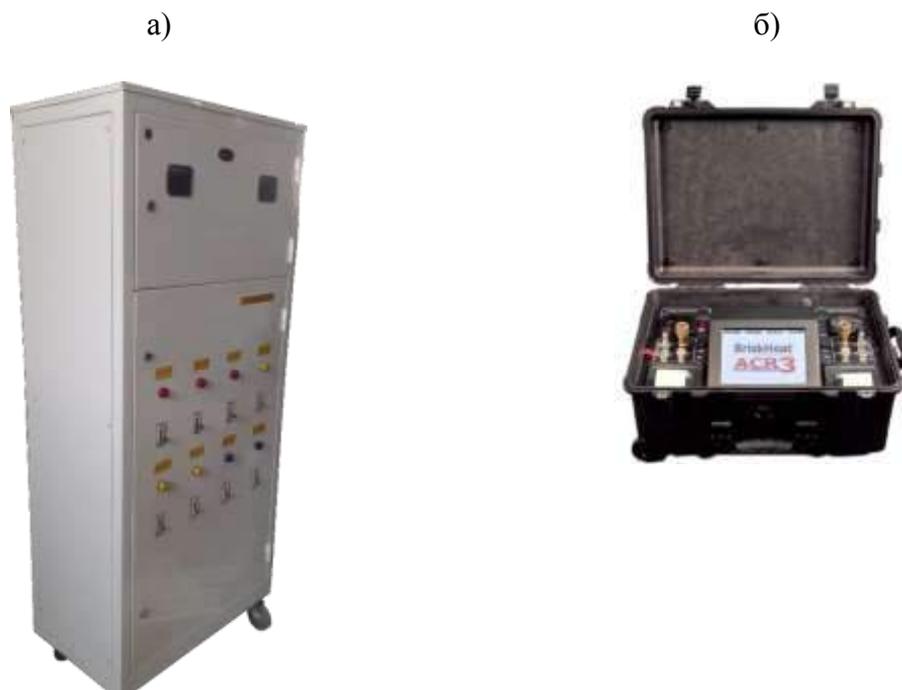


Рис. 1 – Восьмиканальная система управления крупногабаритными обогреваемыми оснастками мощностью до 70 кВт (а), мобильная система управления процессом формования, предназначенная для ремонта изделий из ПКМ (б)

Большинство требований к программе можно разделить на две основные категории:

- требования со стороны технологов, ответственных за разработку и проведение режима формования конструкций из ПКМ,
- требования, связанные с реализацией системы управления на конкретном «железе».

К требованиям технологов к программе чаще всего относятся:

- возможность заранее задавать и сохранять в памяти технологические режимы;
- возможность корректировки заданного технологического режима в процессе проведения режима;
- режим «пауза», во время которого происходит удержание достигнутой температуры оснастки без изменения всего технологического режима;
- надежность системы, оповещение технолога о выходе параметров процесса за границы режима или аварийных ситуациях;

- сохранение всех параметров проведенного режима на жестком диске или памяти устройства;
- возможность просмотра параметров выполненных режимов;
- возможность экспортировать данные параметров режима в файлы с форматами поддерживаемыми офисными приложениями, например Excel и Word компании Microsoft для создания отчетов, актов и другой необходимой заказчику документации.

С точки зрения электронного оснащения системы управления программное обеспечение должно удовлетворять следующим требованиям:

- работа программы на заданной платформе управляющего контролера или компьютера, т.е. совместимость с операционной системой;
- подключение к системе разных типов датчиков для контроля технологических параметров процесса формования.

Чтобы создаваемая программа удовлетворяла вышеприведенным требованиям, требуется решить ряд задач. Некоторые из этих задач будут рассмотрены далее.

К системе управления процессом формования требуется подключать разные датчики, например:

- температурные (термопары, термометры сопротивления) для контроля температуры процесса. Если подключено несколько термопар, то возможно их размещение в разных точках оснастки или детали для лучшего контроля температурного поля. Так же могут быть разные варианты управления нагревом по значениям с нескольких температурных датчиков: по выбранному датчику, по минимальному или максимальному значению, по значению, полученному усреднением температуры с нескольких датчиков.
- датчики измерения вакуумного давления. Значения с датчиков могут быть использованы для контроля вакуумного давления в технологическом пакете под вакуумным мешком [5]. Обладая возможностью измерять и регулировать значение вакуумного давления в процессе формования можно

реализовать технологические приемы для улучшения свойств пластиков на стадии отверждения, в том числе режим пульсирующего вакуума, когда разряжение под мешком меняется в определенном интервале в течение всего процесса [6, 7].

– емкостные датчики для измерения значения диэлектрической проницаемости формируемого материала [8]. Информация о значении диэлектрической проницаемости может быть использована для контроля степени отверждения деталей из ПКМ (рис. 2).

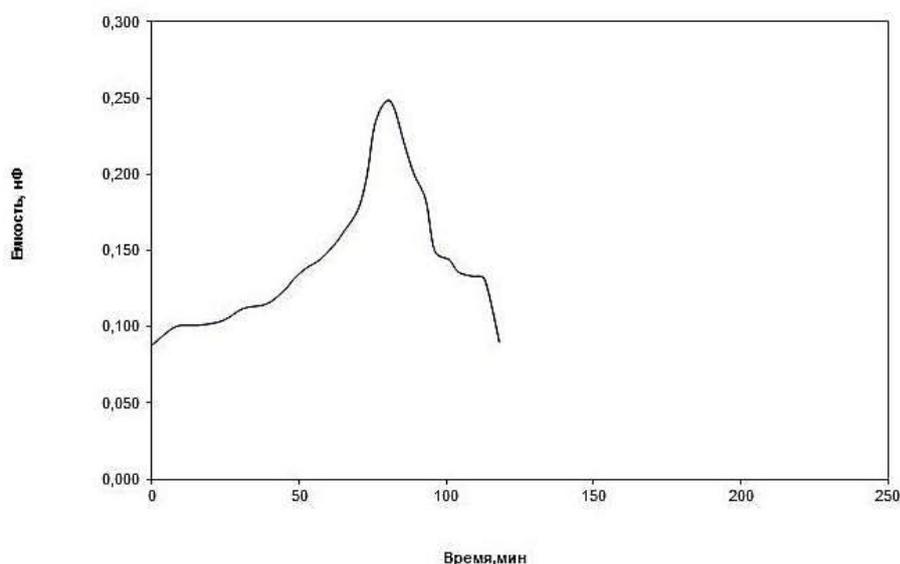


Рис. 2 – График изменения значения показаний емкостного датчика в процессе формования детали из стеклопластика

– ультразвуковые датчики для контроля процесса формования [8, 9] При этом датчики могут быть встроены в технологические формы без нарушения структуры формируемой детали. Ультразвуковые методы обладают методологической простотой и универсальностью, позволяя непосредственно определять с помощью известных соотношений вязкоупругие характеристики материала по измеренным значениям скорости распространения и коэффициента затухания ультразвука [10]. На следующем рисунке представлен пример графика изменения амплитуды ультразвуковой волны при контроле отверждения ПКМ (Рис. 3).

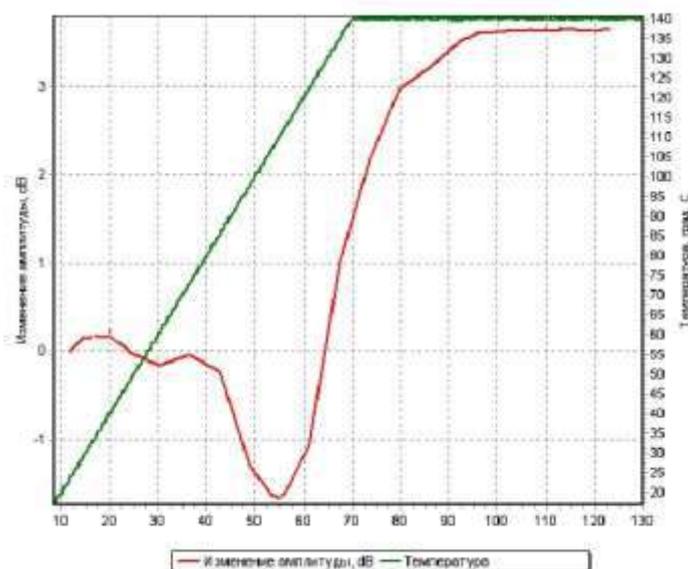


Рис. 3 – Временная зависимость амплитуды ультразвукового сигнала при контроле отверждения ПКМ

Трудность подключения и опроса такого разнообразия датчиков заключается в различии подходов к работе с ними из программы: каждый датчик имеет свое время отклика, что отражается на времени, затрачиваемого на опрос, при этом нельзя откладывать опрос других датчиков; датчики генерируют разное количество данных (для датчика температуры это может быть одно числовое значение, для ультразвукового датчика – большой массив данных, описывающий акустические колебания). Также будут отличаться способы обработки и отображения данных с датчиков.

Системы управления процессом формования конструкций как правило являются многоканальными системами. Такая система может управлять параллельно несколькими процессами формования конструкций из ПКМ. Современные электронные модули обладают большими и часто избыточными ресурсами в компактном корпусе, например, управляющий контроллер, встроенный в систему, обладает большими вычислительными ресурсами и способен обрабатывать информацию с множества однотипных каналов. Модули ввода, позволяющие опрашивать датчики, часто имеют возможность подключения множества датчиков. Вследствие этого

становиться возможным создание многоканальных систем управления и в программе управления удобно выделить структуру или объект полностью контролирующей работу одного канала. Создав в программе такой объект можно увеличивать количество каналов системы простым копированием объекта в соответствии с количеством каналов, реализованными в системе. Количество каналов может иметь жесткое ограничение по суммарной мощности, способной отдавать системой в обогреваемые оснастки.

Не стоит забывать о надежности системы. Программа управления должна периодически сохранять накопленные данные о процессе формования в постоянную память устройства. В случае сбоя технолог должен иметь возможность оперативно перезапустить систему и продолжить процесс формования. Программа управления также должна иметь возможность управлять аварийной сигнализацией реализованной в системе для привлечения внимания оператора или технолога и сообщить о внештатной ситуации, например о выходе значения определенного параметра за установленные пределы.

Использование разработанных систем для проведения процесса формования конструкций из ПКМ на обогреваемой оснастке может повысить степень автоматизации технологических процессов, что скажется на энергоемкости процесса, качестве получаемых деталей. Мобильные системы формования конструкций из ПКМ могут найти широчайшее применение для ремонта композиционных материалов в авиационной технике, машиностроении и других областях народного хозяйства.

### Литература

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-технич. сб (приложение к журналу “Авиационные материалы и технологии”). 2012. С. 7–17.

2. Гращенко Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5 С. 231–242.
3. Вешкин Е.А. Особенности безавтоклавного формования низкопористых ПКМ // Труды ВИАМ. 2016. №2 С.53–63.
4. Постнова М.В., Постнов В.И. Опыт развития безавтоклавных методов формования ПКМ // Труды ВИАМ. 2014. №4
5. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Абрамов П.А. Пути повышения качества деталей из ПКМ при вакуумном формовании // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, т. 14, №4(3), 2012
6. Попов А.Г., Аминов И.А., Лебедев С.А., Ривин Г.Л. Патент RU 95109951 А1, Способ изготовления многослойной панели из композиционного материала.
7. Jack A. Woods, Andrew E. Modin, Robert D. Hawkins. Controlled atmospheric pressure resin infusion process. Patent No.: US 7,334,782 B2. Feb. 2008.
8. Никитин К.Е., Постнов В.И., Бурхан О.Л., Качура С.М., Рахматуллин А.Э. Методы и средства диагностики технологических процессов изготовления конструкций из ПКМ // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2008. Т. 1. № 5. С. 38–46.
9. Никитин К.Е., Бурхан О.Л., Постнов В.И., Петухов В.И. Лабораторная установка для исследования и отработки процессов формования ИПФ 2003 полимерных композиционных материалов ультразвуковым методом // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 4. С. 38–41.
10. Постнов В.И., Никитин К.Е., Бурхан О.Л., Петухов В.И., Орзаев В.Г. Исследование ультразвуковым методом структурных изменений в ПКМ в процессе формования полимерных композиционных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2009. №3 С. 25–29.

11. Качура С.М., Бурхан О.Л., Рахматуллин А.Э., Никитин Е.К. Особенности микропроцессорного управления технологическими параметрами процесса вакуумного формования изделий из ПКМ // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2013. Т. 15. № 4-4. С. 815–818.

УДК 628.517.699.844

**Полимерный композиционный материал  
с повышенными вибропоглощающими свойствами**

Сагомонова В.А.<sup>1</sup>; Сорокин А.Е.<sup>1</sup>, к.т.н.;

Целикин В.В.<sup>1</sup>; Долгополов С.С.<sup>1</sup>

[valerysgm@gmail.com](mailto:valerysgm@gmail.com)

*<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

***Аннотация:***

В докладе приведены результаты исследования комплекса свойств экспериментальных образцов стеклопластиков с повышенными вибропоглощающими свойствами. Установлено, что внедрение вибропоглощающего слоя во внутреннюю структуру слоистого пластика приводит к повышению его вибропоглощающих свойств, но при этом ухудшает механические характеристики. Показано, что максимум вибропоглощения ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами определяется составом внутреннего вибропоглощающего слоя и соответствует температурной области его стеклования.

Определены основные направления исследования механизма снижения прочностных свойств ПКМ при внедрении в его структуру внутреннего вибропоглощающего слоя.

***Ключевые слова:***

полимерный композиционный материал, вибропоглощающий слой, демпфирование, коэффициент механических потерь, прочность при изгибе, термопластичный полиуретан, поливинилацетат, стеклоткань, совместимость.

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко применяются в качестве конструкционных и функциональных материалов в производстве различных видов техники. Например, пассажирские и транспортные самолеты имеют в общей массе конструкции свыше 50% ПКМ, а военные – 25–30%. Тенденция к постоянному росту применения ПКМ наблюдается и в вертолетостроении, где их средняя масса уже достигла 45–55%.

Однако существует мнение, что акустически неблагоприятные свойства фюзеляжа летательных аппаратов из волокнистых композитных материалов по сравнению с монолитными металлическими материалами требуют более совершенной виброакустической изоляции [1]. При этом зачастую конструктивные элементы, выполненные из ПКМ, испытывают постоянные и значительные вибрации, подвергая материал интенсивным усталостным напряжениям.

В авиастроении обеспечение акустической комфортности в кабине экипажа и пассажирском салоне является одним из факторов, определяющих конкурентоспособность летательных аппаратов. Таким образом, комплекс технических требований к ПКМ, применяемым в авиационной технике, должен содержать не только требования к их усталостным и прочностным характеристикам, но и к демпфирующим (вибропоглощающим) свойствам.

Способность материала к диссипации вибрационной энергии характеризуется коэффициентом механических потерь (КМП, или тангенсом угла механических потерь –  $\text{tg}\delta$ ). Он показывает, насколько эффективно уменьшается вибрация и вследствие этого снижается уровень излучения структурного шума – чем выше КМП, тем менее вероятно возникновение резонансов и меньше распространение структурного шума. Также важным параметром любого полимерного вибропоглощающего материала является температура, соответствующая максимальному значению этой характеристики ( $T_{\text{tg}\delta\text{max}}$ ).

Однако, как показывает практика, ПКМ имеют низкие, на уровне металлов, вибропоглощающие свойства [2–9]. Например, коэффициент механических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) углепластика ВКУ-39, стеклопластиков ВПС-47, ВПС-48 производства ФГУП «ВИАМ» при  $T=20^\circ\text{C}$  и частоте 100–1000 Гц составляет 0,001–0,01.

Первоначально были предприняты попытки повысить вибропоглощающие свойства ПКМ за счет модификации состава его компонентов, например, использования высокодеформативного связующего, которые, впрочем, не привели к значимым результатам. Применение вибропоглощающего покрытия на поверхности ПКМ позволяет существенно повысить коэффициент механических потерь конструкции из ПКМ, однако это приводит к увеличению ее веса, в особенности в случае использования армированных вибропоглощающих материалов. Например, благодаря применению вибропоглощающего материала марки ВТП-1В-А (с армирующим слоем на основе стеклоткани Т-10-80 и полимерного связующего) на поверхности упомянутых выше стекло- и углепластиков удалось повысить их коэффициент механических потерь до значений  $\text{tg}\delta=0,08\text{--}0,13$  при  $T=20^\circ\text{C}$  и частотах 100–1000 Гц. При этом поверхностная плотность ПКМ увеличилась почти на 50%.

Кроме того, в большинстве случаев изделия из ПКМ имеют поверхность сложной конфигурации, что затрудняет нанесение на нее вибропоглощающих покрытий.

Альтернативным решением данной проблемы является создание ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами посредством интегрирования вибропоглощающих слоев в структуру ПКМ. Под действием изгибающих нагрузок вибропоглощающий слой помимо растяжения будет испытывать также сдвиговые деформации относительно слоев ПКМ и за счет происходящих в нем процессов внутреннего трения при деформировании рассеивать вибрационную энергию. При этом отпадает необходимость

использования дополнительного армирующего слоя, так как в его качестве будут выступать слои ПКМ.

О важности и актуальности данного научного направления свидетельствует большое количество исследований, посвященных повышению вибропоглощающих свойств слоистых пластиков, проводимых или спонсируемых мировыми лидерами по производству ПКМ – Toray Industries, SMAC, EurocopterFrance, Cytec, Toho Tenax, DuPont-Toray Co Ltd., 3M Innovative Properties Company, Teijin [10–18].

Подтверждением данного вывода также является ряд изобретений, запатентованных самолетостроительными фирмами. Так, французской компанией Snesta предложены композиционные материалы для изготовления лопаток процессора газотурбинного или турбовинтового двигателей [19, 20], а компанией Boeing для использования в авиакосмической отрасли разработаны: ПКМ [21], сочетающий высокие жесткость, демпфирующие свойства и усталостную прочность; композитные панели пола с повышенными демпфирующими свойствами для гашения вибрации, инициированной пограничным слоем или работой двигательной установки самолета [22]; и предложены различные способы создания силовых элементов из ПКМ с интегрированным в их структуру вязкоупругим вибропоглощающим слоем для снижения структурного шума и вибрации [23].

### **Материалы и методы**

Объектами исследования являлись экспериментальные образцы стеклопластиков с повышенными вибропоглощающими свойствами, включающие конструкционные слои на основе различных стеклотканей и эпокси-каучукового связующего и внутренний вибропоглощающий слой двух вариантов – на основе термопластичного полиуретана или модифицированного поливинилацетата.

Краткая характеристика стеклотканей, используемых в качестве армирующего наполнителя конструкционных слоев ПКМ, приведена в таблице 1.

Таблица 1

Основные свойства стеклотканей, используемых для изготовления конструкционных слоев ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами

Марка	Толщина, мм	Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup>	Разрывная нагрузка, Н/кг	
			основа	уток
Т-10-14	0,23	290	2940	1568
Т-15 (П)-76	0,19	160	758	589
Т-64 (ВМП)-78	0,085	95	882	490
Т-60/2 (ВМП)-14	0,22	215	3136	-

Вибропоглощающие слои на основе термопластичного полиуретана и модифицированного поливинилацетата, используемые для внедрения во внутреннюю структуру пластиков, представляют собой полимерные пленки и имеют поверхностную плотность (массу 1 м<sup>2</sup>) 600 и 630 г/м<sup>2</sup> соответственно.

Поверхностную плотность образцов определяли по ГОСТ 17073, влагопоглощение за 24 ч по ГОСТ 56762-2015, прочность связи между слоями при T=20°C по ГОСТ 6768-75, прочность при изгибе при T=20°C по ГОСТ 25.604-82.

Исследование температурной зависимости коэффициента механических потерь проводили на термоанализаторе динамическо-механической модификации фирмы Netzsch DMA 242 C (в статической воздушной среде) в условиях трехточечного изгиба в диапазоне температур от -60°C до +80°C (скорость нагрева 3°C/мин.) и при частоте 100 Гц по методике ММ 1.595-11-428-2011, разработанной ФГУП «ВИАМ». Образец размерами 10×50 мм располагался на двух призматических опорах, переменная нагрузка прикладывалась к его середине посредством подвижной призматической опоры.

Образцы ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами изготавливались способом прессования. Внешний вид экспериментальных

образцов стеклопластиков с повышенными вибропоглощающими свойствами приведен на рисунке 1.

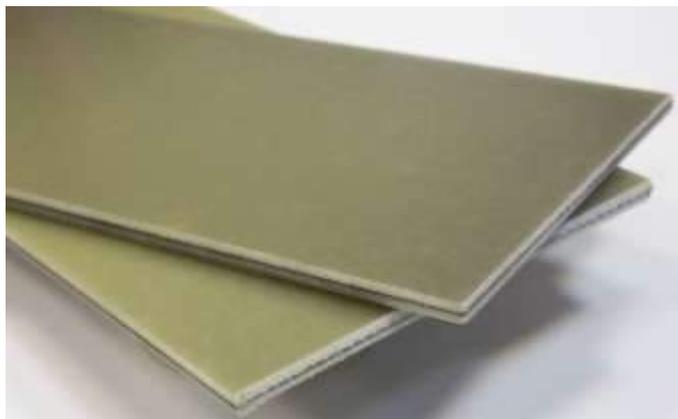


Рис. 1 – Экспериментальные образцы ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами

### Результаты и их обсуждение

Основные физические и механические свойства экспериментальных образцов ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2

Результаты исследования основных свойств экспериментальных образцов ПКМ с внутренним вибропоглощающим слоем из термопластичного полиуретана

Свойство	Армирующий наполнитель конструктивных слоев			
	T-10	T-60	T-64	T-15
Толщина, мм	3,23	2,75	2,50	2,63
Поверхностная плотность, кг/м <sup>2</sup>	5,900	5,000	4,350	4,300
Влагопоглощение за 24 ч., %	0,08	0,10	0,10	0,08
Прочность при изгибе, МПа	220	470	350	250
Прочность связи между слоями*, Н/мм	5,8	7,1	7,2	4,6

\*разрушение происходит по когезионному механизму.

Таблица 3

Результаты исследования основных свойств экспериментальных образцов ПКМ с внутренним вибропоглощающим слоем из модифицированного поливинилацетата

Свойство	Армирующий наполнитель конструктивных слоев			
	T-10	T-60	T-64	T-15
Толщина, мм	3,40	2,80	2,55	2,92
Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup>	6,400	5,500	4,200	4,550
Влагопоглощение за 24 ч., %	0,13	0,12	0,19	0,21
Прочность при изгибе, МПа	150	255	120	110
Прочность связи между слоями, Н/мм	0,1	11,1	8,3	5,7

Из представленных в таблицах 2 и 3 данных, следует, что влагопоглощение (за 24 ч.) экспериментальных образцов ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами зависит от состава внутреннего вибропоглощающего слоя: образцы с внутренним вибропоглощающим слоем из модифицированного поливинилацетата превосходят аналоги с внутренним слоем из термопластичного полиуретана, причем в случае использования последнего значительного влияния армирующего наполнителя на данный показатель не наблюдается – более того, он соответствует уровню свойств ПКМ, не имеющих в своем составе внутренних вибропоглощающих слоев (например, для сравнения - влагопоглощение за 24 ч. стеклотекстолита марки ВПС-39П составляет 0,2%). Для вибропоглощающего слоя из поливинилацетата наибольшие значения соответствуют стеклотканям Т-64 и Т-15, обладающим наименьшим весом.

Прочность при изгибе эквивалентных образцов ПКМ на основе стеклотканей Т-60 и Т-10 (толщиной 2,47 и 2,67 мм соответственно), не содержащих внутренний вибропоглощающий слой, составляет 630 и 570 МПа соответственно. Как и следовало ожидать, внедрение вибропоглощающего слоя во внутреннюю структуру слоистого пластика приводит к снижению его механических характеристик, что подтверждается также литературными данными [24, 25].

При этом из приведенных результатов исследований прочности при изгибе следует, что состав внутреннего вибропоглощающего слоя оказывает влияние на механические свойства всех исследованных экспериментальных образцов ПКМ: образцы, содержащие интегрированную пленку на основе модифицированного поливинилацетата по величине прочности при изгибе уступают аналогам с термопластичным полиуретаном почти в 2–3 раза в зависимости от марки используемой стеклоткани.

Так, образцы ПКМ с внутренним вибропоглощающим слоем из термопластичного полиуретана имеют наибольшее значение прочности при изгибе при использовании в качестве армирующего наполнителя конструкционных слоев стеклоткани Т-60, а наименьшее – Т-10, несмотря на то, что по разрывной нагрузке в исходном состоянии она превосходит стеклоткани Т-15 и Т-64. Образцы ПКМ с внутренним вибропоглощающим слоем из модифицированного поливинилацетата также имеют максимальное значение прочности при изгибе в случае использования стеклоткани Т-60 и приблизительно одинаковые значения для остальных армирующих наполнителей.

Несмотря на то, что всеми исследователями констатируется снижение прочностных свойств, жесткости и температуры стеклования конечного композита в результате внедрения вибропоглощающего слоя в его структуру, механизм снижения прочностных характеристик слоистых пластиков с повышенными вибропоглощающими свойствами практически не изучен.

Предположительно, снижение механических характеристик происходит вследствие недостаточной совместимости матрицы (связующего) конструкционных слоев ПКМ и материала внутреннего вибропоглощающего слоя. В свою очередь, эта несовместимость может проявляться во взаимной диффузии компонентов связующего конструкционных слоев ПКМ и материала вибропоглощающего слоя, которая приводит к нарушению их структуры вблизи границы раздела, химической реакции между компонентами (эпоксидного) связующего конструкционных слоев ПКМ и материалом вибропоглощающего слоя или слабой адгезии между конструктивными и вибропоглощающими слоями ПКМ. Изучение механизма снижения прочностных характеристик ПКМ при интегрировании в его структуру внутреннего вибропоглощающего слоя необходимо для создания слоистых пластиков с повышенными вибропоглощающими свойствами при сохранении их прочностных характеристик и, таким образом,

перечисленные выше научные направления является предметом будущих исследований.

Очевидно также, что внедрение вибропоглощающего слоя во внутреннюю структуру пластика ведет к повышению его массовых характеристик и определяется поверхностной плотностью входящих в его состав конструкционных и вибропоглощающих слоев. Таким образом, при практически одинаковой поверхностной плотности вибропоглощающих слоев наибольшей поверхностной плотностью обладают экспериментальные образцы ПКМ с конструкционными слоями на основе стеклоткани Т-10, а наименьшей – Т-64 и Т-15.

Установить четкую корреляционную зависимость между межслойной адгезией экспериментальных образцов и их составом не удается (в особенности учитывая когезионный механизм разрушения ряда образцов). Однако стоит отметить, что варианты состава, имеющие максимальное значение прочности при расслаивании, также характеризуются наибольшими показателями прочности при изгибе (470 МПа для образцов с внутренним слоем на основе термопластичного полиуретана и 255 МПа – на основе модифицированного поливинилацетата). В этой связи также становится очевидной актуальность исследования совместимости компонентов полимерной матрицы конструкционных слоев и вибропоглощающего слоя, как уже было упомянуто выше.

Из сравнения представленных на рисунках 2 и 3 температурных зависимостей коэффициента механических потерь экспериментальных образцов ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами и образцов стеклопластиков (эквивалентных толщин) на основе стеклотканей Т-15 и Т-60 следует, что внедрение вибропоглощающего слоя во внутреннюю структуру ПКМ приводит к значительному росту их демпфирующих свойств.

Также из представленных на рисунках 2 и 3 температурных зависимостей коэффициента механических потерь видно, что максимум

вибропоглощения экспериментальных образцов ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами определяется составом внутреннего вибропоглощающего слоя. Так, для образцов с вибропоглощающим слоем из термопластичного полиуретана он находится в области около  $-10...+40$  °С, а со слоем из поливинилацетатной пленки соответствует температурам  $+35...+60$  °С.

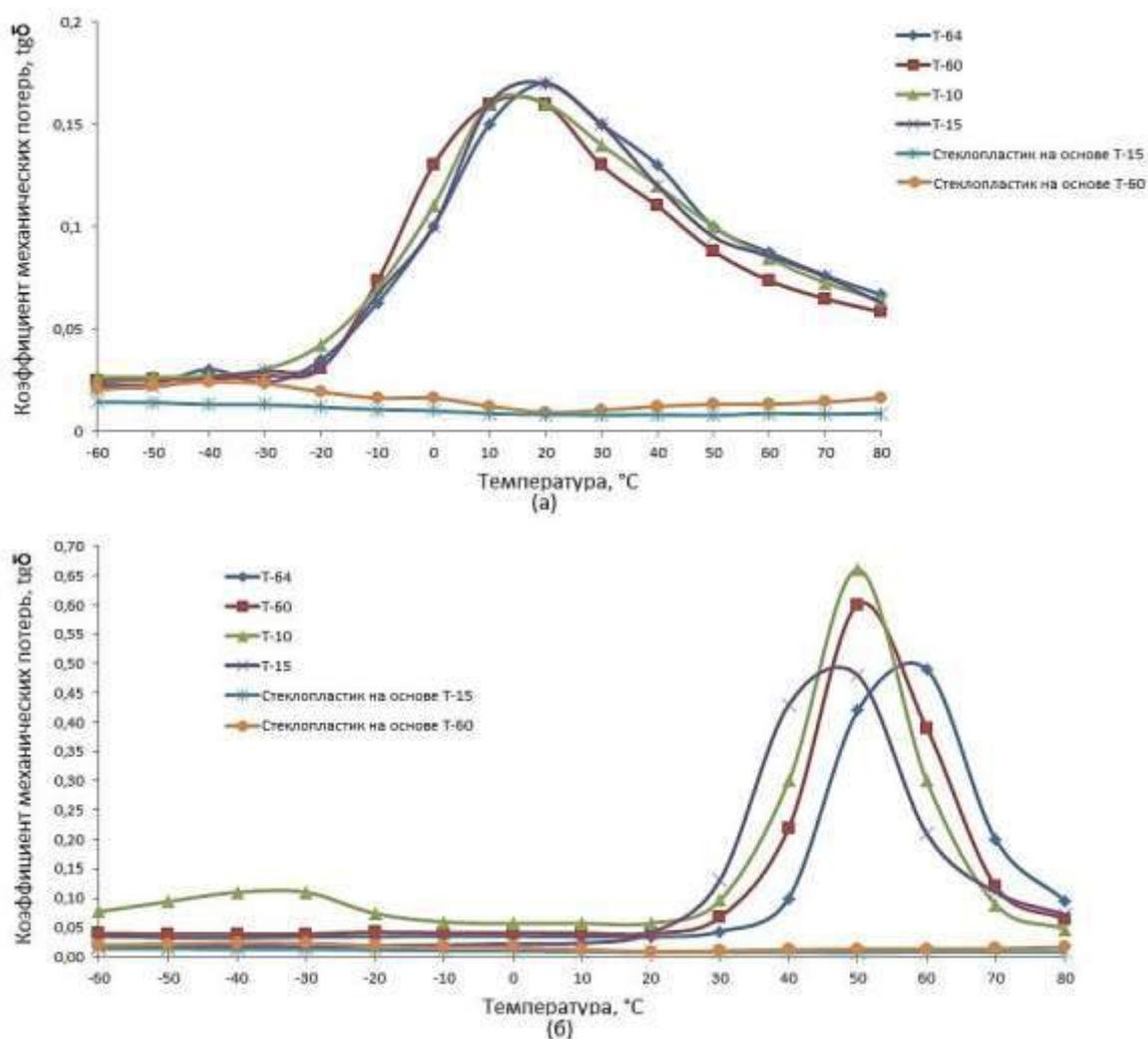


Рис. 2 – Температурная зависимость  $\text{tg}\delta$  экспериментальных образцов ПКМ с внутренним вибропоглощающим слоем на основе термопластичного полиуретана (а) и поливинилацетатной пленки (б) при частоте 100 Гц

Данный эффект объясняется термодинамическими свойствами демпфирующих слоев (в частности, их температурой стеклования), при этом вид армирующего наполнителя конструкционных слоев практически не оказывает значительного влияния на вибропоглощающие свойства материала

в целом. Исключение составляют лишь образцы с внутренним слоем из поливинилацетата и конструктивными слоями на основе стеклотканей Т-15 и Т-64. Предположительно, причиной подобного результата могут быть невысокие прочностные характеристики полученных образцов (см. таблицу 3), недостаточные для инициирования сдвиговых деформаций в вибропоглощающем слое.

Следует также отметить, что образцы ПКМ с внутренним вибропоглощающим слоем из поливинилацетатной пленки имеют большие значения  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  по сравнению с аналогичным слоем из термопластичного полиуретана.

### **Заключение**

1. Внедрение вибропоглощающего слоя во внутреннюю структуру ПКМ приводит к значительному повышению их вибропоглощающих свойств, но одновременно ухудшает прочностные характеристики.

2. Максимум вибропоглощения ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами на температурной шкале определяется составом внутреннего вибропоглощающего слоя и зависит от его температуры стеклования.

3. Объяснение механизма разупрочнения ПКМ при внедрении в его структуру вибропоглощающего слоя является актуальной проблемой и перспективным направлением будущих научных изысканий.

### **Литература**

1. Изоляционная структура для тепловой и акустической изоляции летательного аппарата: RU 2435704, опубл. 10.12.2011.

2. Multilayer and composition gradient structures with improved damping properties: pat. 8796164 US; publ. 28.06.2012.

3. Structural composite material with improved acoustic and vibrational damping properties: pat. 8450225 US; 28.05.2013.
4. Polymer composites possessing improved vibration damping: appl. 2012/0313307 US; publ. 13.12.2012.
5. Composite components and heat-curing resins and elastomers: appl. 2012/0034833 US; publ. 09.02.2012.
6. Carbon-fiber reinforced plastic composite having improved vibration damping ability: appl. 20120023948 KR; publ. 14.03.2012.
7. Nagasankar S., Balasivanandha P., Velmurugan R. Influence of the Different Fiber lay-ups on the Damping Characteristics of the Polymer Matrix //Journal of Applied Sciences. 2012. V. 12(10). P. 1071–1074.
8. Rao M.D. Recent applications of viscoelastic damping for noise control in automobiles and commercial airplanes //Journal of Sound and Vibration. 2003. Vol. 262. P. 457–473.
9. Сагомонова В.А., Кислякова В.И., Большаков В.А., Долгополов С.С. Влияние армирующего слоя на коэффициент механических потерь вибропоглощающих материалов //Пластические массы. 2015. №3-4. С. 13–16.
10. Kishi Hajime, Kuwata Manabu, Matsuda Satoshi, Asami Toshihiko, Murakami Atushi. Damping properties of thermoplastic-elastomer interleaved carbon fiber-reinforced epoxy composites // Composites Science and Technology. – v. 64. - №16. – 2004 – p. 2517-2523.
11. Vibration-damping fiber-reinforced composite material: pat. 2009078422 JP; publ. 16.04.2009.
12. Fotsing ER, Sola M., Ross A., Ruiz Edu. Dynamic characterization of viscoelastic materials used in composite structures // Journal of Composite Materials – v. 48. - №30. – 2013 – p. 3815-3825.
13. Soundproofing trim panel for helicopter type rotorcraft, has core that is melamine self-extinguishing foam in which inserts are arranged, and skins provided with carbon cloth layers respectively: pat. 2939406 FR; publ. 12.07.2013.

14. Structural composite material with improved acoustic and vibrational damping properties: pat. 20100170746A1 US; publ. 28.05.2013.

15. Multilayer and composition gradient structures with improved damping properties: pat. 20120164907 US; publ. 28.06.2012.

16. Sandwich panel: pat. 2006002869A JP; publ. 05.01.2006.

17. Fiber-reinforced composite material and molding thereof: pat. 2016210027A JP; publ. 15.12.2016.

18. Composite article including viscoelastic layer with barrier layer: pat. 2010151186 US; publ. 17.06.2010.

19. Damping device for composite blade: pat. 8061997 US; publ. 22.11.2011.

20. Composite blade including damping device: pat. 2010232974 US; publ. 16.09.2010.

21. Composite material with improved damping characteristics and method of making same: pat. 2467135 CA; publ. 15.01.2005.

22. Vibration damping for wing-to-body aircraft fairing: pat. 8292214; publ. 23.10.2012.

23. Systems and methods for reducing noise in aircraft fuselages and other structures: pat. 8042768; publ. 25.10.2011.

24. Prepreg, fiber-reinforced composite material and method of producing the prepreg: pat. 2012011487A1 JPWO; publ. 09.09.2013.

25. Vibration-damping composite material: pat. 2004291408A JP; publ. 21.10.2004.

УДК 678.8

## **Композиционные материалы на основе полиэфиркетонов и полифениленсульфона**

Слонов А.Л.<sup>1</sup>, к.т.н.; Мусов И.В.<sup>1</sup>, к.т.н.;

Курданова Ж.И.<sup>1</sup>, к.х.н.; Ржевская Е.В.<sup>1</sup>;

Жанситов А.А.<sup>1</sup>, к.х.н.; Хаширова С.Ю.<sup>1</sup>, д.х.н.

[azamatslonov@yandex.ru](mailto:azamatslonov@yandex.ru), [ismel@mail.ru](mailto:ismel@mail.ru), [kurdanova09@mail.ru](mailto:kurdanova09@mail.ru),  
[elena.r-1382@mail.ru](mailto:elena.r-1382@mail.ru), [azamat-z@mail.ru](mailto:azamat-z@mail.ru), [new\\_kompozit@mail.ru](mailto:new_kompozit@mail.ru)

<sup>1</sup>*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»*

### ***Аннотация:***

В работе представлены результаты исследований свойств, синтезированных суперконструкционных полимеров, в частности полиэфирэфиркетона, сополимеров полиэфирэфиркетона, а также полифениленсульфона. Изучены их физико-механические свойства в зависимости от молекулярной массы и содержания сомономеров. Получены композиционные материалы на их основе и изучены их основные механические свойства. Показана эффективность разработанных пластификаторов для высоконаполненного полифениленсульфона в повышении технологичности материала.

### ***Ключевые слова:***

полимерные композиционные материалы, полиэфиркетон, полифениленсульфон

Суперконструкционные полимеры, благодаря комплексу уникальных свойств, становятся все более востребованными в различных отраслях промышленности. Они используются как сырье для высококачественных и ответственных деталей, а композиционные материалы на их основе могут успешно конкурировать с металлами и керамикой [1, 2].

В последнее время термопластичные суперконструкционные полимеры вызывают все больший интерес как связующие для композиционных материалов вместо традиционно используемых терморезистивных полимеров, так как обладают рядом преимуществ: более высокой трещиностойкостью, способностью к сварке, гораздо более коротким циклом формования по сравнению с реактопластами и возможностью вторичной переработки [2, 3]. Они также активно используются для получения композитов, которые перерабатываются экструзией, литьем под давлением и т.п.

Из суперконструкционных полимеров наиболее привлекательными свойствами обладают полиэфиркетоны. Они характеризуются высокой деформационной теплостойкостью, химической и радиационной стойкостью, термостойкостью, огнестойкостью и повышенными механическими свойствами. Также большой интерес представляют полисульфоны, представляющие собой группу теплостойких полимеров конструкционного и диэлектрического назначения, с комплексом высоких механических свойств и работоспособностью в широком интервале температур [1, 4].

Исходя из этого, синтез полимеров данного класса с возможностью регулирования свойств и получение композиционных материалов на их основе представляет значительный интерес.

В данной работе приведены результаты исследования свойств полиэфиркетонов различных структур и полифениленсульфона (ПФСн) в зависимости от молекулярной массы (ММ), а также свойства композиционных материалов на их основе.

Матричные полимеры (полиэфиркетоны различных структур и полифениленсульфон) синтезировались в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ по методикам, приведенным в работах [5–8].

В качестве наполнителей использовались молотые углеродные и стеклянные волокна фирмы R&G (Германия), со средней длиной волокон 0,25–0,35 мм и тальк марки Luzenac A7C фирмы Imerys (Франция) со средним размером частиц 2 мкм.

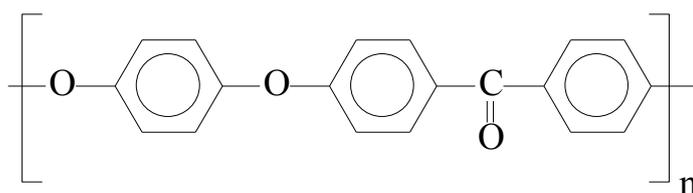
Композиты получали смешением в расплаве на двухшнековом экструдере SJZS-10A фирмы Haitai Machinery (Китай). Образцы для испытаний готовили методом литья под давлением на термопластавтомате SZS-20 той же фирмы, при температуре материального цилиндра 400–420°C и температуре формы 150–180°C.

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 11262-80. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000, производство Тайвань, при температуре 23°C.

Ударные испытания выполнены по методу Изода согласно ГОСТ 19109-84 на образцах с размерами 80×10×4 мм. Образцы имели острый V-образный надрез с углом 45° и длиной 0,15 от ширины образца. Испытания выполнены на приборе Gotech Testing Machine, модель GT-7045-MD, производство Тайвань.

Показатель текучести расплава измерялся на приборе ИИРТ-5 в соответствии с ГОСТ 1645-73, при температуре 350°C и нагрузке равной 5 кгс.

Из группы полиэфиркетонов наиболее широкое распространение получил полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), который представляет собой продукт поликонденсации 1,4-дигидроксибензола (гидрохинона) и 4,4'-дифтордифенилкетона. Структура полимера представлена на схеме 1.



Отработана методика синтеза гомополимера ПЭЭК с направленным регулированием ММ с помощью варьирования избытка одного из мономеров. Были изучены основные физико-механические свойства, полученных ПЭЭК с различной ММ. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-механические и реологические свойства гомополимеров ПЭЭК на основе гидрохинона

Материал	ПТР, г/10 мин	A <sub>p</sub> , кДж/м <sup>2</sup>		E <sub>изг</sub> , ГПа	E <sub>раст</sub> , ГПа	σ <sub>разр</sub> , МПа	σ <sub>тек</sub> , МПа	ε, %
		б/н	с/н					
ПЭЭК-1	вытек	5,0	-	4,8	-	-	-	-
ПЭЭК-2	113	10,7	-	4,5	3,5	63	-	2,5
ПЭЭК-3	62	9,3	-	4,0	3,3	68	-	3
ПЭЭК-4	21,5	н/р	7,9	3,5	3,2	109	96	95,6
ПЭЭК-5	6,5	н/р	8,6	3,8	2,95	119	105	73
ПЭЭК-7	0,8	н/р	16,8	3,6	2,85	118	105	30

В табл. 1 представлены значения ПТР полученных ПЭЭК, по которым можно судить об их ММ: материалы, синтезированные с использованием большего количества избытка, имеют более высокий ПТР и соответственно более низкую ММ. В табл. 1 наблюдается четкая тенденция к уменьшению жесткости полимера с увеличением ММ. Высокие значения модулей упругости образцов с низкой ММ (высоким ПТР) очевидно связаны, во-первых, с меньшей гибкостью коротких цепей макромолекул, что ограничивает число возможных конформаций, во-вторых, с их большей способностью к переориентации при кристаллизации, что приводит к формированию более совершенных кристаллических структур.

Также видно, что прочность ПЭЭК с увеличением ММ закономерно растет, так как, известно, что с ростом длины цепей повышается суммарная энергия межмолекулярных связей, что приводит к увеличению предела прочности. Особенно это характерно для полимеров, содержащих полярные группы и, следовательно, имеющих более сильные межмолекулярные взаимодействия. Повышение значения прочности, от низкомолекулярных образцов к образцам с высокой ММ, составляет почти 100%. Аналогично, с повышением ММ наблюдается и увеличение ударной вязкости. Количество поглощаемой энергии при ударе тем больше, чем выше прочность и пластичность (способность к деформации) материала, а, как известно, повышение ММ приводит к росту указанных свойств.

Также синтезированы и изучены гомополимеры, полученные на основе 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана (диан) и 4,4'-дифтордифенилкетона. Структура полимера представлена на схеме 2.

Схема 2

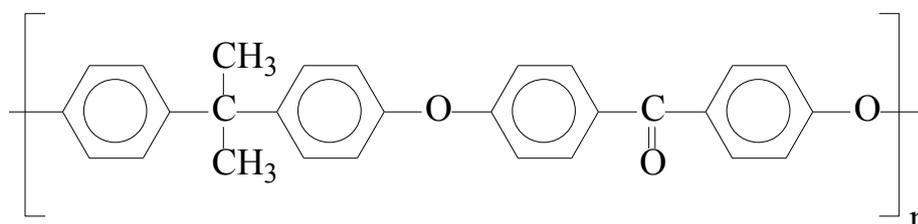


Таблица 2

Физико-механические и реологические свойства гомополимеров ПЭЭК на основе диана

Материал	ПТР, г/ 10 мин	A <sub>p</sub> , кДж/м <sup>2</sup>		E <sub>изг</sub> , ГПа	E <sub>раст</sub> , ГПа	σ <sub>разр</sub> , МПа	σ <sub>тек</sub> , МПа	ε, %
		б/н	с/н					
ДПЭК-1	115	н/р	6,0	2,95	2,30	71,5	71,8	110
ДПЭК-2	96	н/р	6,9	2,80	2,20	63,0	79,0	75
ДПЭК-3	14	н/р	9,7	2,70	2,15	70,0	73,0	80

Данный полимер имеет преимущественно аморфную надмолекулярную структуру, в результате чего упруго-прочностные свойства существенно уступают соответствующим свойствам ПЭЭК на основе гидрохинона (табл. 2). Однако, при высоких значениях ПТР данные полимеры характеризуются

высокой ударопрочностью без надреза. С повышением ММ наблюдается незначительное снижение модуля упругости и рост ударной вязкости с надрезом.

Синтезированы сополимеры на основе гидрохинона (ГХ) и 4,4'-дифтордифенилкетона, с использованием в качестве сомономера различных количеств 4,4'-дигидроксибензофенона (ДГБФ). Структура полимера представлена на схеме 3.

Схема 3

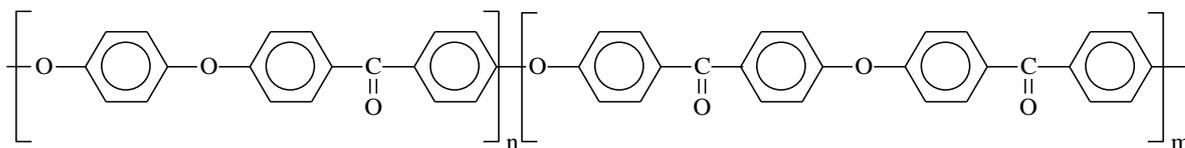


Таблица 3

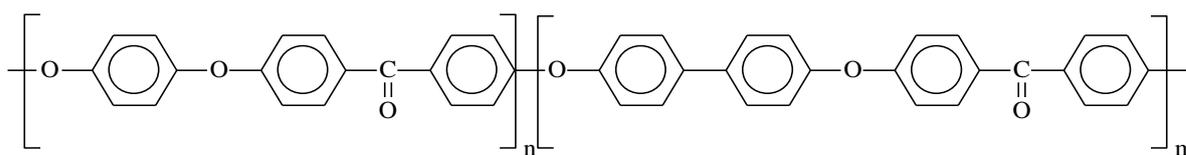
Физико-механические и реологические свойства сополимеров ПЭЭК с 4,4'-дифтордифенилкетонам

Материал	ПТР, г/10 мин	A <sub>p</sub> , кДж/м <sup>2</sup>		E <sub>изг</sub> , ГПа	E <sub>раст</sub> , ГПа	σ <sub>разр</sub> , МПа	σ <sub>тек</sub> , МПа	ε, %
		б/н	с/н					
ГХ/ДГБФ – 100/0	21,5	н/р	7,9	3,50	3,20	109,0	96,0	95,6
ГХ/ДГБФ – 90/10	6,0	н/р	-	3,74	2,88	99,0	92,5	134
ГХ/ДГБФ – 70/30	1,8	н/р	9,0	3,62	3,27	110,0	103,0	68
ГХ/ДГБФ – 50/50	н/т*	н/р	20,0	4,33	-	-	-	-
ГХ/ДГБФ – 0/100	5,7	39	-	4,39	3,62	103,0	-	6

\*Не течет.

Как видно из табл. 3 с повышением содержания сомономера ДГБФ происходит повышение упруго-прочностных характеристик, что, очевидно, связано со снижением количества простых эфирных связей в цепи макромолекулы. При этом сополимеры характеризуются высокой ударопрочностью.

Также синтезированы сополимеры ПЭЭК с использованием в качестве сомономера различных количеств 4,4'-дигидроксибензофенона (БФ). Структура сополимера представлена на схеме 4.



Из табл. 4 видно, что введение БФ приводит к равномерному повышению ударной вязкости, которая достигает максимального значения при соотношении мономеров 50/50. Вместе с этим снижаются упруго-прочностные свойства.

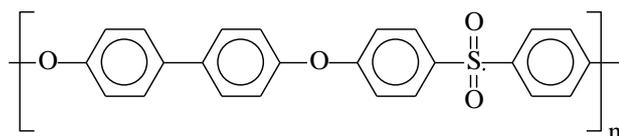
Таблица 4

Физико-механические свойства сополимеров ПЭЭК (ГХ/БФ)

Материал	ПТР, г/10 мин	A <sub>p</sub> , кДж/м <sup>2</sup>		E <sub>изг</sub> , ГПа	E <sub>раст</sub> , ГПа	σ <sub>разр</sub> , МПа	σ <sub>тек</sub> , МПа	ε, %
		б/н	с/н					
ГХ/БФ 100/0	6,5	н/р	8,6	3,80	2,95	119,0	105,0	73
ГХ/БФ 90/10	68	н/р	14,3	3,21	3,01	105,5	103,0	86
ГХ/БФ 75/25	35	н/р	52,0	2,90	2,54	72,0	75,0	67,6
ГХ/БФ 50/50	75	н/р	108,7	3,03	2,71	74,3	71,7	92
ГХ/БФ 25/75	12,8	н/р	17,4	2,93	2,50	71,5	75,3	61,2

Можно заключить, что данные изменения свойств, вызванные введением БФ, а именно повышения ударопрочности и уменьшение жесткости, связаны с аморфизацией полимера. С повышением содержания БФ наблюдается снижение способности к кристаллизации. При этом полученные сополимеры могут представлять интерес как ударопрочные материалы, которые превосходят даже полисульфоны.

Синтезированы и изучены свойства ПФСн на основе 4,4'-дигидроксифенила и 4,4'-дихлордифенилсульфона с различной ММ. Структура полимера представлена на схеме 5.



ММ ПФСн также регулировалась с помощью избытка мономера. Исследования физико-механических свойств образцов ПФСн демонстрируют их четкую зависимость от ММ, о которой можно судить по ПТР: с повышением ММ происходит существенный рост пластических и незначительное снижение упруго-прочностных свойств полимера.

Таблица 5

Физико-механические свойства образцов ПФСн

Материал	ПТР, г/10мин	A <sub>p</sub> , кДж/м <sup>2</sup>		E <sub>изг</sub> , ГПа	E <sub>раст</sub> , ГПа	σ <sub>разр</sub> , МПа	σ <sub>тек</sub> , МПа	ε, %
		б/н	с/н					
ПФСн-1	-	1,6	-	2,60	-	-	-	-
ПФСн-2	218	4,8	1,6	2,59	-	-	-	-
ПФСн-3	20	176,0	12,0	2,52	1,97	-	91,0	11,5
ПФСн-4	13	н/р	24,0	2,53	1,87	76,0	89,0	26,0
ПФСн-5	11	н/р	46,0	2,33	2,00	69,0	82,0	27,0

Таким образом, отработанные методики направленного синтеза матричных полимеров определенной вязкости обеспечивают возможность получения высоконаполненных композиционных материалов различных марок на основе суперконструкционных полимеров.

Физико-механические свойства разработанных на сегодняшний день композитов на основе ПЭЭК, его сополимеров, а также ПФСн представлены в таблицах 6 и 7.

Таблица 6

Физико-механические и реологические свойства угленаполненных композитов на основе гомополимеров и сополимеров ПЭЭК

Материал	ПТР, г/10 мин	A <sub>p</sub> , кДж/м <sup>2</sup>		E <sub>изг</sub> , ГПа	E <sub>раст</sub> , ГПа	σ <sub>разр</sub> , МПа	ε, %
		б/н	с/н				
<b>Гомополимеры</b>							
ПЭЭК 63-40	8,5	40	9,5	23,6	15,5	234,0	2,5
ПЭЭК 191-40	57,3	49,5	8,6	22,2	13,4	226,0	3,5
ПЭЭК 465-40	123	32,5	7,0	24,4	13,5	196,0	6,0
ДПЭК-40	59	25,5	8,5	20,3	13,1	210,0	3,5
ПЭЭК 465-50	46,5	34,0	7,5	30,4	14,95	246,0	4,5
ПЭЭК 465-50	103,6	36,5	8,0	31,2	16,0	250,0	5,0
ПЭЭК-50	7,8	40,0	9,0	33,2	14,1	261,6	4,3
<b>Сополимеры</b>							
СПЭК-40	27	48,5	9,75	23,5	13,2	227,0	5,0
СПЭК-40	16,5	50,0	11,7	23,3	14,0	243,0	4,0

Таблица 7

Физико-механические и реологические свойства композитов на основе ПФСн

Материал	ПТР, г/10 мин	A <sub>p</sub> , кДж/м <sup>2</sup>		E <sub>изг</sub> , ГПа	E <sub>раст</sub> , ГПа	σ <sub>разр</sub> , МПа	σ <sub>тек</sub> , МПа	ε, %
		б/н	с/н					
ПФСн	25,0	н/р	20	2,5	3,2	70,0	87,5	16,0
КПФСн-1 <sup>1)</sup>	33,0	н/р	12,5	3,3	3,1	70,0	89,0	13,0
КПФСн-2 <sup>2)</sup>	11,7	20	6,0	7,5	4,9	82,0	-	2,2
КПФСн-3 <sup>3)</sup>	9,5	40,6	9,5	15,8	9,5	152,0	-	3,0

<sup>1)</sup> минералонаполненный

<sup>2)</sup> стеклонаполненный

<sup>3)</sup> угленаполненный

Как видно, композиционные материалы на основе синтезированных полимеров обладают высокими физико-механическими свойствами и хорошей технологичностью.

Введение волокнистых наполнителей, как правило, сопровождается значительным повышением вязкости расплава и снижением технологичности материала. Вязкость расплавов можно регулировать либо синтезом

матричного полимера определенной ММ, как это показано выше, либо использованием пластифицирующих агентов, позволяющих повысить технологичность высоконаполненных полимеров. Однако пластификатор должен обладать высокой термостойкостью, так как переработка суперконструкционных термопластов может проходить при температурах 400°C и выше.

Исходя из этого, в качестве пластификаторов для волокнонаполненных ПФСн были синтезированы и исследованы олигомеры на основе 4,4'-дигидроксидифенила и 4,4'-дихлордифенилсульфона с молекулярной массой около 15000 г/моль (пластификатор-1), а также 4,4'-дигидроксидифенилпропана (диан) и 4,4'-дихлордифенилсульфона, с молекулярной массой около 14000 г/моль (пластификатор-2).

Для исследования влияния пластификаторов различных структур на свойства композитов, были использованы составы с содержанием 30% углеродных (УВ) и стеклянных волокон (СВ) с длиной 0,2 мм. Выбор данных составов обусловлен, во-первых, тем, что при данных концентрациях наполнителей существенно повышается вязкость расплавов, во-вторых, композиты обладают достаточно высокими физико-механическими свойствами. Пластификаторы вводились в количестве 10, 15, 20 масс. % от содержания полимера в композите.

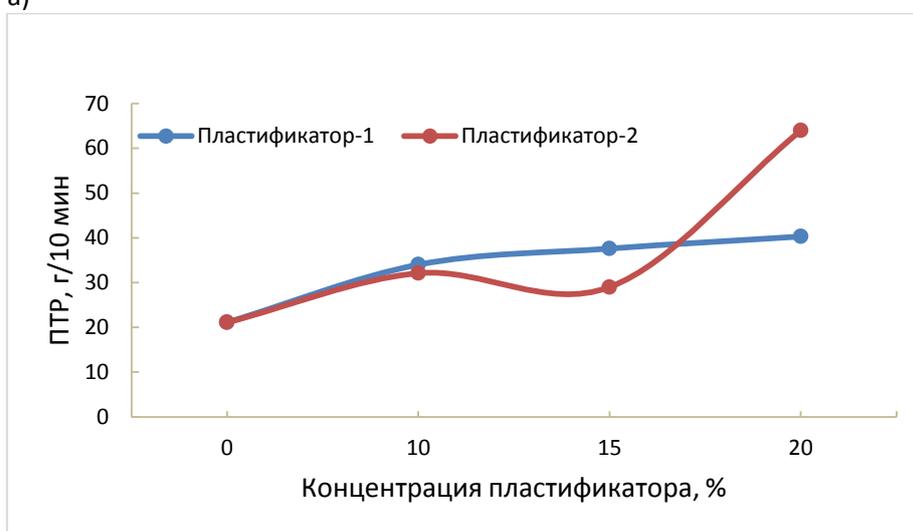
Исследование реологических свойств показало, что оба олигомера приводят к повышению ПТР стеклонаполненного композита (рис. 1, а). В случае использования пластификатора-1 введение 10% приводит к резкому возрастанию ПТР на 60%. При дальнейшем повышении концентрации пластификатора ПТР повышается равномерно, в среднем по 16%, а при достижении 20%-ной концентрации повышение ПТР достигает 90%.

Несколько иначе проявляет себя пластификатор-2: введение 10%, аналогично, как и в случае пластификатора-1, резко повышает ПТР в среднем на 50%, дальнейшее повышение его концентрации практически не влияет на

текучесть расплава, однако при достижении концентрации 20% ПТР повышается на 200%.

Введение данных пластификаторов в композиционные материалы с содержанием 30% УВ, также приводит к повышению ПТР (рис. 1, б). Причем наблюдается практически линейная зависимость ПТР от концентрации пластификаторов независимо от их структуры. Введение 10% пластификаторов приводит к повышению ПТР на 100%, а при 20%-ой концентрации ПТР превосходит значение исходного композита на 440%.

а)



б)

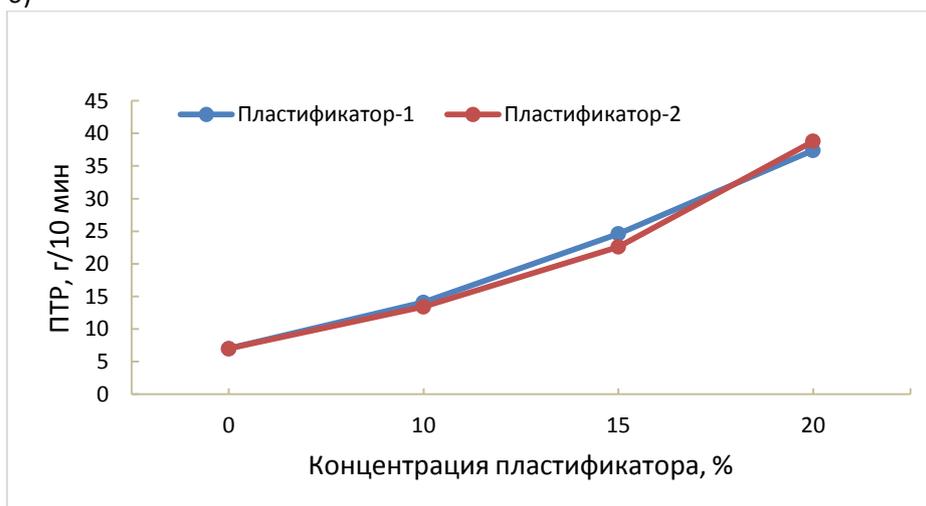


Рис. 1 – ПТР стеклонаполненных (а) и угленаполненных (б) композитов с различным содержанием пластификаторов

Таким образом, примененные в качестве пластификаторов олигомеры демонстрируют достаточно эффективное пластифицирующее действие.

## Литература

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы – СПб.: Профессия, 2006. – 624 с., ил.
2. Ткачук А. И., Гребенева Т. А., Чурсова Л. В., Панина Н. Н. Термопластичные связующие. Настоящее и будущее // Труды ВИАМ. 2013. № 11.
3. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Разработка и исследование аппретирующих составов для термопластичных углепластиков. // Труды ВИАМ. 2016. Т. 48. № 12. С.65–73.
4. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры; Пер. с нем./ Под ред. Я.С. Выгодского. – М.: Химия, 1984 – 1056 с.. ил.
5. Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А., Курданова Ж.И., Байказиев А.Э., Гучинов В.А., Хаширова С.Ю. Исследование влияния молекулярной массы на физико-химические свойства полифениленсульфонов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2016. Т.6. №3. С. 64–66.
6. Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А., Курданова Ж.И., Байказиев А.Э., Саламов А.Х., Хаширова С.Ю. Синтез и свойства сополиэфиркетонов на основе 1,4-дигидроксибензола и 4,4'-дигидроксидифенила // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2016. Т.6. №3. С. 67–69.
7. Zhansitov A.A., Khashirova S.Yu., Slonov A.L., Kurdanova Zh.I., Shabaev A.S., Khashirov A.A., Mikitaev A.K. Development of technology of polysulfone production for 3D printing // High Performance Polymers 2017, Vol. 29(6) 724–729.
8. Zhansitov A.A., Slonov A.L., Shetov R.A., Baikaziev A.E., Shakhmurzova K.T., Kurdanova Zh.I, Khashirova S.Yu. Syn-thesis and properties of polyetheretherketones for 3d printing // Fiber chemistry. 2018. V. 49. № 6. P. 414–419.

УДК 678.073

## Термопластичные материалы для 3D-печати

Сорокин А.Е.<sup>1</sup>, к.т.н.; Ларионов С.А.<sup>1</sup>; Петрова Г.Н.<sup>1</sup>, к.т.н.;

Скляревская Н.М.<sup>1</sup>; Антонов Ф.К.<sup>2</sup>; Ткачук А.И.<sup>1</sup>;

Трапезников А.В.<sup>1</sup>

[sorokinae@viam.ru](mailto:sorokinae@viam.ru)

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

<sup>2</sup>*Общество с ограниченной ответственностью «АНИЗОПРИНТ»*

### **Аннотация:**

В докладе рассмотрены результаты проведенных во ФГУП «ВИАМ» исследований в области переработки термопластичных композиционных материалов методом FDM-печати. Проведен анализ свойств термопластичных материалов, переработанных методом FDM-печати и литьем под давлением. Установлено, что применение FDM технологии приводит к снижению прочностных характеристик материала. Причем степень изменения свойств определяется их реологическими характеристиками и ориентацией макромолекул в образцах.

Также в докладе приведены перспективные направления развития метода FDM, реализуемые в ФГУП «ВИАМ»: использование немодифицированных термопластичных филаментов для прототипирования; создание двуматричных функциональных композитов с применением функционализированных термопластов; создание двуматричных углепластиков.

### **Ключевые слова:**

полимерный композиционный материал, филамент, аддитивные технологии, 3D-печать, АБС-пластик, полиамид, поликарбонат, двуматричные ПКМ

## **Введение**

Полимерные материалы широко применяются в различных отраслях машиностроения, в том числе в авиационной, космической технике, автомобиле- и судостроении, атомной энергетике и медицине, благодаря уникальному сочетанию эксплуатационных и технологических свойств. Они имеют низкую плотность, устойчивы к различным видам химических и физических воздействий, являются диэлектриками, перерабатываются на современном оборудовании и т. д. [1–4].

В настоящее время при производстве новых изделий в авиастроении, машино- и приборостроении наряду с традиционными методами переработки термопластов, такими как, литье под давлением и экструзия, быстрыми темпами развиваются аддитивные технологии переработки, обеспечивающие сокращение времени технологической подготовки производства [5–8].

Согласно аналитическим исследованиям, темпы роста полимерного рынка АТ за последние 25 лет составили, в среднем, 25% в год, и ожидается, что к 2020 году он достигнет объема в 9–10 млрд долларов США. С увеличением объема рынка значительно возросло количество охранных документов в полимерной области АТ. За 30 лет количество подаваемых заявок на изобретения увеличилось с 5–10 до 300–350 в год. Такое стремительное развитие АТ в области полимерных материалов свидетельствует об их актуальности и активном внедрении в современные промышленные процессы производства.

В основном, полимерные материалы для АТ используются для изготовления прототипов, оснасток и демонстрационных моделей, ненагруженных и мало нагруженных изделий, в меньшей степени – для формования конечных изделий. В 2012 году доля конечных изделий из пластмасс, произведенных с помощью АТ, составила 28%. Однако по прогнозам этот показатель к 2020 году должен достигнуть 80%.

Наиболее интенсивно полимерные изделия, изготовленные методами АТ, внедряются в аэрокосмической промышленности, автомобиле- и

судостроении. Причем для изделий этих высокотехнологичных отраслей промышленности используют в основном конструкционные, высокопрочные и термостойкие фотополимеризуемые композиции, полимерные материалы типа полиэфирэфиркетон, полиэфиримид, а также материалы на основе ABS-пластика и полиамида ПА-12 в модифицированном и немодифицированном состоянии. Например, компании Boeing, Douglas Aircraft Company, Lockheed Martin, Airbus S.A.S. (EADS) и Northrop Grumman, Bell Helicopter, NASA, GE Aviation начали внедрять АТ с 1990-х годов. На сегодняшний день АТ активно применяются для изготовления деталей военных (F/A-18 Hornet) и пассажирских самолетов (Boeing 737 Scale model, Boeing 787 Dreamliner, Airbus A 350), вертолетов (MV-22 Osprey, Bell Model 412), а также многих беспилотных летательных аппаратов (N+3, SULSA): воздуховодов, печатных плат, антенн, сенсоров, кабель-каналов, обтекателей ИК-камер, конструкций кресел и внутренней отделки пассажирских салонов, топливных баков, деталей турбовинтовых двигателей. Mercedes-Benz, BMW, Audi AG, Lamborghini, Kingston University, Bentley Motors используют АТ для изготовления спойлеров, деталей освещения, приборных панелей, элементов внутренней отделки, манжет омывателей фар, деталей контура охлаждения тормозной системы, бензобаков, элементов двигателей внутреннего сгорания. NASA использовало АТ для создания деталей марсохода Rover и направляющих лопаток компрессора в прототипе полностью неметаллического ГТД. Немецкая компания «HenseYachts AG» применяет аддитивные технологии для создания корпусов парусных яхт и лодок. Компании RAMLAB, DAMEN Shipyards Group, Autodesk, Promarin совместно разработали и изготовили из ПКМ методом 3D-печати гребной винт «Waampeller» диаметром 1,3 м и массой 180 кг, установленный на портовом буксире в г. Роттердам. Аналогичные работы по созданию винтовых установок ведутся в Российской компании «Пульсар».

Одним из наиболее распространенных методов аддитивной переработки термопластичных материалов является послойная укладка

расплавленной полимерной нити [7–9] (fused deposition modeling или FDM).  
Схема процесса FDM приведена на рисунке 1.

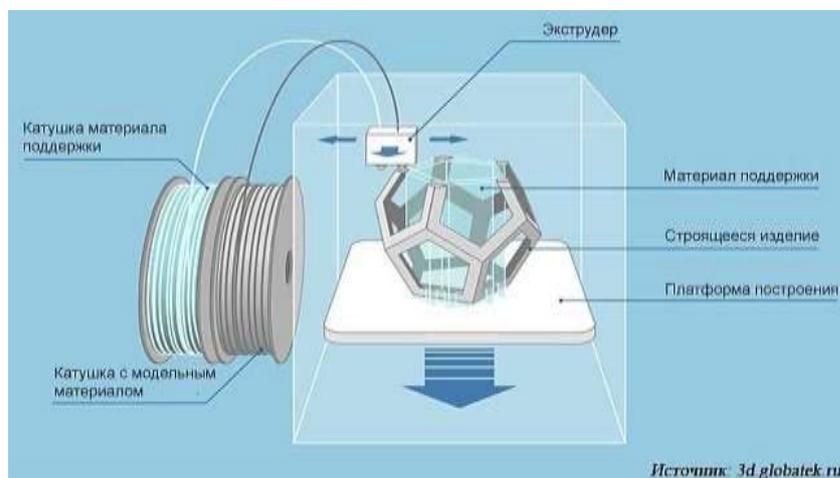


Рис. 1 – Схема процесса FDM

FDM метод основан на том, что термопластичная полимерная нить подается в экструзионную головку 3D-принтера, в которой нагревается до вязко-текучего состояния и выдавливается через сопло диаметром 0,1–0,3 мм по заданной траектории на неподвижное основание. Последующие слои укладываются на предыдущие и затвердевают по мере охлаждения. При этом послойную ориентацию укладки расплавленной полимерной нити (угол укладки) можно изменять, регулируя анизотропию свойств в конечном изделии или образцах.

### Материалы и методы

Исследования проводились на полиамиде марки Nylon-618 (США) и модифицированном поликарбонате (ФГУП «ВИАМ») (поликарбонат марки РС-007 (ТУ 2226-173-00203335-2007, Изм. 1-5) производства ОАО «Казаньоргсинтез»), ПА12 «ПА12Л» (ООО «АНИД», Россия) и ABS пластик (ОАО «Пластик Узловая», Россия).

Диаметр готовой нити из Nylon-618 составлял 1,75 мм.

Для исследования были выбраны термопластичные материалы, отличающиеся по реологическим свойствам: ABS пластик, полиамид Nylon 618, полиамид 12 (ПА-12), модифицированный поликарбонат (МПК). Свойства материалов приведены в таблице 1.

Свойства исследуемых термопластичных материалов

Наименование показателей	ABS пластик	Модифицированный ПК	Nylon 618	ПА-12
Прочность при растяжении, МПа, 20°C	37,5	43,3	39,6	44,5
Относительное удлинение при разрыве, %	7	71,2	300	200
Модуль упругости при растяжении, ГПа	1,0	2,1	1,0	1,2
Температура размягчения по ВИКа, °С	106	123	140	135
Показатель текучести расплава, г/10 мин	2,5-5,5	7,1-10,2	5,4-6,8	4,1-7,0

Для испытаний были изготовлены стандартные образцы (тип 2), полученные:

– способом литья под давлением на термопластавтомате со шнековой пластикацией «Arburg», Германия;

– по технологии FDM на 3D принтере Magnum Creative 2 PRO (Россия).

Для получения стренги диаметром 1,75 мм материалы пропускали через экструдер «Scamex», оснащенный системой калибровки.

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139, прочность при растяжении – в соответствии с ГОСТ 11262, модуль упругости при растяжении – по ГОСТ 9550.

Исследование морфологии поверхности изломов образца нити в поперечном направлении проводили на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA 10 при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе пучка от 20 до 40 пА. Были получены фотографии в режиме вторичных и отраженных электронов при увеличениях от  $\times 500$  до  $\times 40000$ . Контраст изображения структуры в отраженных электронах определяется средним атомным номером фазы: чем выше атомный номер, тем светлее данный участок.

Методом капиллярной вискозиметрии на вискозиметре CEAST Rheo 2000 Single были исследованы реологические свойства материалов ABS пластик Nylon 618 и ПК+ПБТ и построены зависимости вязкости от

концентрации антиперенов. Для исследования был выбран капилляр диаметром 1 мм и длине 20 мм.

### Результаты и обсуждение

В таблице 2 показаны свойства образцов, полученных по традиционной технологии литья под давлением (ЛПД) и методом послойного синтеза.

Таблица 2

Свойства образцов, полученных по традиционной технологии литья под давлением (ЛПД) и методом послойного синтеза

Технология	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Прочность при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Относительное удлинение, %
ABS пластик				
Литье под давлением (ЛПД)	1100	38,5	1,0	7,0
Технология FDM (заполнение 100%; укладка ±45)	1009	37,5	1,4	5,5
Уровень сохранения свойств	92	97	100	79
Nylon-618				
Литье под давлением (ЛПД)	1100	39,6	1,0	300
Технология FDM (заполнение 100 %; укладка ±45)	1020	28,1	0,5	-
Уровень сохранения свойств	93	71	50	-
Модифицированный поликарбонат				
Литье под давлением (ЛПД)	1270	53,5	2,1	71,2
Технология FDM (заполнение 100 %; укладка ±45)	1070	31,7	1,4	-
Уровень сохранения свойств	84	59	67	-

Из таблицы 2 можно видеть, что при переходе от традиционных технологий переработки материалов к FDM-технологии наблюдается снижение прочностных и деформационных характеристик ABS пластика, Nylon-618 и ПК+ПБТ. Плотность материалов при этом снижается на 8–16%.

На такой характер поведения исследуемых термопластов основное влияние оказывают вязкостные показатели (рис. 2).

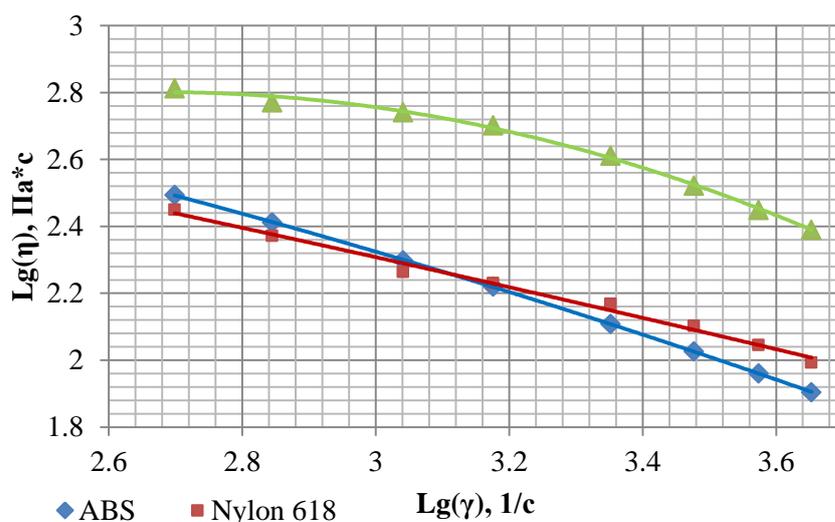


Рис. 2 – Сравнительные кривые вязкости материалов ABS, Nylon 618 и МПК при температуре 260°C

Также следует отметить, что при одинаковом уровне вязкости ABS пластика и Nylon-618, при переработки методом послойного синтеза более интенсивное снижение характеристик наблюдается у полиамида. Такой эффект можно объяснить склонностью к кристаллизации этого материала, так как при наплавлении горячей полимерной нити на предыдущий затвердевший слой в результате кристаллизации происходит увеличение внутренних напряжений и дефектов в материале.

Вторым фактором, который влияет на свойства конечного продукта, является ориентация полимерной нити при 3D-печати.

Физико-механические свойства образцов с разной ориентацией полимерной нити в образцах АБС-пластика

Ориентация полимерной нити	Напряжение при разрыве, МПа	Модуль упругости, МПа	Относительная деформация при разрыве, %
45° относительно оси образца	38	1400	5,5
90° относительно оси образца	30	1050	4,5
Кривая Гилберта	22	900	4

Установлено, что образцы с послойной ориентацией (укладкой) стренги при печати  $\pm 45^\circ$  имеют наиболее высокий уровень физико-механических свойств: относительная деформация при разрыве составляет 5,5%, модуль упругости при растяжении – 1400 МПа, напряжение при разрыве (прочность при растяжении) – 38 МПа. Эти же образцы имеют минимальную усадку – 0,5% и максимальную плотность – 1,009 г/см<sup>3</sup>, что значительно повышает качество печати объекта. Различие в уровне показателей свойств образцов (объектов) с различной укладкой стренги из разработанной термопластичной композиции можно объяснить ориентацией молекул в стренге полимера:

– при укладке стренги при печати  $\pm 90^\circ$  относительно оси образца молекулы ориентированы перпендикулярно оси (квазиизотропная укладка) и на растяжение не работают, поэтому уровень свойств ниже, чем при укладке  $\pm 45^\circ$ ;

– при укладке стренги при печати в виде кривой Гилберта расположение молекул в ней хаотично, особенность укладки вызывает повышенное содержание пор – наличие этих двух факторов приводит к снижению физико-механических характеристик образца;

– укладка стренги при печати  $\pm 45^\circ$  относительно оси образца является оптимальной.

Таким образом, помимо реологических показателей основной вклад в свойства материала вносит ориентация макромолекул в образцах.

Результаты исследований позволили установить закономерности влияния технологических параметров процесса 3D-печати методом послойного синтеза на механические свойства и размеростабильность напечатанных объектов.

На основе полученных результатов, разработан высокоэффективный энергосберегающий «зеленый» технологический цикл изготовления по аддитивной технологии оснастки для литья в формы из холодно-твердеющей смеси и по выплавляемым моделям магниевых и алюминиевых сплавов. Разработанная технология изготовления оснастки позволяет обеспечить по сравнению с традиционной технологией изготовления алюминиевой и деревянной оснастки:

- снижение стоимости оснастки в 1,5–3 раза;
- снижение трудозатрат в 1,5–2 раза;
- повышение коэффициента использования материала с 0,3–0,4 до 0,9;
- снижение капитальных затрат и электроэнергии в 5–10 раз;
- снижение отходов производства в 5–6 раз;
- возможность вторичной переработки оснастки.

Образцы оснасток приведены на рисунке 3.



Рис. 3 – Оснастка для литья магниевых и алюминиевых сплавов:  
а, б – для детали типа «стержень», в – для детали типа «корпус»

Полученные результаты были использованы также при разработке двуматричных функциональных материалов, в которых активными являются оба компонента системы: так, в проведенных экспериментах в качестве материала для печати темплейта используются термопласты, наполненные УНТ, а наполнение темплейта производится дисперсией активной (магнитной или диэлектрической) керамики в реактопласте.

В качестве модельного термопласта для получения УНТ-модифицированной нити для FDM-технологии был использован ударопрочный полистирол. Исследование на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) УНТ-модифицированной нити показало, что строение излома вязкое (рис. 4): на поверхности излома присутствуют признаки интенсивной пластической деформации. Микроструктура материала гетерогенная, выявлены глобулы размером до нескольких десятков микрометров. Макростроение поверхности излома свидетельствует о близком к однородному распределению УНТ. Отдельные нанотрубки, покрытые слоем полимера, наблюдаются как на поверхности агломератов УНТ, так и в объеме материала. Строение излома согласуется с литературными данными о механизме разрушения УНТ-композитов как с терморезактивными, так и с термопластичными матрицами, согласно которым разрушение происходит не по границе раздела «полимер-нанотрубка», а внутри «слабого» слоя полимера, локализованного между адсорбированным на УНТ полимером и самим материалом. По данным исследования поверхности излома в отраженных электронах признаков значимого различия состава структурных элементов не выявлено.

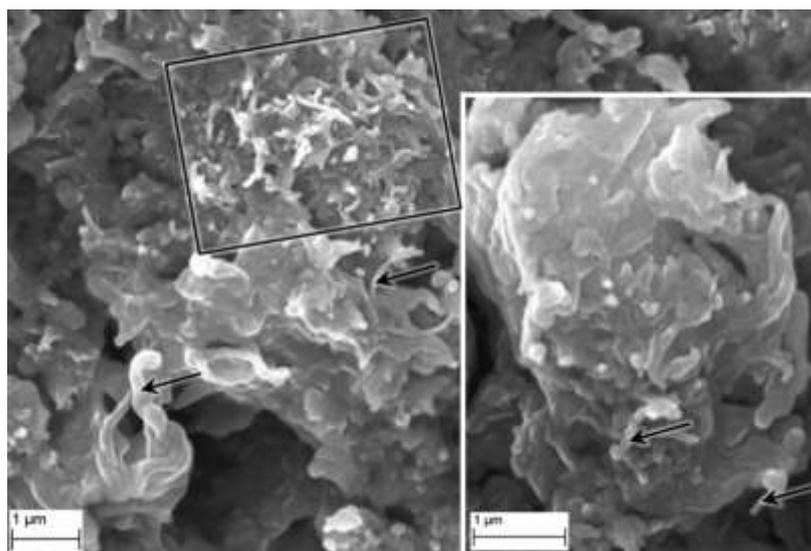


Рис. 4 – СЭМ изображения микрорельефа излома УНТ-модифицированной нити при увеличении  $\times 25000$  (на вставке – при  $\times 40000$ ). Агломерат нанотрубок выделен рамкой; отдельные нанотрубки, покрытые слоем полимера, указаны стрелками

При выбранных параметрах печати нанокompозит УНТ/УПС демонстрирует высокие характеристики размеростабильности и монолитности заполнения детали, отсутствуют расслоения, что свидетельствует о высокой адгезии нанокompозита к материалу подложки. FDM технология позволяет получать пористые темплейты разной конфигурации. Примеры темплейтов представлены на Рисунке 5. На Рис. 5(в) представлен темплейт, напечатанный с использованием УНТ-модифицированного УПС.

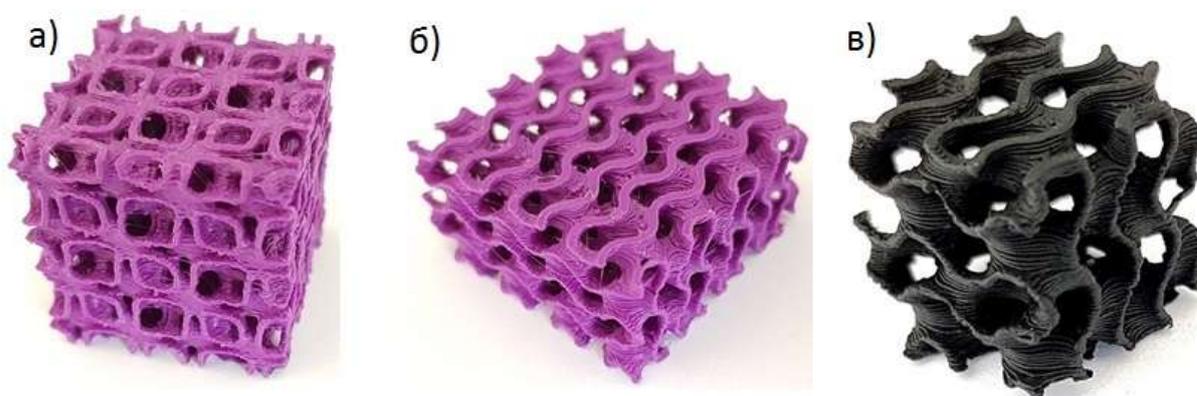


Рис. 5 – Примеры пористых темплейтов, полученных методом FDM - из АБС-пластика марки 2525 (а, б) - из УНТ-модифицированного УПС (в)

Другим важным направлением является создание двуматричных полимерных композиционных материалов, армированных углеродным волокном. В рамках данного направления решалось две задачи:

- подбор связующего для углеродного волокна;
- подбор термопластичного связующего для изготовления полимерной стренги.

Особенность двуматричной печати ПКМ заключается в необходимости одновременного совмещения в головке 3D-принтера 2-х стренг: термопластичной и углеродной, с образованием на выходе двуматричной композиционной нити, которой и производится печать.

Для изготовления композитной стренги было использовано терморезактивное связующее ВСЭ-33. Схема пропитки приведена на рис. 6.

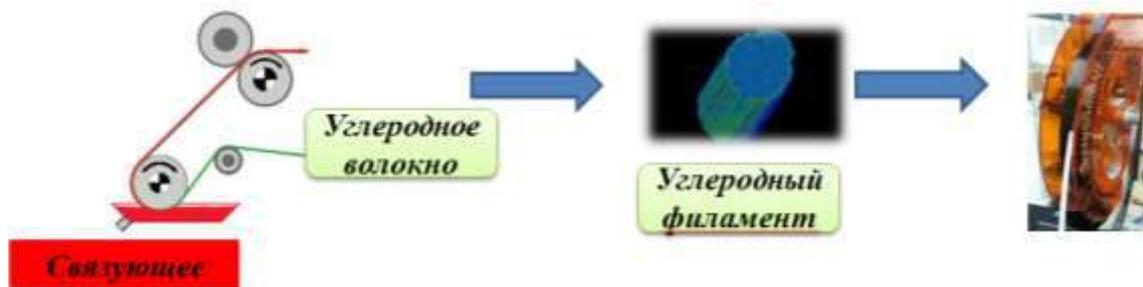


Рис. 6 – Схема изготовления углеволокнистого филамента

В качестве термопластичной матрицы был использован филамент на основе полиамида 12. На рисунке 7 приведена схема изготовления двуматричного ПКМ.

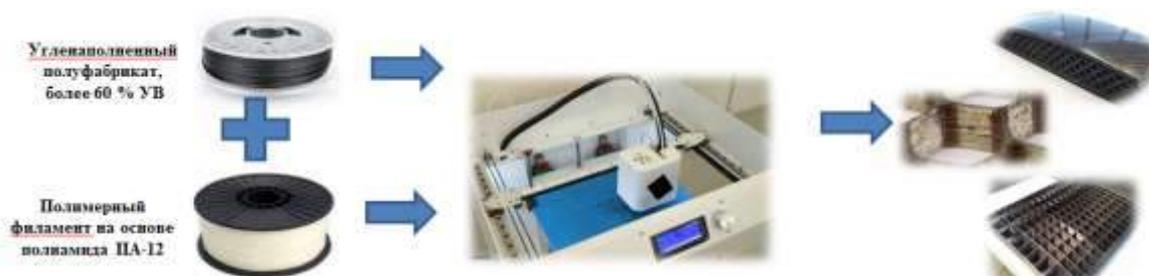


Рис.7 – Схема изготовления двуматричных ПКМ методом 3D-печати

## Заключение

В докладе рассмотрены основные термопластичные материалы, применяемые для переработки методом FDM: ABS пластик, полиамид Nylon 618, полиамид 12 (ПА-12), модифицированный поликарбонат (МПК).

Установлена взаимосвязь между прочностными, деформационными характеристиками исследуемых термопластов и их реологическими свойствами и ориентацией макромолекул в образцах.

Описаны основные направления развития метода FDM, реализуемые в ФГУП «ВИАМ»:

- использование немодифицированных термопластичных филаментов для прототипирования;
- создание двуматричных функциональных композитов с применением функционализированных термопластов;
- создание двуматричных углепластиков.

*Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, гранты № 18-03-00371, 14-29-10186.*

#### Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3-33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники //Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. № 6. С. 520-530.
3. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. № 3. С. 2-14.
4. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России /Сб. науч.-информац. материалов. 3-е изд. – М.: ВИАМ. 2015. 720 с.
5. Huang S.H., Liu P., Mokasdar A., Hou L. Additive manufacturing and its societal impact: a literature review // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2013. 67. с. 1191–1203. DOI: 10.1007/s00170-012-4558-5.
6. Bikas H., Stavropoulos P., Chryssolouris G. Additive manufacturing methods and modeling approaches: a critical review// Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2016. 83, с. 389–405. DOI: 10.1007/s00170-015-7576-2.
7. Платонов М.М., Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Барботько С.Л. Оптимизация состава полимерной композиции с пониженной пожарной опасностью на основе поликарбоната для технологии 3D-печати

расплавленной полимерной нитью//Известия вузов. Серия: Химия и химическая технология. 2017. Т.60. № 1. С. 87-94.

8. Г.Н. Петрова, С.А. Ларионов, А.Е. Сорокин, Ю.А. Сапего  
Современные способы переработки термопластов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №9 (57 ). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.05.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-11-7-7.

9. Hill N., Naghi M. Deposition direction-dependent failure criteria for fused deposition modeling polycarbonate // Rapid Prototyping Journal. 2014. 20/3. С. 221–227. DOI: 10.1108/RPJ-04-2013-0039.

УДК 620.1

**Экспериментальные исследования влияния типов переплетения 3D-тканых композитов на механические свойства полимерного композиционного материала**

Струнгарь Е.М.<sup>1</sup>; Феклистова Е.В.<sup>1</sup>;

Бабушкин А.В.<sup>1</sup>; Лыкова А.В.<sup>1</sup>

[sem.spaskova@mail.ru](mailto:sem.spaskova@mail.ru), [sem.feklistova@mail.ru](mailto:sem.feklistova@mail.ru),

[bav651@yandex.ru](mailto:bav651@yandex.ru), [sem.lykova@gmail.com](mailto:sem.lykova@gmail.com)

<sup>1</sup>*Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Россия, Пермь*

***Аннотация:***

Работа посвящена комплексу экспериментальных исследований различных типов образцов 3D-тканых полимерных композиционных материалов на основе преформ для получения механических свойств материала и оценке влияния различных схем переплетения на механические характеристики.

***Ключевые слова:***

пространственно-армированный композит, метод корреляции цифровых изображений, деформирование, моделирование.

## Введение

Композиционные материалы обладают комплексом свойств и особенностей, отличающихся от традиционных конструкционных материалов и в совокупности открывающих широкие возможности, как для совершенствования существующих конструкций самого разнообразного назначения, так и для разработки новых конструкций и технологических процессов [1, 2]. Трехмерные пространственно-армирующие наполнители используются для высокоэффективных композитных материалов в таких областях промышленности как аэрокосмическая, машиностроение, авиа- и судостроение, металлургия, атомная и теплоэнергетика. Многослойные углеродные ткани объемного плетения используются в качестве армирующего материала углепластиков, работающих в сложных и жестких условиях воздействия высокоскоростных аэродинамических потоков, вибрации и высоких температур. Обзор технологических и структурных аспектов, а также современное состояние и перспективы применения трехмерных тканей в полимерных композитах приведены в работах [3–5].

Наличие концентратора напряжений в конструкции приводит к детальному изучению напряженного и деформируемого состояния в местах концентрации в условиях упругости, пластичности и ползучести. В связи с тем, что именно в местах концентрации наступает предельное состояние и разрушение важно уметь оценивать на сколько тот или иной концентратор напряжений снизит несущую способность элемента [6,7]. В настоящее время для оценки напряженно-деформированного состояния композитов все большее внимание привлекают к себе специальные методы контроля, которые позволяют получить дополнительную информацию о материале в процессе проведения механических испытаний. Среди оптических методов перспективным является метод корреляции цифровых изображений (DIC) [8–12].

Целью настоящей работы является проведение комплекса исследований образцов полимерных композиционных материалов на основе преформ для получения механических свойств материала и оценка влияния различных схем переплетения на механические характеристики.

### Экспериментальная часть

В рамках комплекса испытаний проведены экспериментальные исследования на растяжение, на растяжение/сжатие образцов с отверстием, на четырехточечный изгиб изогнутой балки, на удар и сжатие после удара, на неравномерный отрыв, на сдвиг в плоскости (рис. 1).

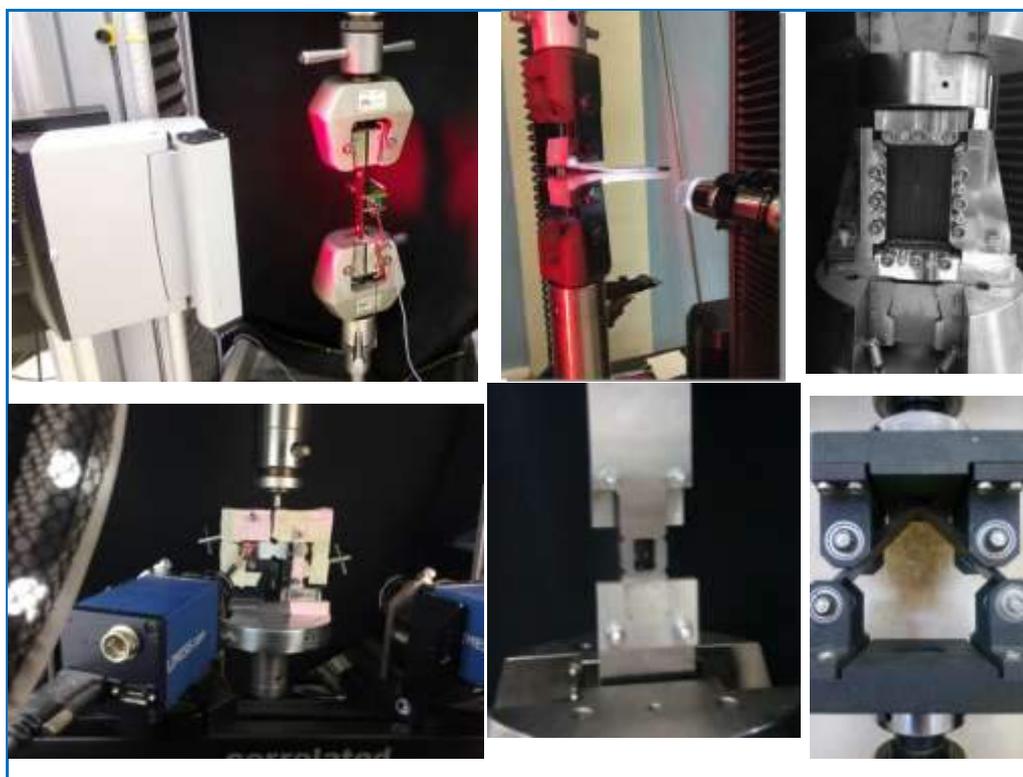


Рис. 1 – Комплекс испытательного оборудования

Всего рассматривается 6 схем переплетения 3D-тканых перформ и два типа слоистых образцов, усиленных в поперечном направлении. В данной работе представлены экспериментальные исследования на растяжение сплошных образцов и с отверстием. Комплекс испытательного оборудования, входящий в состав Центра коллективного пользования Центра

экспериментальной механики Пермского национального исследовательского политехнического университета, для выполнения настоящей работы включает в себя системы: система универсальная электромеханическая Instron 5882 (100кН), оснащенная бесконтактным видеоэкстензометром Instron AVE; система универсальная электромеханическая Instron 5989 (600кН); цифровая оптическая система для анализа полей деформаций Vic-3D, предназначена для бесконтактного измерения деформаций по всей поверхности материала в процессе испытания образцов или эксплуатации элементов конструкции. Диапазон измеряемой деформации от 0,005 % до 2000 %, скорость съемки 15 кадр/с, разрешение DCP камер 4,0 Мп; синхронизация с контроллером испытательной системы, математический аппарат ПО основан на методе корреляции цифровых изображений. Схема проведения испытаний представлена на рисунке 2. Скорость подвижного захвата при испытаниях на одноосное растяжение композитных образцов составила 2 мм/мин.

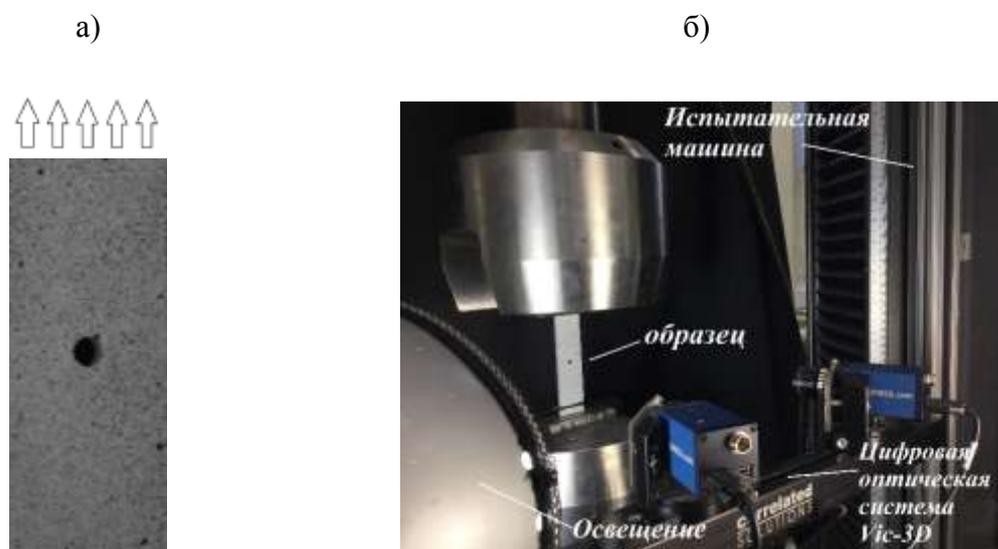


Рис. 2 – Проведение испытания на одноосное растяжение композитного образца с видеофиксацией

### Определение упругих свойств

При измерении механических характеристик конструкционных материалов, как правило, используются устройства, которые определяют перемещения по двум точкам. Данная информация может быть получена при использовании оптических методов измерения деформации, а именно метода корреляции цифровых изображений и основывается на анализе интересующей области по паре цифровых фотографий, снятых до и после деформирования образца [13–15].

При подготовке поверхности образца, на поверхность наносилась контрастная мелкодисперсная окраска с помощью белой и черной матовой аэрозольной краски. Для этого сначала наносилась белая матовая основа на поверхность образцов, после чего наносилась совокупность черных точек. Фотография образца после нанесения контрастной мелкодисперсной окраски на его поверхность (рис. 2, *a*). Для определения модуля упругости и коэффициента Пуассона на образцах без концентратора использовался дополнительный модуль программного обеспечения оптической видеосистемы «виртуальный экстензометр». Принцип его действия аналогичен навесному экстензометру и заключается в отслеживании взаимного смещения между двумя точками на поверхности образца в соответствии с прикладываемым усилием. Основными преимуществами использования «виртуального экстензометра (Т)» является бесконтактная регистрация деформаций, благодаря чему исключается механическое воздействие на поверхность образца. Средние значения модуля упругости и коэффициента Пуассона по 10 образцам, полученные в эксперименте для каждого типа армирования представлены в таблице 1 и приведены в относительных единицах. Измерительная база навесного экстензометра составила 100 мм.

Основные механические характеристики композитных образцов

Тип армирования	1	2	3	4	5	6
Модуль упругости, ГПа	0,9	1,0	0,7	0,8	0,5	0,6
Коэффициент Пуассона	0,16	0,14	0,63	0,09	0,47	1,00

По результатам проведенных испытаний на одноосное растяжение можно сделать вывод о том, что наиболее высокими механическими характеристиками обладают образцы с типом армирования 1 и 2.

Для оценки неоднородных полей деформаций, полученных с помощью видеосистемы, был рассмотрен образец типа армирования 2, обладающий наибольшим модулем упругости. При вычислении полей продольных ( $\epsilon_{yy}$ ), поперечных ( $\epsilon_{xx}$ ) и сдвиговых деформаций ( $\epsilon_{xy}$ ) использован тензор конечных деформаций в представлении Лагранжа:  $\epsilon_{ij} = \frac{1}{2}(U_{i,j} + U_{j,i} + U_{k,i} + U_{k,j})$ . При этом ось  $Oy$  направлена вдоль образца (вдоль оси растяжения), ось  $Ox$  — перпендикулярно оси нагружения в плоскости образца. На рисунке 3 представлены поля неоднородных деформаций на поверхности образца при разных нагрузках.

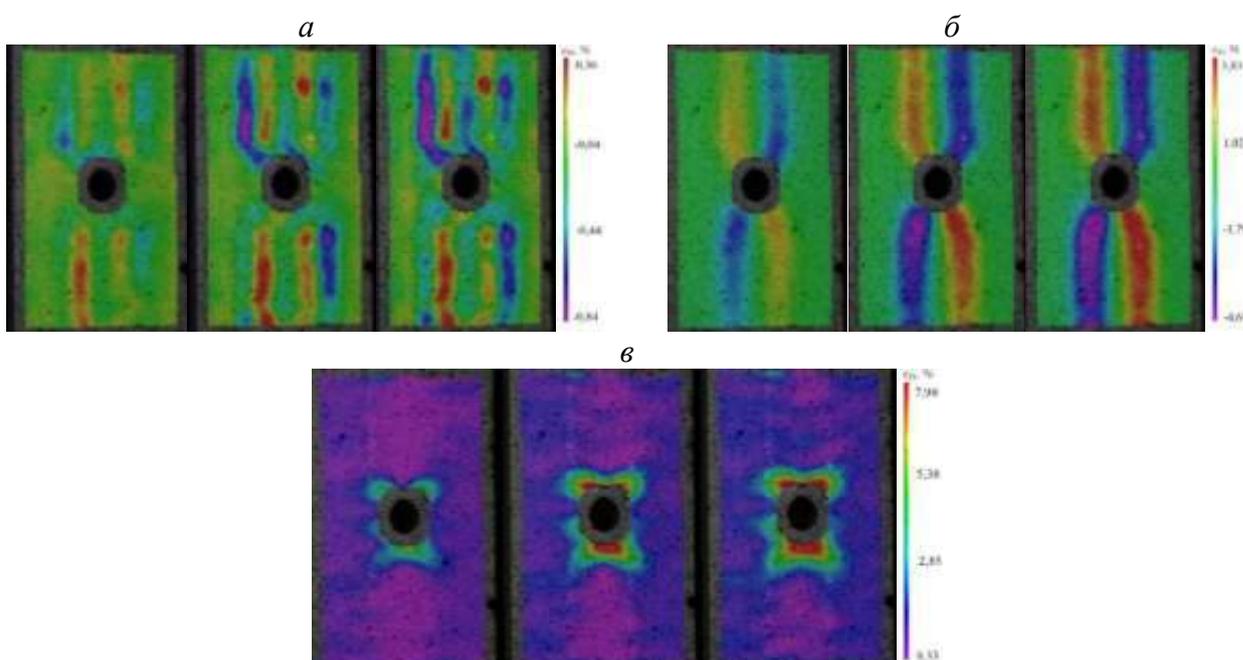


Рис. 3 – Поля поперечных  $\epsilon_{xx}$  (а), сдвиговых  $\epsilon_{xy}$  (б) и продольных деформаций  $\epsilon_{yy}$  (в) на поверхности образца типа 2 при нагрузке  $P_1=109,4$  кН,  $P_2=143,3$  кН,  $P_3=144,7$  кН

Приведенное поле продольных деформаций при максимальной нагрузке наглядно демонстрирует место локализации дефектов, которое в свою очередь и приводит к полному разрушению образца. Процесс деформирования материала является неоднородным, на поверхности образца зафиксированы зоны локализованной деформации в виде продольных полос, которые в свою очередь отражают внутреннюю структуру материала.

### Моделирование

Представленная методика была применена для проверки деформации композиционных материалов при моделировании. Для упрощения численного исследования, а также, из-за наличия в образце двух плоскостей симметрии рассматривалась только четверть образца, геометрия и граничные условия которого приведена на рисунке 4: на левой грани пластины запрещалось перемещение по оси  $y$ , на верхней грани запрет перемещения по оси  $x$ . К правой грани прикладывалась растягивающая нагрузка в виде перемещения вдоль оси  $y$ .

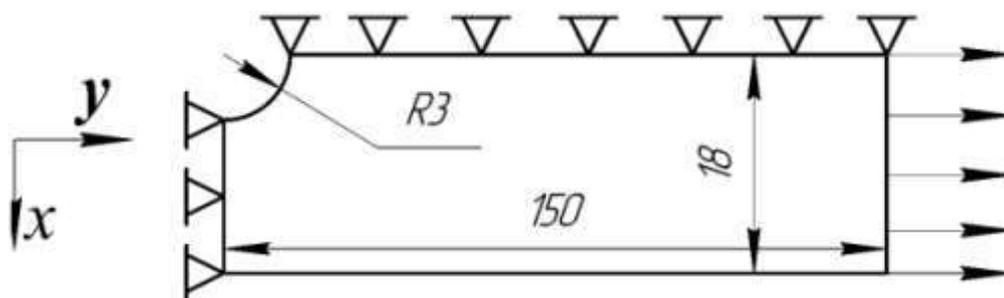


Рис. 4 – Геометрия и условия закрепления пластины

Решение задачи проводилось в конечно-элементном программном комплексе Ansys 18.0. В модели использовался двухмерный четырехузловой конечный элемент PLANE 182. Из-за наличия концентрации напряжений, вокруг отверстия происходило сгущение сетки.

Точность численного исследования достигалась путем проведения предварительного анализа на сходимость решения при сгущении сетки в области отверстия. При этом рассматривалось 6 типов сеток с разным количеством конечных элементов  $n$  вдоль линии отверстия, приведенных на рисунке 5. Данные сетки иллюстрируют лишь область пластины вокруг отверстия. Плотность сетки определялась как количество конечных



На рисунке 6 *а, б* представлены поля распределения продольных деформаций, полученных при решении численной задачи, а также экспериментально с использованием метода корреляции цифровых изображений, при нагрузке 51 кН. Полученные поля иллюстрируют высокую концентрацию деформаций с левой и правой сторон от отверстия и низкую с верхней и нижней сторон в направлении действия приложенной нагрузки. Фотография типа разрушения, представленная на рисунке 6*в*, согласуется с расчетными и экспериментальными полями и соответствует разрушению волокон в поперечном направлении в области концентратора напряжений.

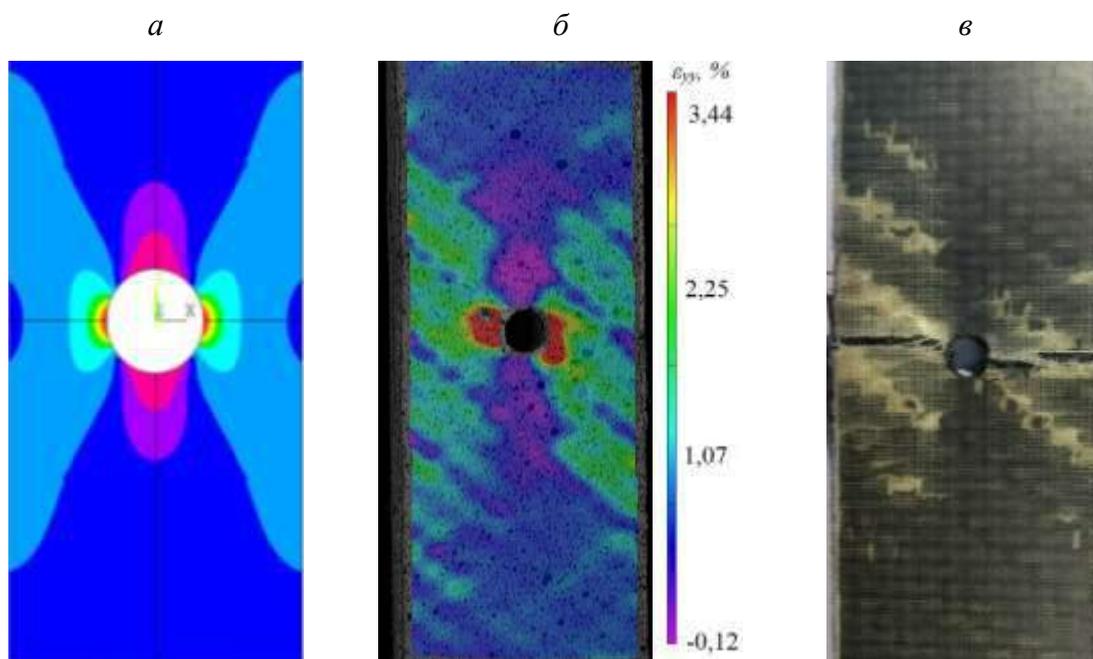


Рис 6. – Поля продольных деформаций при нагрузке 51 кН, полученные численно (а) с помощью метода корреляции цифровых изображений (б); фото разрушенного образца (в)

### Заключение

На основе использования цифровой оптической системы Vic-3D проанализировано деформированное состояние образцов 3D-тканых полимерных композиционных материалов на основе преформ в области концентратора. С помощью видеосистемы зафиксирована эволюция полей деформаций, произведена оценка характера неоднородности полей, определены механические характеристики материала. Полученные поля

показали неоднородность распределения деформации и зависимость от типов армирующих волокон. При оценке механических характеристик отмечены материалы с наиболее высокими упругими свойствами.

В ходе исследования было обнаружено, что трещина в образце распространяется перпендикулярно оси приложения нагрузки, что соответствует численным картинам полей распределения деформации. Также было отмечено, что поля распределения деформации, полученные с помощью цифровой видеосистемы неоднородны и асимметричны, что связывается с неоднородностью микроструктуры поверхности материала образца. Большие деформации концентрируются в зонах углублений, тогда как меньшие – вокруг углублений.

Морфология разрушения и распределения полей деформаций показывает, что разрушение композиционных образцов с отверстием связано с разрывом пучков волокон, вызванных технологической обработкой материала в непосредственной близости от отверстия.

Численные поля распределения деформации, а также направление распространения трещины близки к экспериментальным результатам, при этом, в исследовании не учитывалась микроструктура материала образцов. Таким образом, можно сделать вывод, что использованные в данном исследовании методы способны точно спрогнозировать местоположение и направление развития дефектов.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-01-00763.*

#### Литература

1. Композиционные материалы: Справочник/В. В. Васильев, К63 В. Д. Протасов, В. В. Болотин и др.; Под общ. ред. В. В. Васильева, Ю. М.

Тарнопольского. — М.: Машиностроение, 1990. — 512 с; ил. ISBN 5-217-01113-0.

2. Лобанов Д.С., Бабушкин А.В. Экспериментальные исследования влияния повышенных и высоких температур на прочностные и деформационные свойства комбинированных стеклоорганопластиков // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2017. – № 1. – С. 104–117.

3. Tsepennikov M.V., Strom A.A., Povyshev I.A., Smetannikov O.Yu. Theoretical-experimental study of mechanical behavior in 3D composites under quasi-steady damage. PNRPU Mechanics Bulletin. 2016. No. 2. Pp. 143-158. DOI: 10.15593/perm.mech/2016.2.10.

4. Xun Wu, Jonathan D. Fuller, Marco L. Longana, Michael R. Wisnom Reduced notch sensitivity in pseudo-ductile CFRP thin ply angle-ply laminates with central 0° plies // Composites Part A 111, 2018, pp. 62–72.

5. Lobanov D.S., Babushkin A.V., Luzenin A.Yu. Effect of increased temperatures on the deformation and strength characteristics of a GFRP based on a fabric of volumetric weave// Mechanics of Composite Materials, — 2018 — Vol. 54 — No. 5 — pp. 655-664.

6. O.J. Nixon-Pearson, S.R. Hallett An investigation into the damage development and residual strengths of open-hole specimens in fatigue // Compos A Appl Sci Manuf, 69 (2015), pp. 266-278.

7. John Montesano, Marina Selezneva, Martin Levesque, Zouheir Fawaz Modeling fatigue damage evolution in polymer matrix composite structures and validation using in-situ digital image correlation // Composite Structures 125, 2015, pp. 354–361.

8. Wildemann V.E., Spaskova E.V., Shilova A.I. Research of the Damage and Failure Processes of Composite Materials Based on Acoustic Emission Monitoring and Method of Digital Image Correlation // Solid State Phenomena Vol. 243 (2016) pp 163–170 doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.243.163.

9. Xiguang Gaoa, Guoqiang Yu, Jiangang Xue, Yingdong Song Failure analysis of C/SiC composites plate with a hole by the PFA and DIC method // *Ceramics International* 43, 2017, pp. 5255–5266.

10. Вильдеман В.Э., Третьякова Т.В., Лобанов Д.С. Методика экспериментального исследования закритического деформирования на образцах специальной усложненной конфигурации с применением метода корреляции цифровых изображений // *Вестник Пермского государственного технического университета. Механика.* — 2011. — № 4. — С.15–28.

11. Третьякова Т. В., Спаскова Е.М. Экспериментальное исследование напряженно-деформированных состояний квазихрупкого материала с использованием метода корреляции цифровых изображений // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика.* — 2013. — № 2. — С. 186–198.

12. Лобанов Д.С., Вильдеман В.Э., Спаскова Е.М., Чихачев А.И. Экспериментальное исследование влияния дефектов на прочность композитных панелей методами корреляции цифровых изображений и инфракрасной термографии // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика.* — 2015. — № 4. — С. 159–170.

13. Вильдеман В.Э., Струнгарь Е.М., Лобанов Д.С., Воронков А.А. Оценка работоспособности внедренных в композитный материал волоконно-оптических датчиков с использованием данных цифровой оптической видеосистемы анализа деформаций // *Дефектоскопия.* – №1. – 2018. – С. 65–71.

14. Sutton M.A., Orteu J.-J., Schreier.H. *Image Correlation for Shape, Motion and Deformation Measurements.* – University of South Carolina, Columbia, SC, USA, 2009. – 364 p.

15. Третьякова Т.В. Особенности использования программного обеспечения Vic-3D, реализующего метод корреляции цифровых

изображений, в приложении к исследованию полей неупругих деформаций // Вычислительная механика сплошных сред. – 2014. – Т. 7, № 2. – С. 162–171.

УДК 004 94

## **Оборудование для автоматизированной выкладки деталей авиационной техники из композиционных материалов**

Маринин В.И.<sup>1</sup>, к.т.н.; Тигишвили С.С.<sup>1</sup>;

Князев Д.Н.<sup>1</sup>, к.т.н.

[Tigiss@mail.ru](mailto:Tigiss@mail.ru)

<sup>1</sup>*Южно-Российский Государственный Политехнический Университет (НПИ) имени М.И. Платова*

### ***Аннотация:***

Автоматизированная выкладка - это один из многих процессов, которые используются для изготовления деталей из полимерных композиционных материалов. Изделие формируется путем послойной укладки композиционного материала в виде лент или волокон на поверхность технологической оснастки по заданным направлениям. Выкладка используется для изготовления изделий такой формы, для которых другие технологические приемы оказываются малоэффективными или даже неприменимыми. Целью данной работы является описание основных технологических и конструктивных решений, найденных при проектировании опытного образца выкладочного комплекса.

### ***Ключевые слова:***

выкладка, конструкция выкладочного комплекса, станки с ЧПУ, технология автоматизированной выкладки.

## **Введение**

В зависимости от геометрической сложности выкладываемой поверхности, а также вида армирующего материала принято выделять два способа выкладки:

- выкладку широкой полосой предварительно приготовленного материала (препрега) - ATL-технология;
- выкладку однонаправленными узкими волокнами (тоупрегами), из которых формируется полоса материала - AFP-технология.

Технология AFP более сложная, но и более гибкая, ориентированная на поверхности более сложной геометрической формы.

В общем случае выкладочный комплекс AFP может включать следующие компоненты: выкладочная головка, устройство позиционирования и ориентирования выкладочной головки, устройство позиционирования и ориентирования технологической оправки, тракт транспортировки материала, отпускное устройство (шпулярник), холодильная установка (для некоторых способов выкладки), устройство числового программного управления, система автоматизированного программирования выкладочного станка.

В данной статье рассматриваются конструкция и технологические решения, применяемые в AFP оборудовании производства НИИ ВИУС ЮРГПУ (НПИ).

## **Назначение и параметры разработанного и изготовленного выкладочного комплекса**

Разработанный и изготовленный выкладочный комплекс (рис. 1) реализует технологию выкладки изделий термореактивными углеродными тоупрегами. Комплекс имеет порталную конфигурацию. Размер рабочего пространства: 1000×1000×1000.

Ограничение на криволинейность изделий: радиус кривизны поверхности должен быть не менее 1 м. Скорость выкладки до 0,4 м/с.

Усилие прикатки материала к поверхности оправки или предыдущего слоя до – 10Н/мм<sup>2</sup>.

Габариты комплекса: 7300×2300×4500.

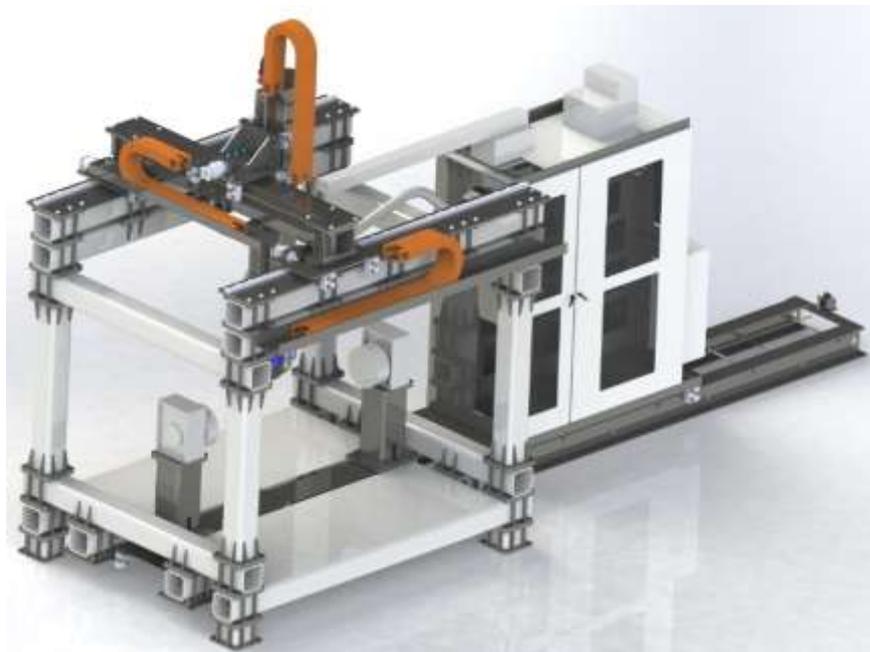


Рис. 1 – Автоматизированный выкладочный комплекс портального типа разработки НИИ ВИУС ЮРГПУ (НПИ)

Комплекс включает в себя:

- 1) три выкладочных головки для термореактивного тоупрега на различное количество потоков (тоупрегов) для возможности выкладки лентой различной ширины - 50, 100 и 150 мм;
- 2) устройство позиционирования и ориентирования выкладочной головки портального типа, обеспечивающее четыре степени подвижности (рис. 1);
- 3) лентотракт;
- 4) модуль подготовки материала;
- 5) холодильную установку, обеспечивающая температуру в шпулярнике и трубопроводе не выше 12 градусов Цельсия;
- 6) систему ЧПУ типа FMS3000 на базе промышленной рабочей станции;
- 7) систему подготовки программ выкладки изделий.

### Характеристики выкладочных головок

Для выкладки изделий при помощи созданной НИИ ВИУС головки должен применяться тоупрег на основе углеродного материала – 12 000 филаментов (12К) и полимерного связующего типа СУСОМ 977-2.

1.	Количество тоупрегов для выкладки, шт	8
2.	Ширина тоупрега, мм (дюйм)	6,35±0,125 (1/4)
3.	Минимальная ширина формируемой ленты, мм	6,35
4.	Максимальная ширина формируемой ленты, мм	50
5.	Минимальная длина выкладываемых лент тоупрега (от отрезного устройства до прикаточного механизма), мм	100
6.	Усилие прикатки регулируемое, Н/мм	10
7.	Максимальная скорость выкладки, м/с	0,4
8.	Максимальное ускорение выкладки, м/с <sup>2</sup>	0,5
9.	Минимальный радиус кривизны поверхности, м	1,0
10.	Местный нагрев технологической оснастки или ранее выложенных слоев: до температуры, °С	100
	тип нагрева – инфракрасный, с функцией контроля и регулирования	
11.	Угол выкладки тоупрегов, град	0-90
12.	Температура в системе подачи тоупрегов, °С	не более 12

### Устройство выкладочной головки

Выкладочные головки моделей 50, 100 и 150 имеют схожую конструкцию. Корпус служит базовым элементом выкладочной головки и представляет собой сборную конструкцию, содержащую лентоформирующую фильеру, собирающую 8 тоупрегов (рисунок 2). В верхней части корпуса имеется гнездо для крепления головки к манипулятору выкладочного комплекса.

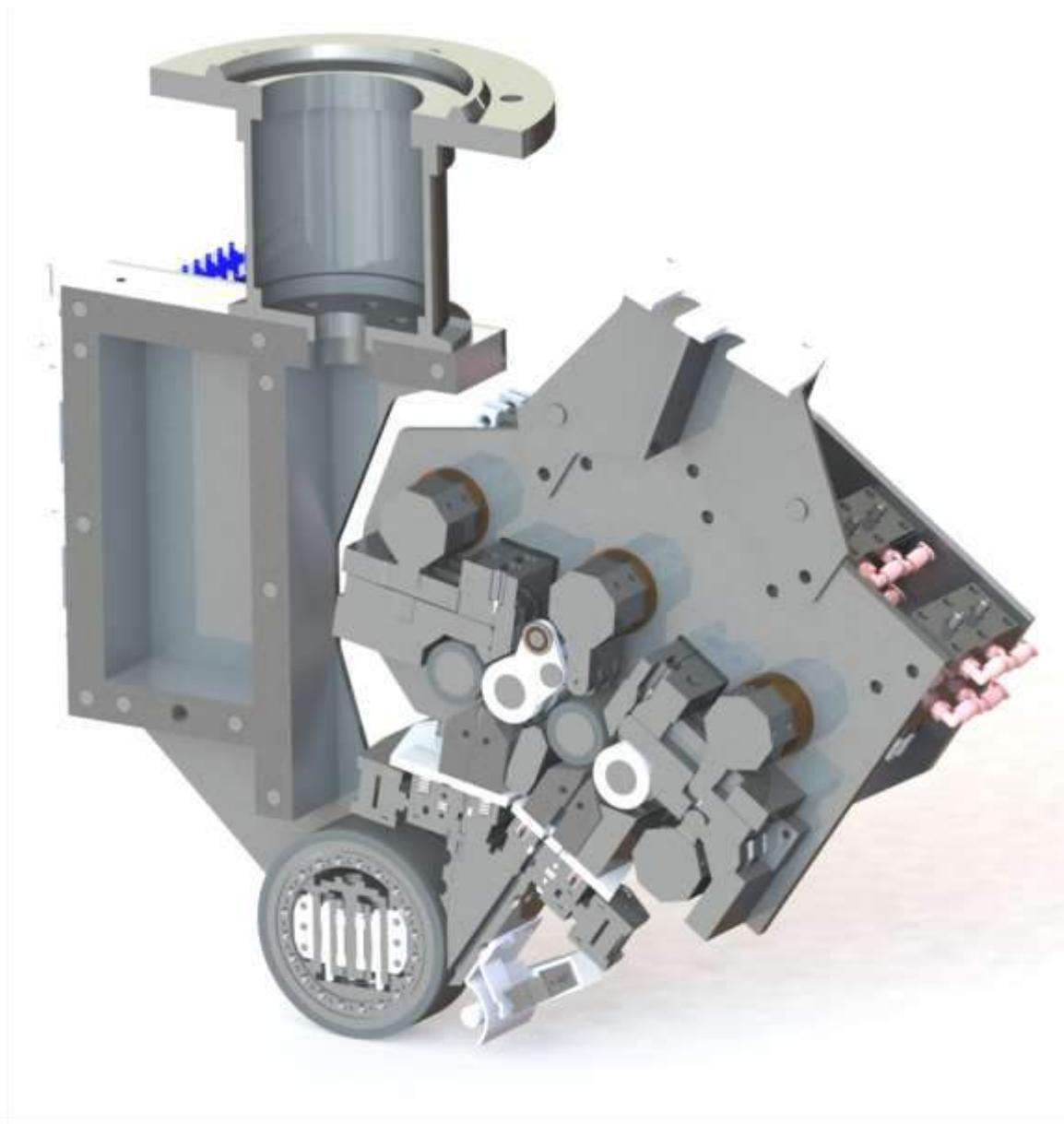


Рис. 2 – Конструкция выкладочной головки

Прикаточный ролик обеспечивает основную функцию выкладочной головки – прикатку выкладываемого материала на формообразующую поверхность или на ранее выложенные слои. Для выкладки на криволинейную поверхность ролик выполнен из сегментов, способных перемещаться в вертикальной плоскости. Каждый сегмент имеет резиновый бандаж, что обеспечивает полное прилегание ролика к криволинейной поверхности.

Механизм отрезной (рисунок 3) служит для разрезания отдельных тоупрегов в поперечном направлении. На входе в выкладочную головку тоупреги разделяются на два потока для создания возможности отрезки отдельного тоупрега независимо от остальных. Таким образом поток представляет собой ряд тоупрегов, расположенных в одной плоскости с шагом, равным ширине одного тоупрега. Каждый тоупрег может быть перерезан в поперечном направлении индивидуальной парой ножей в любой момент выполнения программы выкладки. Углы наклона потоков по отношению к вертикальной оси выкладочной головки подобраны таким образом, чтобы расстояние от места отрезки до точки касания прикаточного ролика с поверхностью выкладки имело наименьшую разницу.

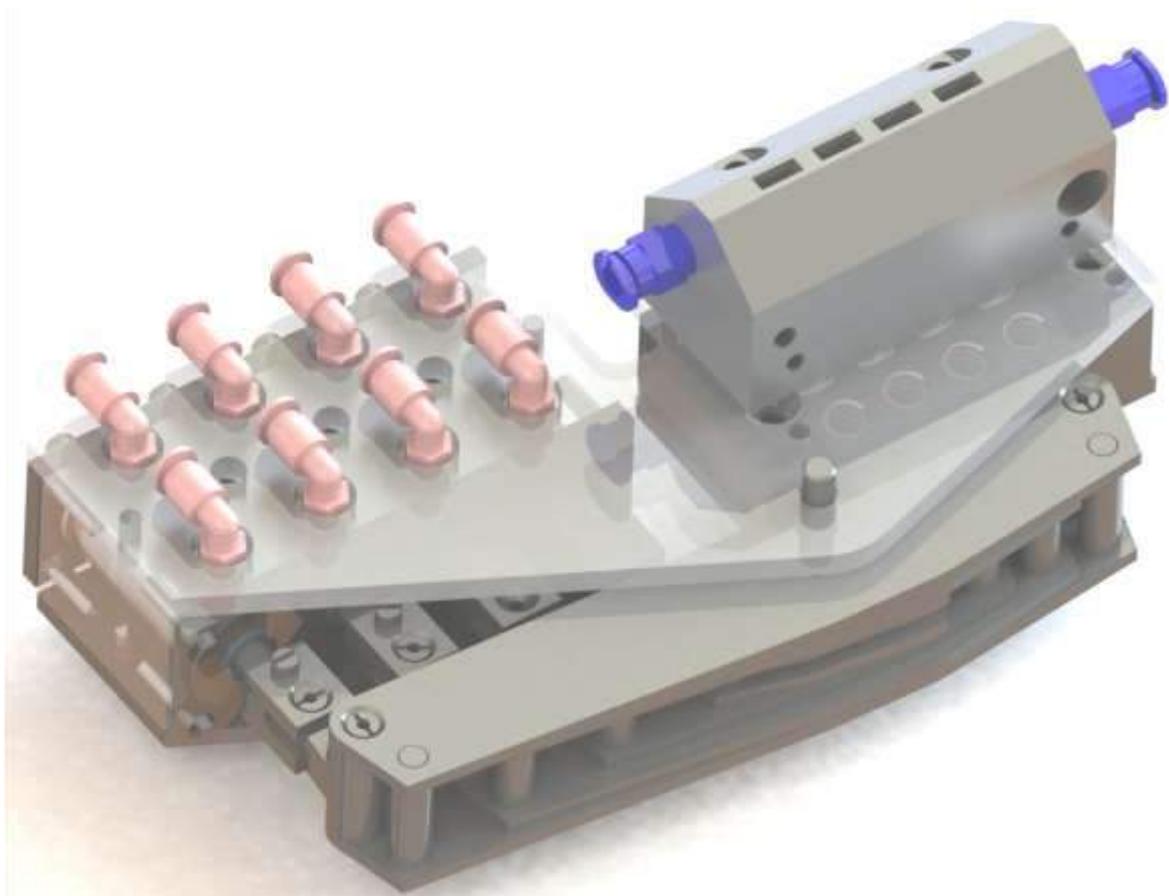


Рис. 3 – Механизм отрезной

Механизм подачи служит для фиксации отрезанного тоупрега и его подачи для возобновления процесса выкладки. В механизме подачи для каждого тоупрега предусмотрены тормоз (для фиксации) и подающее устройство (для подачи тоупрега к зоне выкладки).

### **Особенности конструкции узлов головки**

Ножи, тормоза и подающие устройства имеют индивидуальные пневматические приводы, управляемые с помощью пневмораспределителей, расположенных на корпусе выкладочной головки.

Выкладочные головки моделей 50, 100 и 150 снабжены ножами гильотинного типа с пластинами из твердого сплава, что обеспечивает достаточную стойкость ножей и высокое качество отрезки.

Рабочая поверхность подающих валов механизмов подачи покрыта силиконовой резиной, обладающей хорошими антиадгезионными свойствами по отношению к связующему тоупрегов, что позволяет уменьшить количество разборок механизмов для чистки.

Все основные узлы выкладочных головок 50, 100 и 150 имеют возможность очистки каналов и рабочих механизмов сжатым воздухом. Для этого данные узлы снабжены специальными каналами. Очистка производится в процессе подготовки к работе и осуществляется с пульта оператора.

На манипуляторе выкладочного комплекса располагается пневмопанель с регуляторами давления для тормозов, ножей и подающих устройств, а также для прикаточного ролика.

### **Устройства позиционирования и ориентирования выкладочной головки**

Устройство позиционирования и ориентирования выкладочной головки портального типа обеспечивает высокую точность ориентирования выкладочной головки за счет использования оригинальной конструкции

несущих балок, подшипниковых опор, а также использования синхронных приводов.

### **Лентотракт**

Лентотракт (рисунок 4) является важным технологическим модулем автоматизированного выкладочного комплекса и служит для пропускания лент материала в необходимом направлении и плоскости с сохранением температуры и влажности. Лентотракт состоит из следующих основных узлов:

- гофры;
- термоизоляции;
- фильер;
- фланцев;
- направляющих трубок.

Гофра (поз. 2) представляет собой жесткую полиамидную трубу необходимой длины и служит силовым и защитным каркасом лентотракта. Гофра имеет ребристую форму и за счет этого обеспечивает необходимые радиусы изгиба лентотракта.

Термоизоляция (поз. 1) лентотракта позволяет сохранять необходимую температуру ленты при движении от шпулярника до выкладочной головки. Конструктивно термоизоляции представляет собой пористый слой закрепляемый на внешнем диаметре гофры по всей длине.

Фильеры (поз. 3) являются направляющим звеном лентотракта и служат для фиксации направляющих трубок в заданном положении и конфигурации. Фильеры выполнены из пластика и устанавливаются внутри гофры.

Фланцы (поз. 4) имеются на входе и выходе из лентотракта и служат монтажным креплением лентотракта к выкладочной головке и шпулярнику соответственно.

Направляющие трубки (поз. 5) представляют собой формованные фторопластовые трубки устанавливаемые в фильеры. Направляющие трубки служат для пропускания через них лент материала. Специальная форма и материала направляющих трубок позволяют пропускать ленты с наименьшими потерями по трению и температуре.

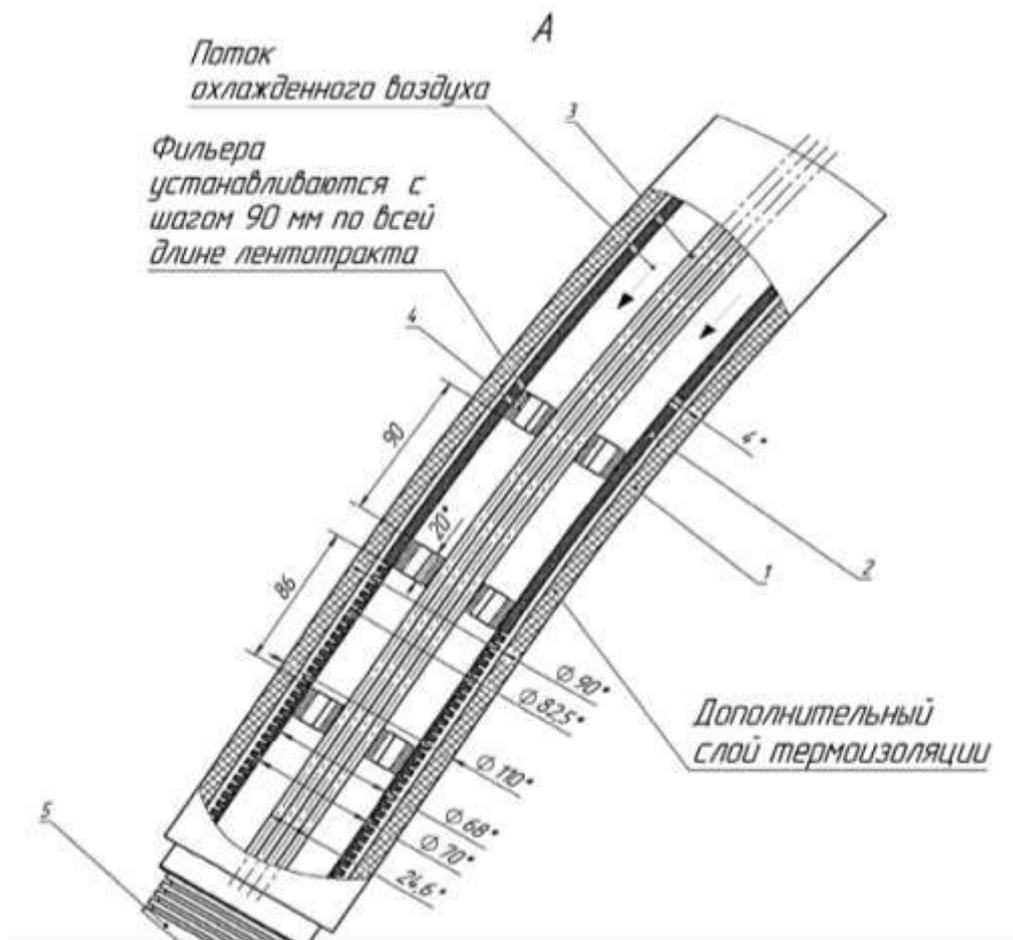


Рис. 4 – Общий вид лентотракта

1 – термоизоляция; 2 – Гофра; 3 – фильера; 4 – Фланец; 5 – направляющая трубка

### Модуль подготовки материала

Представляет собой модуль состоящий из следующих основных узлов:

- шпулярник для материала с антиадгезионной подложкой;
- механизм перемещения шпулярника.

Шпулярник для материала с антиадгезионной подложкой представляет собой сборную рамную конструкцию, включающую в себя следующие узлы:

1. Ячейка шпулярника;
2. Компенсатор;
3. Блок отводящий.

### **Особенности конструкции шпулярника**

Ячейка шпулярника (рисунок 5) служит для равномерного сматывания материала и отделения от него антиадгезионной подложки. Ячейка шпулярника конструктивно выполнена в виде плиты (поз.11) с установленными на нее приводами смотки основного материала (поз.1) и антиадгезионной подложки (поз. 2). Также в состав ячейки шпулярника входят:

Модуль компенсации. Модуль компенсации состоит из вращающегося на оси ролика (поз.5), который через специальный механизм обратной связи (поз. 5,6,7,8,9) позволяет определить его положение и тем самым скомпенсировать рывки материала, а также помощью пневмоцилиндра (поз. 6) регулировать выходное натяжение непосредственно с пульта управления.

Ролик для отделения антиадгезионной подложки (поз. 4).

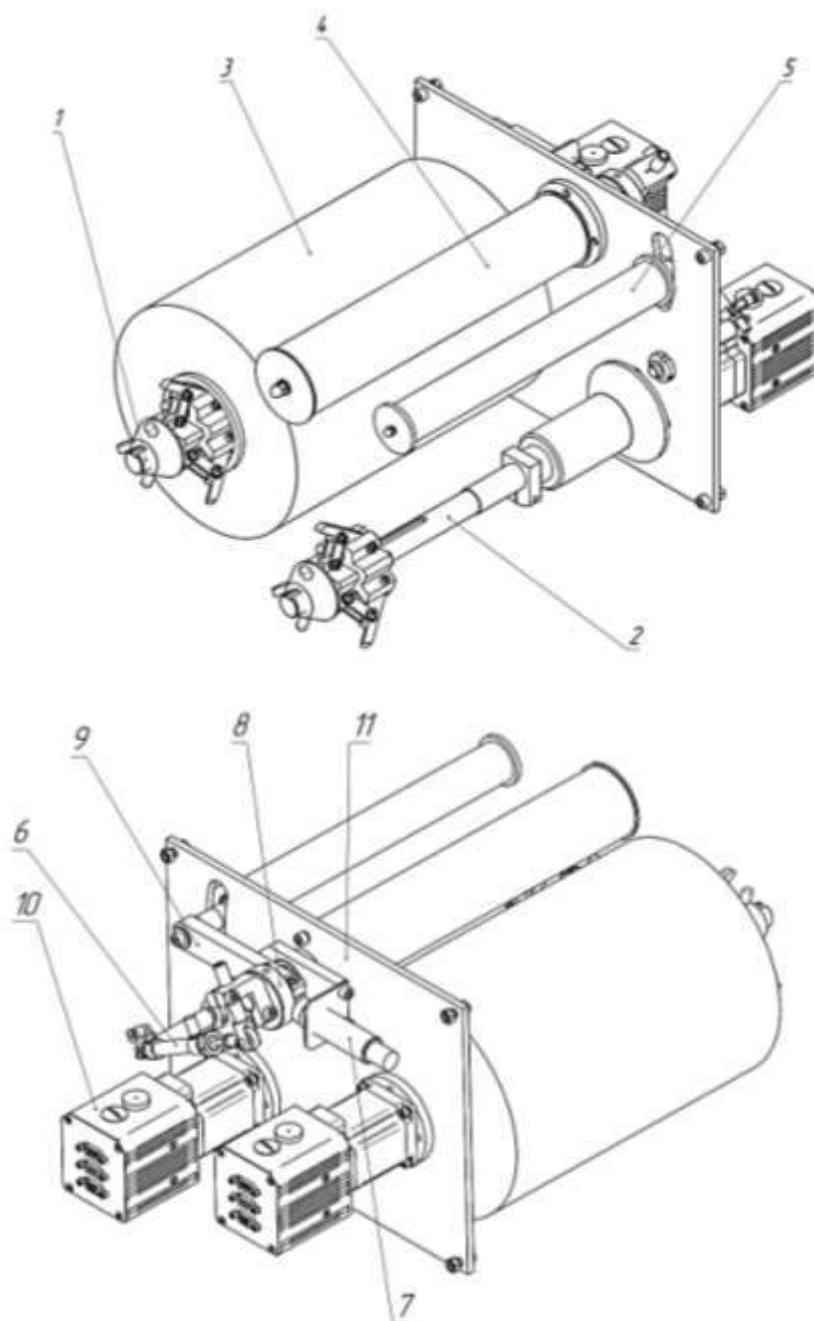


Рис. 5 – Ячейка шпулярика

- 1 – Привод смотки материала; 2 – привод смотки антиадгезионной подложки;  
3 – Катушка с материалом; 4 – Ролик отделения антиадгезионной подложки;  
5 – Ролик компенсационного механизма; 6 – пневмоцилиндр;  
7 – Датчик обратной связи; 8 –Кулачок; 9 – планка; 10 – двигатель; 11 – плита

Компенсатор натяжения материала (рисунок 6) служит для компенсации натяжения перед входом материала в лентотракт. Компенсатор натяжения имеет два каскада компенсации натяжения:

Первый каскад включает в себя блоки компенсаторных роликов, в свою очередь второй каскад выполнен в виде воздушного инжектора. Воздушный инжектор обеспечивает аэродинамическое подвешивание материала в лентотракте и его охлаждение.

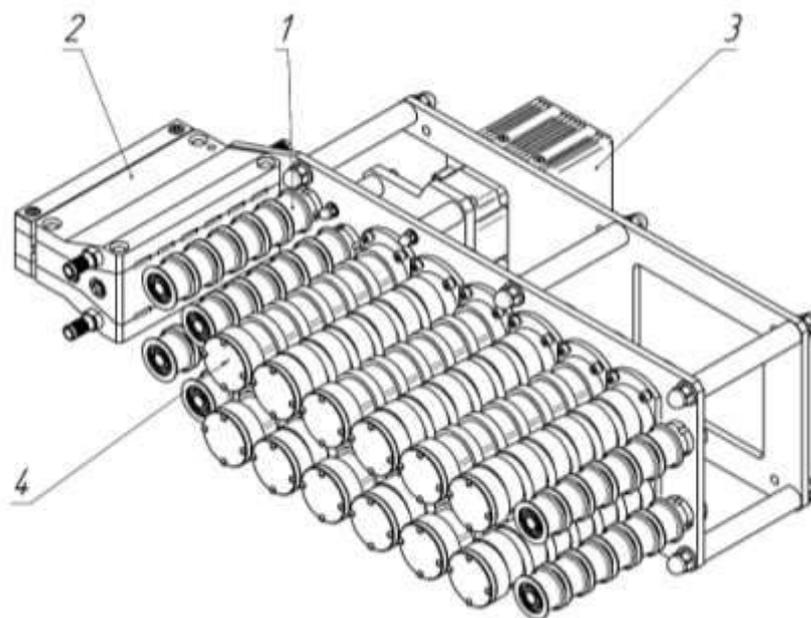


Рис. 6 – Компенсатор натяжения материала  
1 – направляющие ролики; 2 – воздушный инжектор; 3 – привод;  
4 – компенсаторный ролик

Блок отводящий выполнен в виде плиты с установленными на неё вращающимися профильными роликами. Блок отводящий служит для разворота материала и задания ему необходимого направления.

**Особенности конструкции модуля подготовки:**

Модуль подготовки ряд общих **отличительных особенностей:**

- наличие механизма перемотки антиадгезионной подложки;
- специальное покрытие антиадгезионным слоем всех деталей, контактирующих с наматываемым материалом;

- герметичность внутреннего объема шпулярника;
- поддержание внутри объема шпулярника заданной температуры не выше 10°C;
- наличие механизма протяжки материала;
- конструкция компенсаторных роликов, обеспечивающая снижение натяжения тоупрега в 30 раз во всем диапазоне скорости прохождения тоупрега.;
- аэродинамическое обезвзвешивание тоупрега в лентотракте с помощью воздушного инжектора (второй каскад компенсатора).

### **Результаты работы выкладочного комплекса**

В ходе испытаний выкладочный комплекс показал свою работоспособность. Фрагмент процесса выкладки показан на рис 7.



Рис. 7 – Отработка выкладки

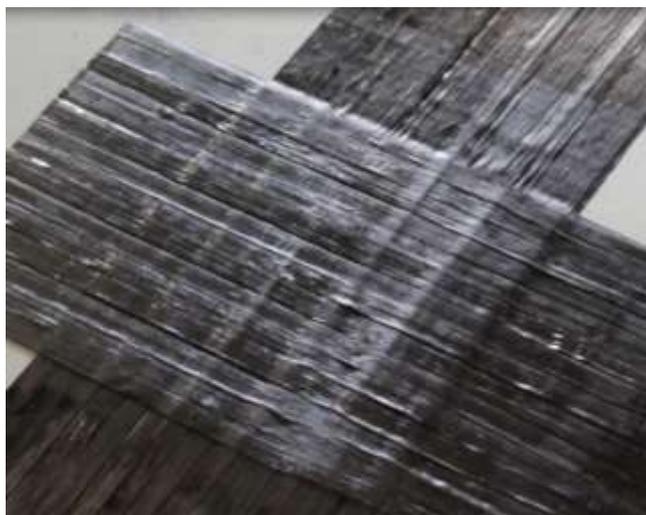


Рис. 8 – Результат автоматизированной выкладки трех слоев материала на поверхность тестовой оправки с использованием выкладочного комплекса НИИ ВИАУС ЮРГПУ (НПИ)

В работе использовались две разновидности тоупрегов: импортный марки Hexcel UD/M21/35%/134/T700GC/300mm и отечественный разработки ФГУП "ВИАМ" марки ВСЭ 1212. Количество тоупрегов в лентотракте - 8. Ширина одного тоупрега соответствует европейскому стандарту и равна 1/4 дюйма.

Результат работы представлен на рис. 8.

УДК 661.66

**Применения новых композиционных материалов на основе синтактических углеродных пен и войлоков для повышения эффективности тепловой защиты в авиа- и ракетостроении**

Тимощук Е.И.<sup>1</sup>, к.т.н.; Пономарева Д.В.<sup>1</sup>;

Находнова А.В.<sup>1</sup>, к.т.н.; Данилов Е.А.<sup>1</sup>;

Самойлов В.М.<sup>1</sup>, д.т.н.;

[ETimoshchuk@rosatom.ru](mailto:ETimoshchuk@rosatom.ru), [dponomareva@niigrafit.org](mailto:dponomareva@niigrafit.org),

[anikolaeva@niigrafit.org](mailto:anikolaeva@niigrafit.org), [danilovegor1@gmail.com](mailto:danilovegor1@gmail.com),

[vsamoylov@niigrafit.org](mailto:vsamoylov@niigrafit.org)

<sup>1</sup>АО «НИИГрафит

***Аннотация:***

Рассматривается перспективность использования неграфитируемых форм углерода для создания новых углеродных композиционных материалов со специфической морфологией, таких как синтактическая углеродная пена и углеродный войлок. Предполагается их использование в качестве перспективных теплозащитных материалов в авиа- и ракетостроении.

***Ключевые слова:***

углеродная пена, углеродный войлок, композиционные материалы, теплозащита.

Одними из приоритетных направлений развития авиа- и ракетостроения являются: снижение удельного веса и габаритов авиадвигателей, обеспечения полетов в атмосфере пилотируемых гиперзвуковых магистральных самолетов и возвращаемых космических летательных аппаратов, повышение эффективности авиационных двигателей, в том числе за счет совершенствования систем охлаждения [1].

Повышения эффективности авиационных и ракетных двигателей можно достичь за счет внедрения, как в охлаждаемые, так и в неохлаждаемые теплонапряженные корпусные детали, расположенные на внешнем контуре летательных аппаратов теплозащитных термостойких высокотемпературных углеродных композиционных материалов (КМ) [2]. Одними из таких материалов являются неграфитируемые углеродные композиционные материалы.

В настоящее время в АО «НИИГрафит» ведется разработка двух типов неграфитируемых теплозащитных композиционных материалов – синтактическая углеродная пена и углеродный войлок.

Преимущества композиционных материалов на основе углеродных пен перед металлами и материалами других классов заключаются в значительном снижении удельного веса теплонапряженной конструкции за счет низкой кажущейся плотности ( $0,1-1,0 \text{ г/см}^3$ ), высокой термической устойчивости (до  $3000^\circ\text{C}$  в инертной среде), низкому коэффициенту термического расширения (КТР) ( $2-7 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ ). Данные свойства обусловлены специфической структурой углеродных пен (рисунок 1). Так же одной из важных особенностей углеродных пен как класса материалов является возможность регулирования их свойств, в первую очередь теплофизических за счет направленного изменения плотности и кристаллической структуры, так например коэффициент теплопроводности может принимать значения в интервале  $0,1-150 \text{ Вт/мК}$ , что дает возможность получать материалы

пригодные как для высокотемпературной теплоизоляции так и для теплоотвода в рамках единого аппаратного оформления.

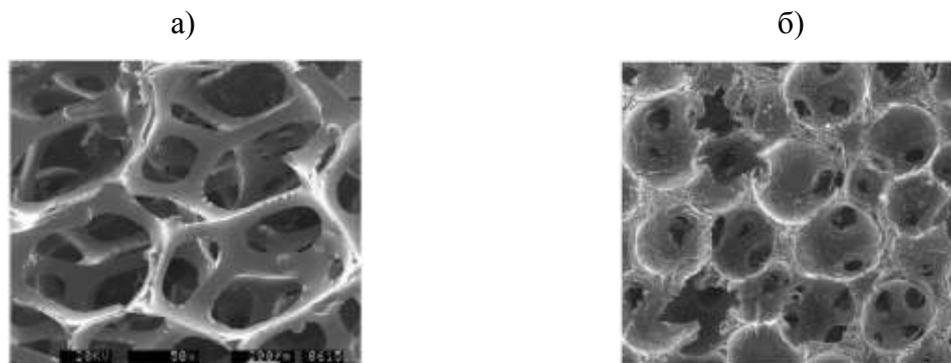


Рис. 1 –СЭМ фотографии теплоизолирующей (а) и теплопроводящей (б) углеродных пен

Анализ результатов работ иностранных фирм, а также ряда запатентованных технических решений показал возможность перспективность применения углеродных пен в конструкции возвращаемых космических и гиперзвуковых летательных аппаратов.

Использование углеродных пен в системах тепловой защиты может осуществляться двумя путями. Первый путь основан на теплоизоляционных свойствах углеродной пены. Для этого слой углеродной пены помещается под внешним слоем керамического композиционного материала (ККМ). Второй путь основан на теплопроводящих свойствах пены. За счет высокой теплопроводности углеродной пены, тепло распределяется от наиболее нагретых элементов оболочки (обычно передних кромок) к менее нагретым, выравнивая, таким образом, температуру по объему элемента конструкции [3].

Еще одним перспективным материалом для систем тепловой защиты является углеродный войлок. Углеродный войлок представляет собой низкоплотный, высокопористый материал с волокнистой структурой (рисунок 2) с низким значением коэффициента теплопроводности (порядка 0,07–0,5 Вт/мК). Так же одной из важных особенностей данного типа материала является гибкость, что дает возможность использования его в

качестве абляционных систем тепловой аппаратов, имеющих поверхность сложной формы.

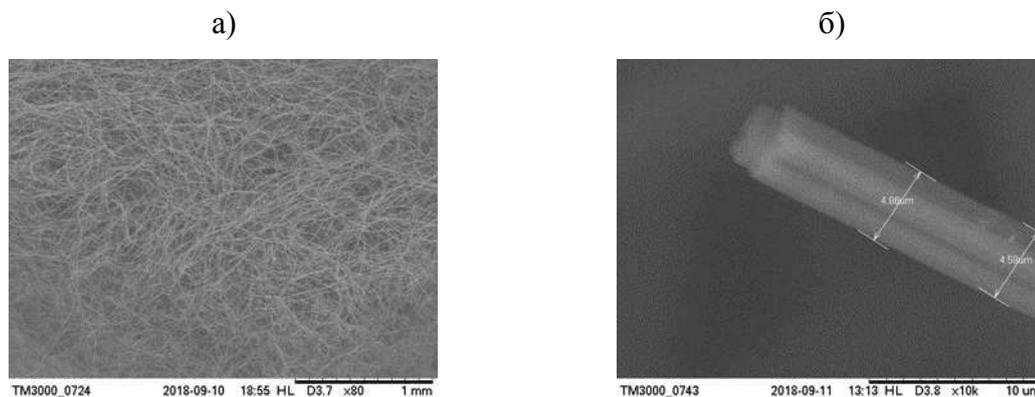


Рис. 2 – СЭМ фотографии углеродного войлока (а) и отдельного филамента (б)

Углеродные пены и войлок демонстрируют большой потенциал для улучшения систем управления температурным режимом в ракетно- и авиадвигателестроении. Физико-механические, теплофизические и структурные свойства материалов данного типа позволяют их рассматривать в качестве перспективных материалов для систем тепловой защиты и систем управления температурным режимом.

#### Литература

1. Фалалеев С. В. Современные проблемы создания двигателей летательных аппаратов / Фалалеев С. В. // Учебное пособие. - Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2012. - 106 с.
2. Копылов А. В. Анализ воздействия климатических факторов на конструкции ракетных и авиационных двигателей из теплозащитных высокотемпературных углеродных композиционных материалов с покрытиями / Копылов А. В. и др. // Тезисы научно-практического семинара «Проблемы авиационного двигателестроения». – Москва. – 2015. – С.11–12.
3. Duston C. Strength enhancement and application development of carbon foam for thermal management / C. Duston et.al // Ceramic Composites Inc., Millersville, MD USA, 2004; A903164. USAF/ML, SBIR contract number: F33615-03-M-5039 and U.S. Department of Energy grant: DE-FG02- 03ER83627.

УДК 678

## Адгезионные модели полимерных композитов

Турусов Р.А.<sup>1</sup>

[rob-turusov@yandex.ru](mailto:rob-turusov@yandex.ru)

<sup>1</sup>*Институт химической физики Российской академии наук*

### ***Аннотация:***

В работе исследуется синергизм термоупругих характеристик слоистого композита. На его основе анализируется модель дисперсно-наполненного регулярного композита. Основной вопрос – влияние размеров и формы частиц наполнителя на упругие параметры композита. При исследовании модели взаимодействия цельного и разрушенного волокон получена формула монолитности волокнистого композита. В основу исследований положен метод контактного слоя в адгезии и адгезионной механике.

### ***Ключевые слова:***

слоистый композит

### Эксперимент

Был проведен следующий эксперимент. Одновременно изготавливались три стержня, с одного «замеса» первоначально жидкого эпоксидного отвердителя. Первый стержень из эпоксидной смолы. Вторым стержнем состоял из трех последовательно соединенных стержней (как вагоны в поезде) – стальной – эпоксидный – стальной. Длина стальных стержней 42,5 мм, длина расположенного между ними эпоксидного стержня 15 мм. Сечения стержней одинаковы 10×10 мм. Относительные доли полимера и стали в таком составном стержне 15 и 85%. Третий стержень представлял собой многослойную структуру (слои расположены перпендикулярно продольной оси) из чередующихся слоев стали толщиной 1,4 мм и слоев того же эпоксидного полимера толщиной 0,25 мм. У этого стержня относительные доли полимера и стали составили те же 15 и 85% (Рис.1).

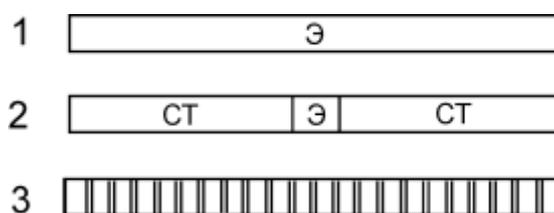


Рис. 1 – Стержни в опыте: 1 – эпоксидный стержень; 2 – составной стержень (сталь - эпоксид - сталь); 3 – слоистый стержень сталь - эпоксид

По мере отверждения эпоксидного полимера у всех трех стержней измерялся модуль Юнга (квазистатическим методом) при малых нагрузках. На рис. 2 представлены результаты измерения модуля Юнга обеих стержней – составного (кривая 1) и слоистого (кривая 2) в зависимости от модуля Юнга полимера, измеренного в те же моменты времени на стержне из чистого эпоксидного (стержень 1 на рис. 1). Т.е. здесь предполагается, что реакция отверждения эпоксидного во всех трех стержнях протекает во времени практически одинаково. Из рисунка виден существенно различный ход кривых 1 и 2. Вначале, при малых величинах модуля Юнга полимера,

результаты, полученные на обоих стержнях, совпадают, а затем начинают расходиться. Модуль Юнга в стержне с тонкими полимерными прослойками начинает резко возрастать (кривая 2), во много раз превышая модуль трехсекционного стержня (кривая 1).

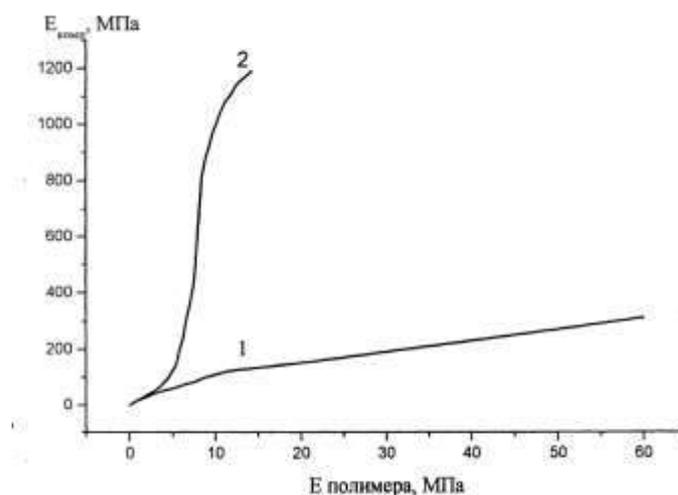


Рис. 2 – Экспериментальная зависимость модуля Юнга составного (кривая 1) и слоистого (кривая 2) стержней от модуля Юнга эпоксидного адгезива при его одновременном твердении во всех трех стержнях.

Известно довольно большое число работ, авторы которых исследовали различия в свойствах и процессах отверждения полимерных адгезивов в блоке и тонкой прослойке. Все возможные причины и гипотезы по поводу этого различия приведены в работе [1]. Обычно эти различия, выявляемые косвенными методами, не превышали 10 – 20%. Приведенные здесь различия в поведении слоистого и составного стержней разительны. Поэтому для их объяснения здесь привлечено представление об особенности механического поведения тонких сравнительно мягких прослоек (в данном случае адгезива), заключенных между двумя жесткими пластинами субстрата [2]. В работе [3] приводится ряд результатов различных авторов, в которых показано, что модуль Юнга тонких прослоек может значительно превышать модуль Юнга материала в блоке. Все авторы утверждают, что основной причиной этого явления служит близость коэффициента Пуассона материала в прослойке к 0,5, т.е. если материал несжимаем. Рассматриваемая задача относится к

классу задач механики контактного слоя [3]. Однако в литературе практически отсутствуют какие-либо решения, отражающие зависимость модуля Юнга прослойки от геометрических и физических параметров модели. В частности - от толщины и модуля Юнга прослойки, жесткости субстрата, коэффициентов Пуассона и пр., и практически нет работ, в которых бы говорилось о необходимости характеризовать контакт адгезива с субстратом.

### МЕТОД КОНТАКТНОГО СЛОЯ

Задача о напряженно- деформированном состоянии слоистой модели, состоящей из чередующихся слоев сравнительно жесткого субстрата и адгезива, (рис. 3) решалась методом контактного слоя [1-3].

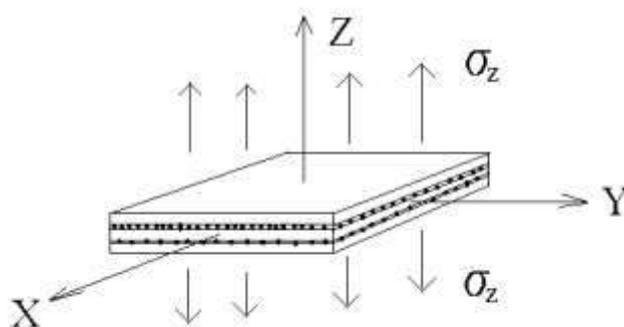


Рис. 3 – Трехслойная модель с условно обозначенными контактными слоями (более темные)

Рассмотрим напряженно- деформированное состояние многослойного стержня квадратного сечения при растяжении (сжатии) нормальным напряжением  $\sigma_z = q$ , приложенным к торцам. Кроме того полагаем, что температура стержня изменяется на величину  $\Delta T = T - T_0$ , где  $T_0$  и  $T$  – начальная и текущая температуры стержня. Полная деформация равна сумме упругой  $e_k$  и температурной  $\varepsilon_{tk} = \alpha_k \Delta T$  деформаций. Следуя теории пластин [4], будем полагать, что в пределах толщины одного слоя «k» напряжения и деформации не зависят от толщины. Напряжения  $\sigma_z$  во всех слоях будут одинаковы и равны  $q$ . Поскольку сечение квадратное, то при одинаковых  $x$  и  $y$  (см. рис. 3) можно считать  $\sigma_{xk} = \sigma_{yk}$  и  $e_{xk} = e_{yk}$ .

### Закон Гука

$$e_{zk} = \frac{1}{E_k} y_{zk} - m_k y_{xk} + y_{yk} = \frac{1}{E_k} \left[ q - m_k \frac{2N_k}{h_k} \right] \quad (1)$$

$$e_{xk} = \frac{1}{E_k} y_{xk} - m_k y_{zk} + y_{yk} = \frac{1}{E_k} \left[ -m_k \frac{N_k}{h_k} - m_k q \right] = e_{yk} \quad (2)$$

$$N_k = y_{xk} h_k = y_{yk} h_k = N_{kx} = N_{ky}$$

### Соотношения Коши

$$e_{xk} + \varepsilon_{tk} = \frac{\partial u_k}{\partial x}; \quad e_{yk} + \varepsilon_{tk} = \frac{\partial v_k}{\partial y}; \quad e_{zk} + \varepsilon_{tk} = \frac{\partial w_k}{\partial z}; \quad (3)$$

Полагаем, как и в работах [1-3], взаимодействие между слоями адгезива (эпоксид) и субстрата (сталь) осуществляется посредством контактного слоя, представляющего собой систему коротких тонких упругих стерженьков - связей, ориентированных (для простоты) нормально к поверхности контакта.

В таком слое отсутствует непосредственный контакт стерженьков друг с другом и, значит, отсутствуют нормальные напряжения  $\sigma_x$  и  $\sigma_y$ . Короткие стерженьки воспринимают напряжения сдвига  $\sigma_{zx}$  и  $\sigma_{zy}$ . В силу симметрии задачи эти напряжения равны друг другу. Обозначим их  $\tau_k$ , т.е.  $\sigma_{zx, k} = \sigma_{zy, k} = \tau_k$ .

Поскольку стержни короткие, т.е.  $h_k^*$  (длина стержней или, что одно и то же, толщина контактного слоя  $k$ ) мала, то можно считать, что в пределах контактного слоя « $k$ » перемещения  $u$  или  $v$  являются линейной функцией координаты  $z$ .

$$u_k = a_k + b_k z \quad (k=0, 1, \dots, n) \quad (4)$$

То же можно написать и для  $v_k$ .

Тогда сдвиговые деформации в контактном слое  $k$ :

$$e_{xz, k} = \frac{\partial u_k}{\partial z} + \frac{\partial w_k}{\partial x} = \frac{\partial u_k}{\partial z} = b_k \quad (5)$$

В силу непрерывности перемещений  $u$  и  $v$  на торцах слоев для (5) получаем:

$$e_{xz, k} = b_k = \left( u_k - u_{k-1} \right) / h_k^*; \quad e_{yz, k} = b_k = \left( v_k - v_{k-1} \right) / h_k^* \quad (6)$$

В (6)  $u_k$ ,  $u_{k-1}$ ,  $v_k$ ,  $v_{k-1}$  – перемещение общих поверхностей адгезива и субстрата.

Условие равновесия любого слоя « $k$ » (адгезива или субстрата):

$$\Phi_k - \Phi_{k+1} = \frac{\partial N_k}{\partial x} \quad (k=0, 1, \dots, n) \quad (7)$$

Напомним, что (7) справедливо как для  $\sigma_{xz, k} = \tau_k$  так и для  $\sigma_{yz, k} = \tau_k$ . В силу полной адекватности распределений по обеим координатам  $x$  и  $y$  часть дальнейших преобразований приводим для одной координаты.

$$e_{xz, k} = \frac{\Phi_k}{G_k^*} = \frac{\partial u_k}{\partial z} = b_k = \frac{u_k - u_{k-1}}{h_k^*} \quad (8)$$

Продифференцируем (8) по  $x$  и воспользуемся соотношениями (2) и (3). Получаем:

$$\frac{\partial \Phi_k}{\partial x} = \frac{G_k^*}{h_k^*} \left[ \frac{1 - M_k}{E_k h_k} N_k - \frac{1 - M_{k-1}}{E_{k-1} h_{k-1}} N_{k-1} + \left( \frac{M_{k-1}}{E_{k-1}} - \frac{M_k}{E_k} \right) q \right] \quad (9)$$

(k=0, 1, ..., n)

Продифференцируем (7) и подставим в (9). В силу равенства  $N_{kx} = N_{ky} = N_k$  при одинаковых  $x$  и  $y$  и в силу симметрии в дальнейшем ограничиваемся решением по оси  $x$  и обыкновенными производными. Итак, получаем:

$$\frac{d^2 N_k}{dx^2} = \frac{G_k^*}{h_k^*} \left[ \frac{1 - M_k}{E_k h_k} N_k - \frac{1 - M_{k-1}}{E_{k-1} h_{k-1}} N_{k-1} - \left( \frac{M_k}{E_k} - \frac{M_{k-1}}{E_{k-1}} \right) q + \varepsilon_{t, k} - \varepsilon_{t, k-1} \right] - \frac{G_{k+1}^*}{h_{k+1}^*} \left[ \frac{1 - M_{k+1}}{E_{k+1} h_{k+1}} N_{k+1} - \frac{1 - M_k}{E_k h_k} N_k + \left( \frac{M_k}{E_k} - \frac{M_{k+1}}{E_{k+1}} \right) q + \varepsilon_{t, k+1} - \varepsilon_{t, k} \right] \quad (10)$$

Для наружных слоев 0 и n из (10) получаем ( $G_0^* = 0$  и  $G_{n+1}^* = 0$ ):

$$\begin{aligned} \frac{d^2 N_0}{dx^2} &= -\frac{G_1^*}{h_1^*} \left[ \frac{1-M_1}{E_1 h_1} N_1 - \frac{1-M_0}{E_0 h_0} N_0 + \left( \frac{M_0}{E_0} - \frac{M_1}{E_1} \right) q + \varepsilon_{t,1} - \varepsilon_{t,0} \right] \\ \frac{d^2 N_n}{dx^2} &= \frac{G_n^*}{h_n^*} \left[ \frac{1-M_n}{E_n h_n} N_n - \frac{1-M_{n-1}}{E_{n-1} h_{n-1}} N_{n-1} + \left( \frac{M_{n-1}}{E_{n-1}} - \frac{M_n}{E_n} \right) q + \varepsilon_{t,n} - \varepsilon_{t,n-1} \right] \end{aligned} \quad (11)$$

Полагаем свойства всех субстратов одинаковыми. То же и для прослоек адгезива. Введем обозначения: индекс 0 – субстрат, 1 – адгезив. В результате решения полученной системы уравнений и усреднений получаем полную осевую деформацию слоистого стержня:

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon}_{z,сл.ст.} &= \bar{\varepsilon}_z + \bar{\varepsilon}_t = \frac{q}{E_{эф}} + \alpha_{эф} \Delta T = \\ &= q \left[ \left( \frac{\nu_0}{E_0} + \frac{\nu_1}{E_1} \right) + \frac{2\delta}{\omega^2} \left( \frac{\mu_0 \nu_0}{E_0 h_0} - \frac{\mu_1 \nu_1}{E_1 h_1} \right) \left( 1 - \frac{th \nu}{\nu} \right) \right] + \\ &+ \left[ \alpha_0 \nu_0 + \alpha_1 \nu_1 + \frac{2\beta}{\omega^2} \left( \frac{\mu_0 \nu_0}{E_0 h_0} - \frac{\mu_1 \nu_1}{E_1 h_1} \right) \left( 1 - \frac{th \nu}{\nu} \right) \right] \Delta T. \end{aligned} \quad (12)$$

Соотношение (12) предоставляет несколько возможностей для первичного анализа. Если положить в нем  $\Delta T=0$ , то получается выражение для модуля Юнга слоистого стержня:

$$E_{эф.сл.ст} = \left[ \left( \frac{\nu_0}{E_0} + \frac{\nu_1}{E_1} \right) - \frac{2 \frac{\mu_0 \nu_0}{E_0 h_0} - \frac{\mu_1 \nu_1}{E_1 h_1}}{\omega^2} \left( 1 - \frac{th \nu}{\nu} \right) \right]^{-1} \quad (13)$$

где  $\nu = \frac{l}{2} \omega$ ;  $\omega^2 = \frac{G}{h'} \left[ \frac{1-M_0}{E_0 h_0} + \frac{2(1-M_1)}{E_1 h_1} \right]$ .

В решении видно, что от размера  $l$  (стороны квадратного сечения стержня) и толщин прослойки адгезива и пластин субстрата зависит только параметр  $\nu$ .

Если  $q=0$ , получается формула для коэффициента линейного расширения  $\alpha_{эф}$ :

$$\bar{\alpha}_{эф.сл.ст.} = \alpha_0 \nu_0 + \alpha_1 \nu_1 + \frac{4 \alpha_0 - \alpha_1}{\omega^2} \frac{\mu_0 E_1 - \mu_1 E_0}{E_1 h_1 + E_0 h_0} \frac{\nu_0 \nu_1}{\nu} \left( 1 - \frac{th \nu}{\nu} \right). \quad (14)$$

Если же положить суммарную деформацию в (12) всего слоистого стержня равной нулю, то можно получить зависимость температурных напряжений в стержне неизменной длины от различных параметров стержня, включая размер пластин  $l$ :

$$q_t = -\alpha_{\text{эф}} E_{\text{эф}} \Delta T, \quad (15)$$

где  $\alpha_{\text{эф}}$  и  $E_{\text{эф}}$  из (13) и (14).

## АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из (9) можно получить выражение для касательных напряжений

$$\tau = \tau_1 = \frac{1}{2} \frac{dN}{dx} = -\frac{\delta q + \beta \Delta T}{2\omega^2} \frac{\omega \operatorname{sh} \omega x}{\operatorname{ch} v} \quad (16)$$

На рис. 4 показан пример распределения касательных напряжений на границе субстрат – адгезив вдоль оси  $Ox$  от действия приложенных напряжений  $q$  в отсутствие температурных воздействий. Из рисунка видно, что напряжения концентрируются вблизи края на ширине, составляющей менее одного процента от длины ребра.

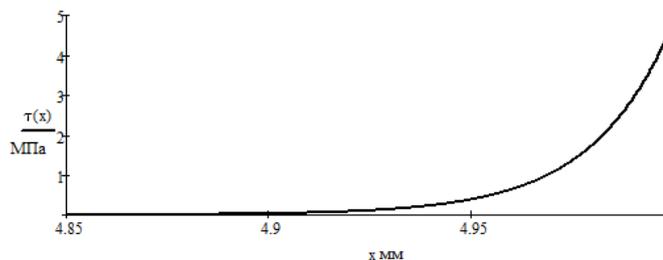


Рис. 4 – Распределение касательных напряжений на границе субстрат-адгезив

$$q = 1 \text{ МПа}, E_0 = 20000 \text{ МПа}, E_1 = 100 \text{ МПа}, h_1 = 0.1 \text{ мм}, h_0 = 1, \text{ мм} \ell = 10 \text{ мм}, gr = 25000 \frac{\text{МПа}}{\text{мм}}.$$

На такой же ширине напряжения  $\sigma_x$  и  $\sigma_y$  (растягивающие или сжимающие) «выходят» на равномерное распределение по площади сечения стержня и равны  $q$ . Все это убеждает нас в том, что более 95% прослойки адгезива оказывается всесторонне растянутой (или сжатой).

$$\sigma(x) = \frac{2q(E_0\mu_1 - E_1\mu_0)h_0}{(1-\mu_0)E_1h_1 + 2(1-\mu_1)E_0h_0} \left( 1 - \frac{ch\omega x}{ch\frac{\omega\ell}{2}} \right). \quad (17)$$

Поэтому, вместо обычного трансверсального модуля Юнга полимера работает модуль всестороннего объемного растяжения, связанный с модулем Юнга  $E$  и коэффициентом Пуассона  $\mu$  известным соотношением:

$$K = \frac{E}{3(1-2\mu)}$$

Из него следует, что модуль  $K$  может быть много больше модуля Юнга, и чем ближе коэффициент Пуассона к предельному значению 0,5, тем больше  $K$  и тем больше становится сопротивление слоистой структуры растяжению или сжатию.

Следует заметить, что полученные здесь формулы для модуля Юнга (13) и КЛТР (14) включают в себя слагаемые, которые получаются по формулам смеси – слагаемые в первых круглых скобках. Это означает, что в данном подходе соблюдается принцип соответствия – новые результаты должны включать в себя как частный (или предельный) случай результаты, полученные прежде на основании иных подходов и подтвержденные многими экспериментами. В данном случае, если устремить размер стороны  $l$  к нулю, то параметр  $\nu$  также устремится к нулю, и получаются формулы смеси:

$$\lim_{l \rightarrow 0} \frac{th\nu}{\nu} = 1 \quad \text{и} \quad \frac{1}{E_{\text{эф}}} = \frac{\nu_0}{E_0} + \frac{\nu_1}{E_1}; \quad \alpha_{\text{эф}} = \alpha_0\nu_0 + \alpha_1\nu_1. \quad (18)$$

## РЕГУЛЯРНЫЙ КОМПОЗИТ

Введем соответствующие рассматриваемому композиту замены [2]:

$$2h_0 = a, \quad \ell = a, \quad h_1 + 2h_0 = h + a, \quad E_1 = E_p, \quad E_0 = E_s, \quad m_1 = m_p, \quad m_0 = m_s \quad (19)$$

И тогда выражение для модуля Юнга слоистой структуры приобретает вид:

$$E_{cl} = \left[ \frac{1 - \sqrt[3]{V_s}}{E_p} + \frac{\sqrt[3]{V_s}}{E_s} - \frac{2 \mu_s E_p - \mu_p E_s \sqrt[3]{V_s}}{E_s E_p \sqrt[3]{V_s} + E_p \mu_s \sqrt[3]{V_s}} \left( 1 - \frac{\text{th } v}{v} \right) \right]^{-1} \quad (20)$$

где  $n = \frac{1}{2} \pi = \frac{\sqrt{a}}{2} \sqrt{\frac{G}{h^*} \left[ \frac{2 \mu_p \sqrt[3]{V_s}}{E_p \sqrt[3]{V_s}} + \frac{2 \mu_s}{E_s} \right]}$

После подстановки преобразований получаем для регулярного композита формулу (21):

$$E_{rk} = E_p \sqrt[3]{V_s^{2/3}} + V_s^{2/3} \left[ \frac{1 - \sqrt[3]{V_s}}{E_p} + \frac{\sqrt[3]{V_s}}{E_s} - \frac{2 \mu_s E_p - \mu_p E_s \sqrt[3]{V_s}}{E_s E_p \sqrt[3]{V_s} + E_p \mu_s \sqrt[3]{V_s}} \left( 1 - \frac{\text{th } v}{v} \right) \right]^{-1} \quad (21)$$

где параметр  $v$  из (20), в который непосредственно входит размер частиц  $a$ .

Для наноразмерных частиц содержание наполнителя даже в 1–2% является трудно достижимым [4,5]. Обычно – это доли процента. Как следует из формулы (1) среднее расстояние между частицами наполнителя, например, для содержания в 2% будет составлять около  $3a$ , т.е. три размера частиц. На долю частиц наполнителя в нормальном сечении в этом случае придется порядка 7%. А, например, для содержания в 0,2% расстояние между частицами уже равно 7 размерам частиц. Доля их в нормальном сечении составит примерно 1,5%. Т.е. участие такого количества, например, жестких частиц наполнителя в прочности композита может быть скорее отрицательным. Они могут выступать в качестве концентраторов напряжений и таким образом инициаторов разрушения образца при сравнительно малых напряжениях.

Посмотрим, как влияет размер частиц и содержание наполнителя на параметр  $v$ . Только в нем, как видно из формул (20) и (21), проявляет себя размер частиц  $a$ . И достаточно просто можно увидеть, что с уменьшением размера частиц наполнителя и его содержания параметр  $v$  уменьшается. Т.е. можно оценить предел:

$$\lim_{h \rightarrow 0} \frac{thv}{v} = 1 \quad (22)$$

В результате синергизм пропадает и вместо формулы (22) получается обычная формула смеси. Как известно, она хорошо работает, например, в случае волокнистых наполнителей, ибо там есть малый размер – диаметр волокна.

Итак, с точки зрения механики вряд ли стоит ожидать синергетических эффектов на композитах с наноразмерным наполнителем. Остается надеяться только на особенности физико-химического взаимодействия полимера-связующего и наполнителя. Но может проявить синергизм слоистый наполнитель, например, графен, обладающий высоким модулем Юнга в плоскости чешуйки [5].

### ВОЛОКНИСТЫЙ КОМПОЗИТ

Задача о передаче усилия от цельного волокна к волокну, претерпевшему одиночный разрыв, является одной из фундаментальных задач микромеханики волокнистых композитов на основе непрерывных и штапельных волокон [1, 4, 5]. И если вопрос о важности исследования передачи усилий от цельного волокна к соседнему параллельному и рядом лежащему разорванному волокну для ориентированных армированных непрерывными волокнами материалов совершенно понятен, то про композиты на основе рубленых, т.е. сравнительно коротких и часто первоначально неориентированных волокон, это вряд ли можно утверждать так однозначно.

Краевому эффекту вблизи разрыва (торца) волокна в композите посвящено довольно много работ различных авторов [6–9]. Но не исследовано взаимодействие цельного волокна с соседним разорванным. Практически не исследовалась и роль адгезионного взаимодействия, поскольку адгезионное взаимодействие в этих работах никак не характеризовалось, а по умолчанию полагалось абсолютным. Последнее

означает, что на границе выполнялись лишь фундаментальные требования непрерывности векторов перемещений и напряжений, т.е. требования сохранения сплошности и выполнение третьего закона Ньютона. В этом случае с неизбежностью получаются решения, в которых касательные напряжения в угловых точках устремляются к бесконечности, т.е. проявляется так называемая сингулярность. Применение физически оправданных критериев прочности в этих условиях становится практически невозможным.

На рис. 5 представлена изучаемая здесь схема, когда разорвано лишь волокно, а окружающая матрица остается цельной. Под номером «0» на рис. 5 представлено разорванное волокно. Место разрыва – правое сечение – не нагружено. Цифрой 1 обозначена матрица. Цифрой 2 обозначено цельное волокно.

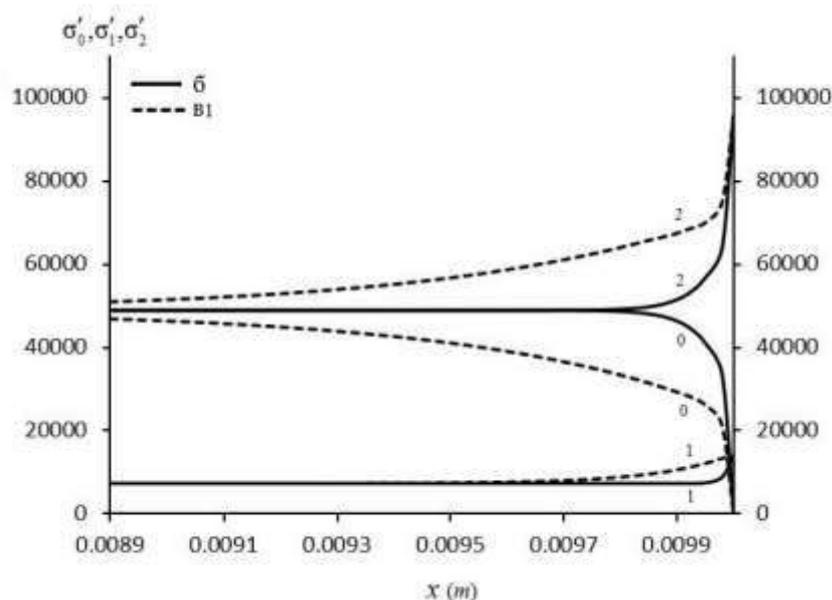


Рис. 5 – Разорвано волокно 0. Волокно 2 и матрица 1 цельные. Распределение по длине нормальных напряжений в элементах системы вблизи места разрыва волокна 0. Сплошная кривая – базовый вариант, где интенсивность адгезионного взаимодействия

$$G^*/h^* = 25 \cdot 10^6 \text{ МПа/м} \text{ и модуль Юнга волокон } E_0 = E_2 \cong E_{\text{стекла}} = 2 \cdot 10^4 \text{ МПа} .$$

Пунктирная кривая – вариант 1, в котором  $G^*/h^* = 25 \cdot 105 \text{ МПа/м}$

Серия *штриховых* кривых 0-2 на рис. 5 отражает изменение нормальных напряжений в тех же элементах модели, но отличается от базовой серии только меньшей жесткостью контактного слоя  $G/h^*=25 \cdot 10^5$  МПа/м, которая здесь представляет *интенсивность адгезионного взаимодействия* материала адгезива (т.е. матрицы) с материалом субстрата (волокна). И здесь видно, что равенство напряжений в цельном и разорванном волокнах не достигается даже на расстоянии 0,001 м от края разорванного волокна.

Т.е. равновесие при меньшей жесткости наступает значительно позднее, нежели в базовом варианте. По расчётам оно достигается примерно на расстоянии  $250d$  от места разрыва волокна 0. В результате цельное волокно остается перегруженным на значительно большей длине по сравнению с базовым вариантом. А если вспомнить, что прочность волокна является сильной функцией его длины, то это усугубляет опасность разрушения цельного или разорванного волокон.

Здесь индексами  $f$  и  $m$  внизу обозначена принадлежность величин к волокну и матрице соответственно;  $v_m$  и  $v_f$  относительные объемные содержания матрицы и волокна;  $D_f$  – диаметр волокна. После подстановки средней прочности волокна  $\sigma_b$  вместо  $\sigma_f$  в (16) из него получаем соотношение, связывающее прочность волокна, прочность адгезионной связи, жесткости волокон и матрицы, а также интенсивность адгезионного взаимодействия

$$\phi_{ad} \geq 2y_b \left( 1 + \frac{v_m}{v_f} \right) \left( v_f + \frac{E_m v_m}{E_f} \right) \frac{E_f v_f}{\sqrt{v_f v_f + 2E_m v_m}} \sqrt{\frac{G^* D_f}{h^* E_f}} \left( 1 + \sqrt{\frac{E_m v_m}{2E_f v_f + E_m v_m}} \right) \quad (17)$$

Соотношение (17) может быть упрощено для разных соотношений параметров композита.

## Выводы

В заключение следует отметить, что при решении задач механики адгезионных соединений обычно авторы ограничиваются удовлетворением требований на границе адгезив – субстрат непрерывности векторов перемещений и напряжений, считая адгезионное взаимодействие абсолютным. Здесь указывается на необходимость введения дополнительного параметра, количественно характеризующего качество адгезионного контакта – интенсивность адгезионного взаимодействия адгезива с субстратом. Основным результатом применения предлагаемого подхода в работе явилось получение формулы (17), отражающей взаимосвязь адгезионных, упругих, прочностных и геометрических параметров и дающей возможность реализовать прочность волокна в композите. Эта формула является иным выражением условий монолитности для волокнистого композита, по сравнению, например, с предлагаемыми А.Л. Рабиновичем [8] условиями монолитности.

## Литература

1. Freydin A.S. and Turusov R.A., Properties and Calculation of Adhesive Joints [in Russian], Khimiya, Moscow, 1990, 255 p.
2. Turusov R.A. Adhesion Mechanics [in Russian], Moscow: MGSU, 2015, 230 p.
3. Турусов Р.А. Упругое и температурное поведение слоистой структуры. Часть I. Эксперимент и теория. *Mechanics of Composite Materials*, 2014, Vol. 50, No 6, decaber, p. 1119-1130. Riga.
4. Варданян Г.С., Андреев В.И., Атаров Н.М., Горшков А.А. Сопротивление материалов с основами теории упругости. М., ИНФРА-М, 2011, 637с.
5. Geim, A.K. and Novoselov, K.S. (2007). "The rise of graphene". *Nature Materials* 6 (3): 183–191. [doi:10.1038/nmat1849](https://doi.org/10.1038/nmat1849). [PMID 17330084](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/17330084/).

6. Hayashi T. Photoelastische Untersuchungen der Spannungs-Verteilung in der durch Fasern verstärkten Platte. – Nonhomogeneity and Plasticity. New York: Hill. Book, 1959, 220 p.
7. Turazyan A.V., Rabinovich A.L. Dokl. AN USSR, 1970. V.194, № 6, p.1305 –1307.
8. Rabinovich A.L. Introduction into the Mechanics of Reinforced Polymers [in Russian], Nauka, Moscow, 1970, 482p.
9. Rosen B.W. Strength of Uniaxial Fibrous Composites. In Mechanics of Composite Materials, Pergamon Press, 1970 , 694 p.
10. Турусов Р.А., Богачев Е.А., Елаков А.Б. Роль интенсивности адгезионного взаимодействия и жесткости матрицы в передаче усилий от цельного волокна к разорванному в волокнистом композите и в реализации прочности армирующих волокон. Часть I. Механика композиционных материалов и конструкций. т.22, №3, 2016, С. 430–451.
11. Турусов Р.А., Богачев Е.А., Елаков А.Б. Роль интенсивности адгезионного взаимодействия и жесткости матрицы в передаче усилий от цельного волокна к разорванному в волокнистом композите и в реализации прочности армирующих волокон. Часть II. Механика композиционных материалов и конструкций. Т.22, №4, 2016, С. 536–547.

УДК 620.22:661.666, 546.287

**Полимерные композиционные материалы на основе фенол/крезол/бисфенолформальдегидных смол как прекурсоры для легковесных углерод-углеродных и керамоматричных композиционных материалов**

Хасков М.А., к.х.н.; Шестаков А.М., к.х.н.; Сорокин О.Ю., к.т.н.; Гуляев А.И., к.т.н.; Давыдова Е.А., к.т.н.; Сульянова Е.А., к.ф.-м..н.; Синяков С.Д.; Валужева М.И., к.т.н.; Зеленина И.В.; Пономаренко С.А., к.х.н.

[khaskovma@viam.ru](mailto:khaskovma@viam.ru)

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

***Аннотация:***

В работе рассматривается использование полимерных композиционных материалов на основе фенол/крезол/бисфенолформальдегидных смол и армирующего наполнителя из углеродного волокна как прекурсоров для получения легковесных углерод-углеродных и керамоматричных композиционных материалов. Рассмотрены условия получения углеродной матрицы с различной структурной морфологией в результате последовательных процессов микрофазового разделения, доотверждения и пиролиза. Показано, что основными факторами, влияющими на формирования структурной морфологии конечной углеродной матрицы, являются условия проведения микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией. Частичная замена фенола крезолами и бисфенолом в исходной термореактивной фенолформальдегидной композиции, а также варьирование температуры стадии микрофазового разделения позволяет получать углеродную матрицу с различным содержанием макро- и микропор и, как следствие, различными транспортными свойствами.

***Ключевые слова:***

керамоматричные композиционные материалы, углерод-углеродные композиционные материалы, микрофазовое разделение индуцируемое полимеризацией, термический анализ, термопорометрия, электронная микроскопия.

## **Введение**

Керамоматричные композиционные материалы (ККМ) находят широкое применение в авиакосмической технике, где необходимо использование конструкционных материалов, устойчивых к высоким температурам, коррозионно-активным средам и многократным теплосменам [1]. Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) вследствие своих уникальных физико-химических свойств находят широчайшее применение от теплозащиты летательных аппаратов и футеровок печей, биопротезов и фрикционных материалов до компонентов ядерных реакторов [2]. Некоторые технологии получения как ККМ, так и УУКМ, включают в качестве промежуточной стадии получение полимерных композиционных материалов с заданными физико-химическими свойствами. Например, в случае получения ККМ методом реактивной инфльтрацией карбидообразующим расплавом, промежуточный полимерный композит должен после пиролиза приводить к образованию углеродной матрицы с повышенными транспортными свойствами, такими как проницаемость и пористость. Такими же свойствами должна обладать и матрица УУКМ перед стадией повышения термоокислительной устойчивости посредством поверхностного и объемного насыщения неорганическими модификаторами [2]. Создание пористой структуры также важно и при создании легковесных УУКМ, имеет важнейшее значение при создании легковесных материалов теплозащиты [3].

## **Материалы и методы**

В качестве исходных материалов использовали: фенол, мета-крезол, пара-крезол, бисфенол А, параформальдегид – для приготовления фенолформальдегидных резольных смол; этиленгликоль, как порообразующий агент, и катализатор холодного отверждения – п-толуолсульфохлорид. На начальном этапе синтезировали 4 типа резольных смол с использованием гидроксида натрия в качестве катализатора. В первом

случае для получения резольной смолы использовали только фенол, в последующих – 30 мол.% фенола заменяли соответственно на мета-, пара-крезол и на 15 мол.% бисфенола А (двухатомный ароматический спирт). Маркировка образцов: ФФС (100 мол.% фенола), БФС (15 мол.% бисфенола А, 85 мол.% фенола), мКФС (30 мол.% метакрезола, 70 мол.% фенола), пКФС (30 мол.% паракрезола, 70 мол.% фенола). В качестве связующего использовали смесь выбранной резольной смолы, этиленгликоля и п-толуолсульфохлорида. В качестве связующего использовали смесь выбранной резольной смолы (ФФС, БФС, мКФС, пКФС) этиленгликоля и п-толуолсульфохлорида.

Дифференциальную сканирующую калориметрию проводили на приборе DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch) в динамической атмосфере аргона (80 мл/мин) в герметично завальцованных алюминиевых тиглях. Дифференциальную сканирующую калориметрию в тиглях высокого давления проводили на приборе STA 449 F3 в динамической атмосфере азота (70 мл/мин). Анализ выделенных газов проводили на приборе Bruker Tensor 27. Время гелеобразования определяли с использованием гель-таймера GelNorm, навеска связующего при этом составляла 12 грамм. Определение локального химического состава образцов проведено в соответствии с ГОСТ Р ИСО 22309-2015 на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA 10 (Carl Zeiss, Великобритания), оснащенном энергодисперсионным спектрометром «X-Max» (Oxford Instruments, Великобритания). Диапазон регистрируемых элементов для качественного анализа – от Be (атомный номер  $Z=4$ ) до U ( $Z=92$ ), для количественного анализа – от Na ( $Z=11$ ) до U ( $Z=92$ ). Анализ и обработка данных выполнены с применением программного обеспечения AZtec 2.3.

Контраст, получаемого в отраженных электронах, изображения структуры определяется средним атомным номером фазы: чем выше атомный номер, тем светлее данный участок.

## Результаты

На начальном этапе было исследовано влияние замены части фенола в резольной смоле другими ароматическими спиртами на кинетику отверждения связующих. На рисунке 1 представлены ДСК кривые отверждения и значения времени гелеобразования связующих при 70°C.

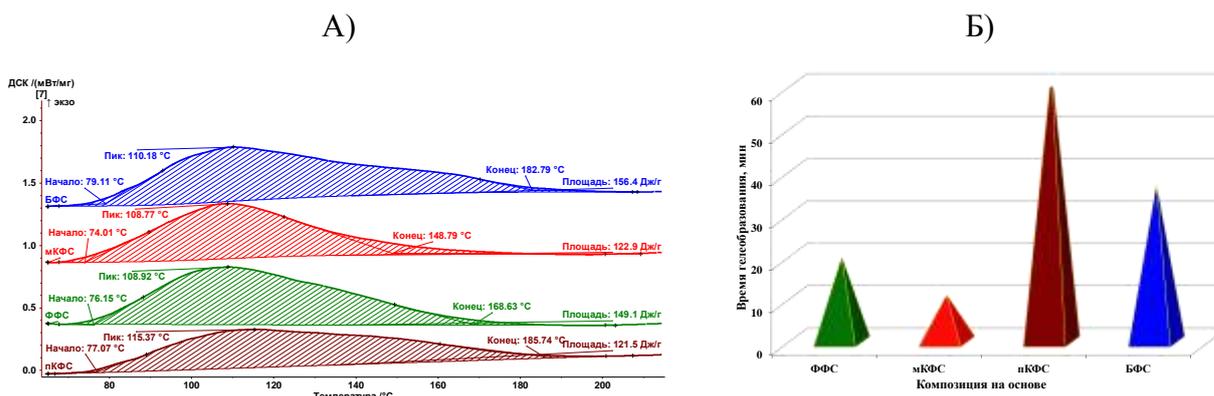


Рис.1 – ДСК-кривые отверждения (А) и значения времени гелеобразования связующих при 70°C (Б)

Как видно из рисунка 1 частичная замена фенола другими ароматическими спиртами приводит к изменению кинетики отверждения, что сказывается на изменении значений температуры начала и окончания экзотермического эффекта тепловыделения (Таблица 1).

Таблица 1

Данные термического анализа исследуемых связующих

Маркировка связующего	$T_{\text{НАЧАЛО}}^1, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{ПИК}}^2, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{ОКОНЧАНИЕ}}^3, ^\circ\text{C}$	$Q^4, \text{Дж/г}$
ФФС	76±1	109±1	169 ±1	149±7
мКФС	74±1	109±1	149±1	123±6
пКФС	77±1	115±1	186±1	122±6
БФС	79 ±1	110±1	183±1	156±8

1 - Температура экстраполированного начала эффекта,

2 - Температура максимума пика,

3 - Температура экстраполированного окончания эффекта,

4 - Теловой эффект реакции

Как видно из рис. 1 и табл. 1, частичная замена фенола мета-крезолом приводит к ускорению реакции отверждения и уменьшению времени гелеобразования. Частичная замена фенола пара-крезолом и бисфенолом А приводит к замедлению реакции отверждения и увеличению времени гелеобразования. Наблюдаемое явление можно объяснить положительным индуктивным эффектом метильной группы в крезолах. В мета-крезоле действие индуктивного эффекта улучшает реакционную способность бензольного кольца в условиях кислотного катализа в реакции электрофильного присоединения при отверждении в орто- и пара-положение. Положительный индуктивный эффект метильной группы в пара-крезоле понижает электронную плотность в орто-положениях бензольного кольца, что в условиях кислотного катализа приводит к замедлению реакции отверждения.

В выбранной системе термореактивное связующее – химически инертная низкомолекулярная добавка (порообразователь) при отверждении наблюдается явление микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией (в случае фенольных смол – поликонденсацией) (МРИП) [4]. Явление МРИП позволяет получать структурные области, обогащенные инертным низкомолекулярным порообразователем, который при повышенных температурах удаляется с образованием пор. Для получения углеродной матрицы с повышенными транспортными свойствами, после проведения процесса МРИП полимерную матрицу доотверждают и проводят пиролиз для полного удаления порообразователя и карбонизации полимерного остова ПКМ.

Процессы МРИП и последующий процесс доотверждения при 180°C в исследуемой системе сопровождаются усадкой (около 6 % объема) и существенной потерей массы, что приводит к уменьшению плотности материала и развитию пористой структуры (Таблица 2).

Изменение массы, плотности и пористости связующего на основе смолы ФФС после процессов МРИП и доотверждения

Температура МРИП, °С	Потеря массы при МРИП, %	Потеря массы при доотверждении при 180°С, %	Расчетная плотность после доотверждения при 180°С, г/см <sup>3</sup>	Расчетная пористость после доотверждения при 180°С, %
50	2,9	35,4	0,8	34
60	5,3	36,3	0,8	38
70	11,0	38,0	0,7	46

На рис. 2 представлены микрофотографии полимерной матрицы полученные при различных температурах МРИП после процесса доотверждения.

Как видно из рис. 2 с увеличением температуры МРИП размеры пор уменьшаются, что согласуется с «картой структурной морфологии», образуемой в процессе микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией [5].

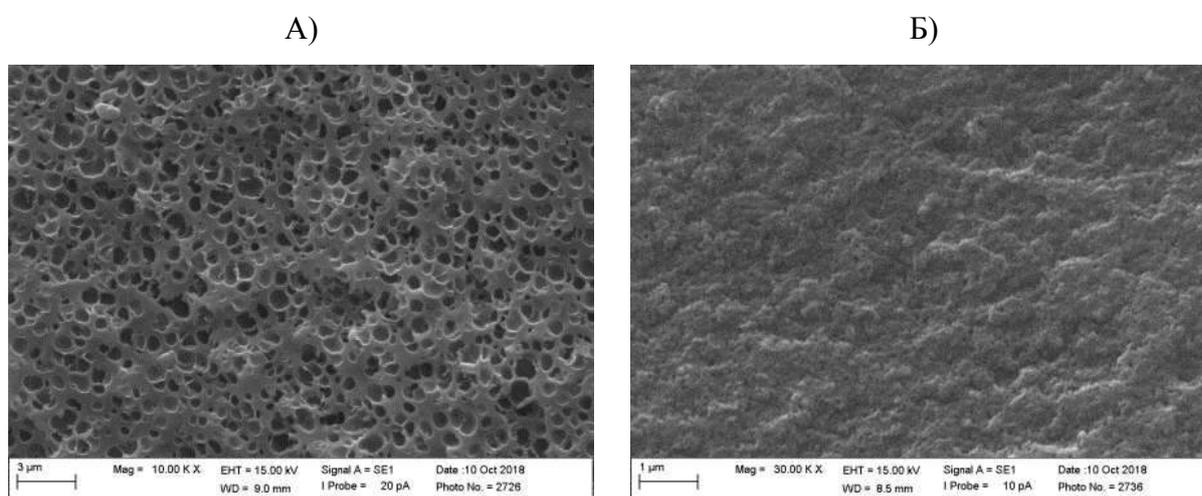


Рис. 2 – Микрофотографии отвержденных образцов на основе ФФС, полученные при различных температурах МРИП: 50°С (А) и 70°С (Б)

Явление микрофазового разделения зависит от многих факторов, таких как термодинамические (изменение энтальпии и энтропии смешения в процессе отверждения), кинетические (изменение характеристик

массопереноса в процессе изменения температуры и степени отверждения) и вязкоэластические (изменение «динамических» свойствах компонентов системы). Повышение температуры МРИП приводит как к ускорению реакции поликонденсации термореактивной составляющей, так и к увеличению коэффициента диффузии порообразователя в системе.

В процессе стадии микрофазового разделения и доотверждения в системе резольная смола – этиленгликоль – п-толуолсульфохлорид, согласно данным анализа выделенного газа, продуктами взаимодействия являются соединения, которые при нагреве выше  $190^{\circ}\text{C}$  выделяются из образца, в том числе, и в виде 1,4-диоксана (рис. 3). Такими продуктами могут быть олигомеры этиленгликоля, образованные вследствие его поликонденсации в присутствии кислоты.

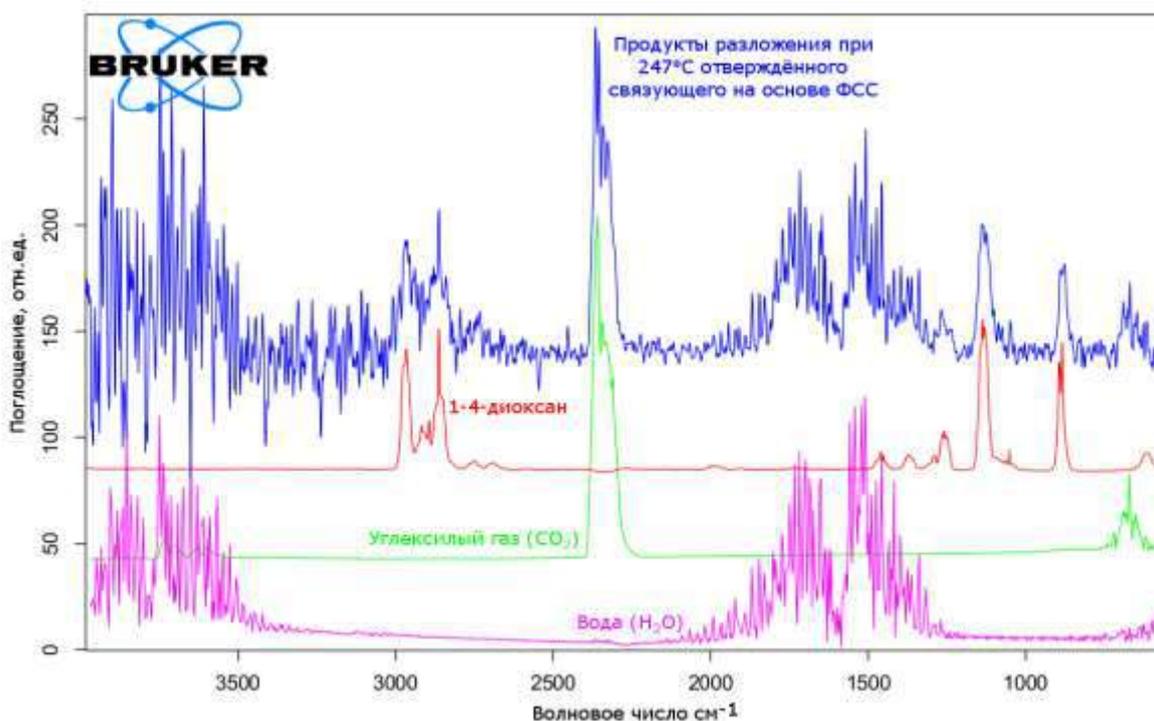


Рис. 3 – ИК-спектр газовой смеси, выделяемой при  $247^{\circ}\text{C}$  при нагреве отвержденного связующего на основе смолы ФЭС

Стоит отметить, что последующий пиролиз при 900°C не приводит к существенному изменению структурной морфологии, сформированной на стадии МРИП, если время стадии МРИП значительно превышает время гелеобразования в системе. Так на рис.4 представлены микрофотографии связующего после доотверждения (А) и после пиролиза (В), на которых фиксируется похожая пористая структура. Действительно, согласно данным дилатометрии и термогравиметрии, после нагревания отвержденного образца до 800°C, его плотность после незначительных флуктуаций становится практически равной его плотности до пиролиза (рис. 4Б).

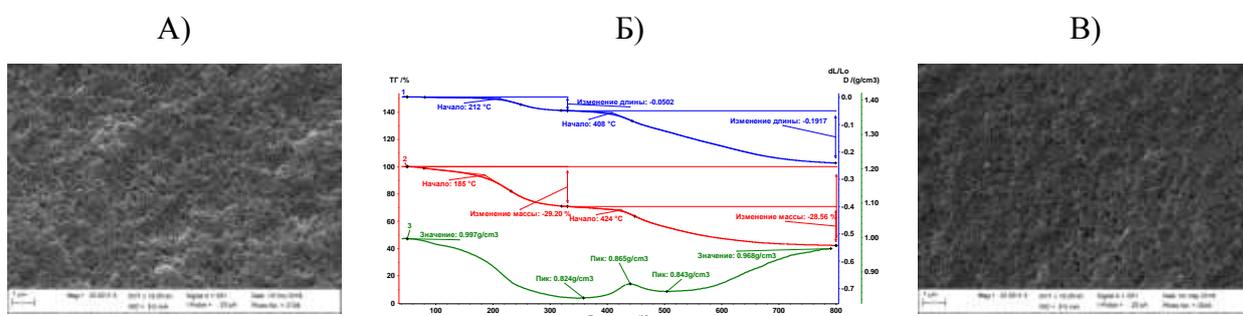


Рис. 4 – Микрофотографии отвержденного (А) и пиролизованного (В) образца на основе ФФС, полученного при температуре МРИП равной 60°C. Кривые линейной усадки (1), потери массы (2) и изменения плотности (3) отвержденного образца в процессе нагревания в инертной атмосфере (Б)

Как было отмечено ранее, скорость поликонденсации термореактивной составляющей связующего можно повысить не только увеличением температуры, но и увеличением химической реакционной способности самого связующего. Так, используя связующее с пониженной реакционной способностью, например, на основе БФС, при одной и той же температуре МРИП можно получить структуру с бóльшим размером пор (Рис. 5А), а используя более реакционноспособное связующее, например, на основе смолы мКФС – с меньшим размером пор (Рис. 5Б).

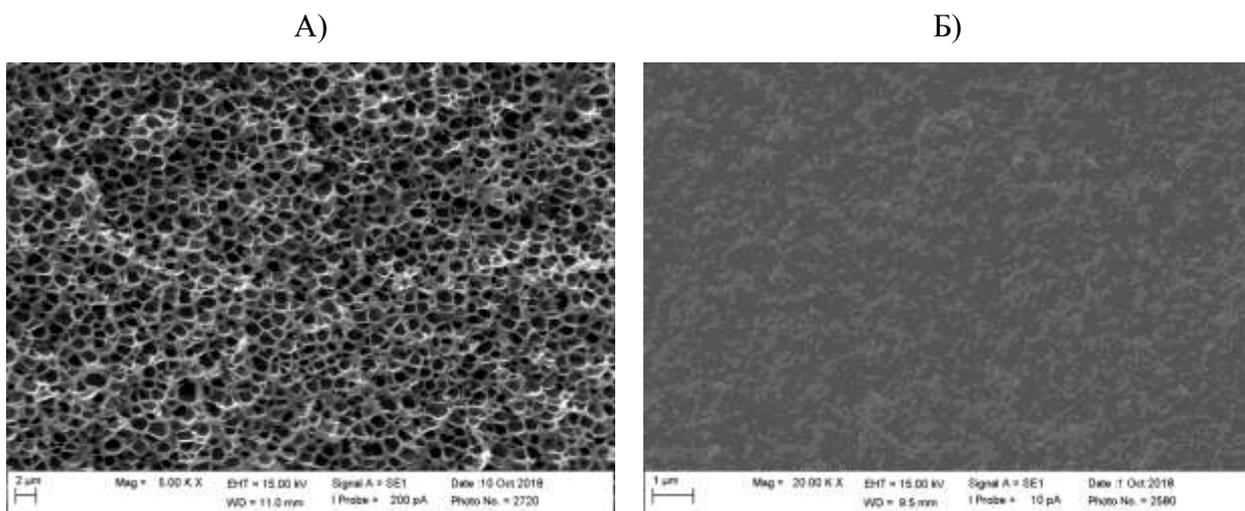


Рис. 5 – Микрофотографии пиролизованных образцов с температурой МРИП равной 60°C на основе различных смол: БФС (А) и мКФС (Б)

Стоит отметить, что увеличение температуры МРИП приводит к уменьшению размеров макропор, тогда как согласно данным термoporометрии [6], образцы, полученные при повышенных температурах МРИП, характеризуются повышенным суммарным содержанием микропор (рис.6а).

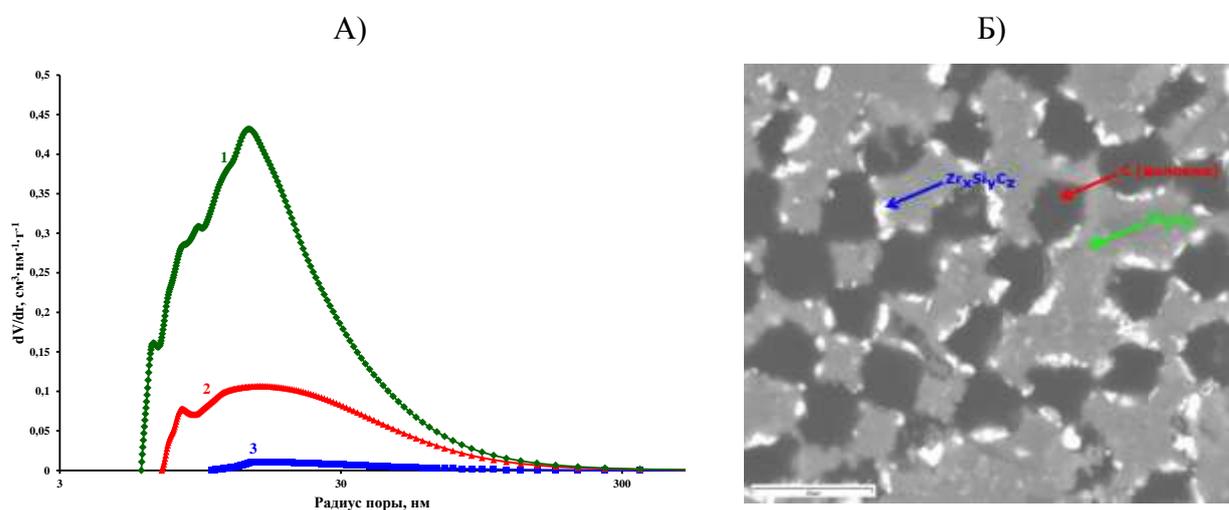


Рис.6 – Дифференциальная функция распределения объема пор по размерам (А) пиролизованных образцов на основе ФФС со стадией МРИП при различных температурах: 1 – 70°C, 2 – 60°C, 3 – 50°C и микрофотография образца на основе ФФС после реактивной инфильтрации расплавом  $ZrSi_3$  (Б)

Для получения керамоматричных материалов методами реактивной инфильтрации расплавом, первоначально формовались углепластики на

основе исследуемых связующих и модифицированных углеродных волокон (см. далее). Полученные углепластики обрабатывали в атмосфере аргона при 1000°C с получением углерод-углеродных композитов. Нанос связующего на различных стадиях получения УУКМ при температуре МРИП равной 60°C и пористость конечного углерод-углеродного композита представлены в таблице 3.

Таблица 3

Нанос связующего на стадиях получения УУКМ

Маркировка связующего	Исходный нанос связующего, мас.%	Нанос связующего после отверждения, мас.%	Нанос связующего после пиролиза, мас.%	Плотность УУКМ, г/см <sup>3</sup>	Расчетная пористость, %
ФФС	52,1	36,9	21,4	1,03	39
БФС	54,9	36,3	19,2	1,01	40

На рис.6Б показаны результаты обработки УУКМ на основе связующего ФФС с температурой МРИП равной 60°C карбидообразующим расплавом. Как видно из рис. 5Б, получаемая пористая структура с высоким содержанием как макро- так и микропор позволяет провести процессы реактивной инфильтрации карбидообразующим расплавом ( $ZrSi_9$ ) с достаточно равномерным распределением карбидов ( $Zr_aC_b$  и  $Si_xC_y$ ). При этом для того, чтобы защитить армирующие углеродные волокна в углепластике от химического взаимодействия с карбидообразующим расплавом, волокна должны быть покрыты, так называемым, интерфазным покрытием [8]. В данной работе углеродные волокна покрывались интерфазным покрытием методом пропитки керамообразующими полимерами с последующим отверждением и пиролизом. Подобранные условия нанесения, отверждения и пиролиза [9, 10] композиций на основе поликарбосилана, олиговинилсилазана и Роливсана позволили получить равномерное интерфазное покрытие нанометровой толщины (Рис.7А). Получаемое покрытие увеличивает химическую устойчивость углеродного волокна, при этом равномерность нанесения доказывают полые структуры из оксида

кремния (Рис.7Б), образуемые после сжигания на воздухе волокна с интерфазным покрытием.

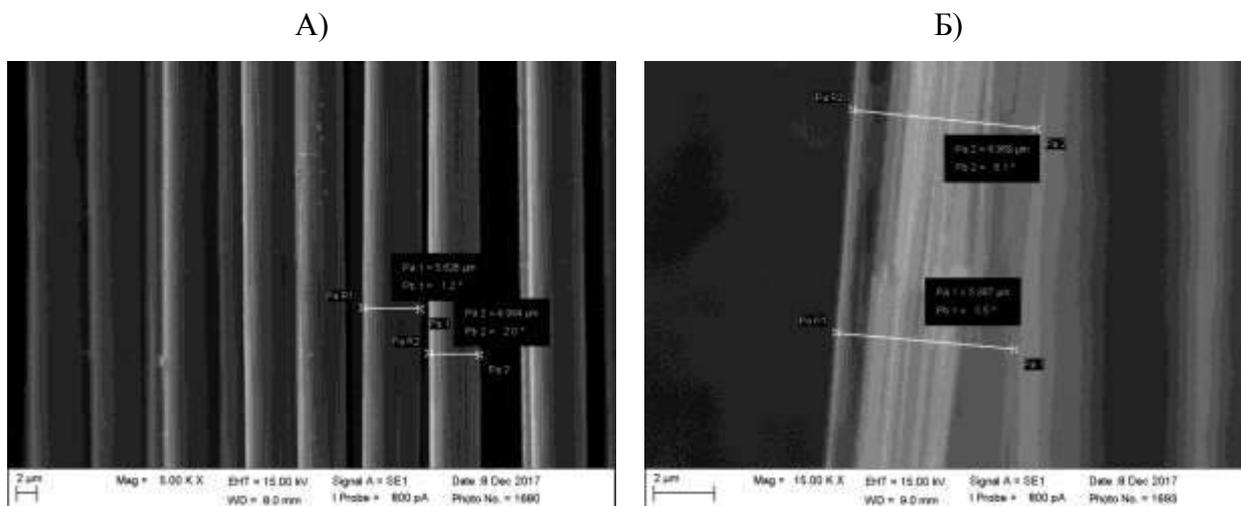


Рис.7 – Филаменты углеродного волокна с нанесенным интерфазным покрытием на основе поликарбосилана, олиговинилсилазана и Роливсана (А) и продукты сгорания данного углеродного волокна с нанесенным интерфазным покрытием (Б)

## Выводы

Рассмотрено использование полимерных композиционных материалов на основе фенол/крезол/бисфенолформальдегидных смол и армирующего наполнителя из углеродного волокна как прекурсоров для получения легковесных углерод-углеродных и керамоматричных композиционных материалов. Изучены условия получения углеродной матрицы с различной структурной морфологией в результате последовательных процессов микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией (МРИП), доотверждения и пиролиза. Показано, что основными факторами, влияющими на формирования структурной морфологии конечной углеродной матрицы, являются условия проведения стадии МРИП. Частичная замена фенола крезолами и бисфенолом в исходной термореактивной фенолформальдегидной композиции, а также варьирование температуры стадии микрофазового разделения позволяет получать углеродную матрицу с различным содержанием макро- и микропор и, как следствие, различными транспортными свойствами. Для защиты

армирующего углеродного волокна от карбидообразующего состава в процессе реактивной инфильтрации расплавом рассмотрено получение интерфазного покрытия на основе керамообразующих полимеров.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-01163.*

#### Литература

1. Wuchina E., Opila E., Opeka M., Fahrenholtz W., Talmy I. UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications // *Electrochem.Soc.Interf.* 2007. V.16. №4. P.30–36.
2. Devi G.V., Rao K.R. Carbon-Carbon Composites -An Overview // *Defence Science Journal.* 1993. V.43. №4. P. 369–383.
3. Davies I.J., Rawlings R.D. Mechanical properties of porous carbon-carbon composite // *Proceedings of the 5th Japan international SAMPE symposium.* 1997. Tokyo. P. 1585–1590.
4. Хасков М.А., Шестаков А.М., Синяков С.Д., Сорокин О.Ю., Гуляев А.И., Зеленина И.В. Термокинетические исследования формирования углеродной матрицы - прекурсора для реактивной инфильтрации расплавом // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т.61. Вып.11. P. 31–37.
5. Manzione L.T., Gillham J.K., McPherson C.A. Rubber-modified epoxies. I. Transitions and morphology *J Appl. Polym. Sci.*, 26, 1981. P.889–905.
6. Charmas B., Skubiszewska-Zięba J. Application of differential scanning calorimetry to study porous structure of hydrothermally modified silicas // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, v.129, P. 23–32
7. Yamamoto T., Mukai S.R., Nitta K., Tamon H., Endo A., Ohmori T., Nakaiwa M. Evaluation of porous structure of resorcinol-formaldehyde hydrogels by thermoporometry // *Thermochimica Acta.* 2005. V.439. P. 74–79.

8. Хасков М.А., Зеленина И.В., Сорокин О.Ю., Гуляев А.И. Керамическое интерфейсное покрытие на углеродных волокнах на основе поликарбосилана и олиговинилсилазана //Физика и химия стекла. 2018. Том 44. №6.

9. Хасков М.А., Давыдова Е.А., Валуева М.И., Шестаков А.М. Термокинетические исследования керамообразующей композиции на основе поликарбосилана и олиговинилсилазана //Неорганические материалы. 2018. V.54. №11. P. 1229–1234.

10. Хасков М.А., Шестаков А.М., Синяков С.Д., Сорокин О.Ю. Термокинетические исследования в системе поликарбосилан-олигосилазан-роливсан // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. Вып. 6. P. 890–898.

УДК 678.74

### **3D-печать изделий из композиционных материалов на основе высокотемпературных термопластичных матриц**

Хаширова С.Ю.<sup>1</sup>, д.х.н.; Жанситов А.А.<sup>1</sup>, к.х.н.;  
Хаширов А.А.<sup>1</sup>; Слонов А.Л.<sup>1</sup>, к.т.н.; Мусов И.В.<sup>1</sup>, к.т.н.

[new\\_kompozit@mail.ru](mailto:new_kompozit@mail.ru); [azamat-z@mail.ru](mailto:azamat-z@mail.ru); [khashaz@yandex.ru](mailto:khashaz@yandex.ru);  
[azamatslonov@yandex.ru](mailto:azamatslonov@yandex.ru); [ismel@mail.ru](mailto:ismel@mail.ru)

<sup>1</sup>*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»*

#### ***Аннотация:***

Разработаны отечественные высокотемпературные термопласты – полифениленсульфон, полиэфирэфиркетон и композиционные материалы на их основе для 3D-печати методами послойного нанесения расплавленной полимерной нити и селективного лазерного спекания. Исследована зависимость физико-механических свойств 3D-изделий от параметров печати. Разработанные полимерные материалы сочетают оптимальные свойства для применения в 3D-печати и позволяют получать напечатанные изделия, не уступающие по свойствам литьевым. Показано, что использование полиэфирэфиркетона для 3D-печати методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити затруднено в связи с его кристаллической структурой. Установлено, что введение в структуру полиэфирэфиркетона фрагментов 4,4'-дигидроксидифенила позволяет снизить степень кристалличности полиэфирэфиркетона с сохранением его термических и физико-механических свойств и приводит к значительному повышению качества 3D-печати методом послойного нанесения расплавленной полимерной нити. В результате оптимизации методики получения полиэфирэфиркетона разработаны порошки с сочетанием свойств, требуемых для 3D-печати методом селективного лазерного спекания. Определены оптимальные режимы 3D-печати полиэфирэфиркетониров на первом в Российской Федерации демонстрационном образце установки для лазерного спекания суперконструкционных полимеров. Из разработанных композитных материалов на основе полифениленсульфона успешно изготовлены экспериментальные образцы воздухопроводов со сложной геометрией габаритами 400×77×170 мм и толщиной стенки от 0,8 до 1,2 мм, которые прошли предварительные испытания в ПАО «Корпорация «Иркут».

#### ***Ключевые слова:***

композитный полифениленсульфон, полиэфирэфиркетон, тальк, углеволокно, 3D-печать.

Создание конкурентных образцов современной техники напрямую связано с появлением новых эффективных композиционных материалов и технологий.

На мировом рынке с приростом на 30–40% в год развиваются аддитивные технологии, неотъемлемой частью которых являются полимерные материалы для 3D-печати. Высокотехнологичное формование функциональных изделий с использованием 3D-технологий предъявляет к полимерным материалам высокие требования по потребительским характеристикам и технологичности.

В этом плане высокотемпературные термопласты являются самыми перспективными материалами. При этом ассортимент суперконструкционных полимеров для 3D-печати ограничен тремя зарубежными марками, применение которых в аддитивных технологиях возможно только на промышленных принтерах фирм Stratasys и EOS, работающих с использованием закрытых программных кодов. В Российской Федерации суперконструкционные полимеры для 3D-печати не производятся.

В настоящей работе рассматриваются результаты разработки и применения в технологиях 3D-печати отечественных суперконструкционных полимеров – полиэфиркетонов, полиэфирсульфонов и композитов на их основе, разработанных в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ.

Для исследования в качестве материалов для 3D-печати методами послойного нанесения расплавленной полимерной нити (ПНРПН, FDM) и селективного лазерного спекания (SLS) использованы композитные полифениленсульфоны и полиэфирэфиркетон, разработанные в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ.

Полифениленсульфон и полиэфирэфиркетон синтезированы по методикам, приведенным в работах [1–3]. В качестве наполнителей

использованы тальк марки Luzenac A7C со средним размером частиц 2 мкм и молотое углеродное волокно фирмы R&G со средней длиной волокон 0,25–0,35 мм.

Композиты и нити для 3D-печати диаметром 1,75 мм получали смешением в расплаве на двухшнековом микроэкструдере TwinTech (Великобритания).

Образцы для испытаний на физико-механические свойства готовили методом 3D-печати на принтере Fortus 400 mc Stratasys (США) при температуре 416°C и литьем на термопластавтомате SZS-20 (Китай) с давлением на расплав до 120 МПа при температуре материального цилиндра 400°C и температуре формы 180°C. Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-80. Испытания проводились на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine СТ-TCS 2000, производство Тайвань, при температуре 23°C и скорости деформации  $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

Ударные испытания выполнены по методу Изода согласно ГОСТ 19109-84 на образцах с размерами 80×10×4 мм. Образцы имели острый V-образный надрез с углом 45° и длиной 1,5 мм. Испытания выполнены на приборе Gotech Testing Machine, модель GT-7045-MD, производство Тайвань.

Физико-механические свойства образцов, полученных методом 3D-печати, формируются под влиянием следующих параметров печати: ориентация изделия в пространстве или направление печати, угол ориентации укладки нитей (растров), воздушный зазор между контурами и растрами (К/Р), воздушный зазор между растрами (Р/Р), ширина растров.

Для выявления параметров печати на физико-механические свойства 3D-изделий из модельного материала PPSU (Stratasys) при варьировании укладки нитей напечатаны и испытаны образцы различной геометрии (таблица 1).

Как видно из таблицы 1, наилучшие физико-механические характеристики PPSU, близкие к свойствам литевых образцов, достигаются при печати в условиях продольной ориентации нитей с минимальной шириной и отрицательных воздушных зазорах между ними. Однако при выборе оптимального режима 3D-печати необходимо учитывать геометрию конкретного печатаемого изделия и направление механических нагрузок, которые оно будет испытывать.

Таблица 1

Влияние параметров печати на физико-механические свойства напечатанных образцов PPSU

Состав, параметры печати		СВОЙСТВА						
		A <sub>p</sub> , кДж/м <sup>2</sup>		E <sub>изг.</sub> , МПа	E <sub>раст.</sub> , МПа	σ <sub>p</sub> , МПа	σ <sub>тек.</sub> , МПа	ε <sub>p</sub> , %
		б/н	с/н					
PPSU-литевой		не разр.	20	2420	1620	60	76	30
PPSU 3D-печать	P/P=0 (45/45°)	25	17	1875	1395	35	-	5
	P/P=-0,025 (+45/-45°)	60,5	7,4	2190	1605	42	-	6
	P/P=-0,054 (+45/-45°)	55,5	10,5	2470	1830	49	-	6
	P/P=0 (по 15°)	20	4,2	1800	1440	30	-	5
	P/P=-0,025 (по 15°)	21	8,5	2050	1590	38	-	6
	P/P=-0,054 (по 15°)	23	9,9	2460	1820	46	-	6
	P/P=0 (0°)	86	80	2280	1585	48	-	5
	P/P=-0,025 (0°)	не разр.	10,5	2410	1725	64,5	-	4
	P/P=-0,054 (0°)	не разр.	12	2415	1780	50	-	6

Совокупность экспериментальных данных, полученных к настоящему времени в мире, показывает, что методом 3D-печати не получено ни одного полимерного изделия с характеристиками, сопоставимыми с изделиями, полученными методом литья. Свойства 3D-изделий, полученных из полимерных материалов, значительно уступают литевым изделиям.

В результате исследования влияния технологических режимов 3D-печати

(метод FDM) на физико-механические свойства полифениленсульфона, оптимизации технологии печати и структуры материала за счет усовершенствования условий его синтеза удалось уменьшить образование пор при печати, повысить межслойное склеивание и получить 3D-изделия, не уступающие по свойствам литьевым.

Свойства разработанных в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ полифениленсульфона и композитов на его основе приведены в таблице 2.

Таблица 2

Свойства полифениленсульфона и композитных материалов на его основе (образцы для испытаний на механические свойства получены 3D-печатью методом FDM)

Наименование показателя		ПФСн	ПСФн-Т	ПСФн-УВ
Ударная вязкость по Изоду, кДж/м <sup>2</sup>	б/н	н/р	н/р	22,5
	с/н	25,4	28,2	5,5
Модуль упругости при изгибе, ГПа		2,55	4,1	8,2
Модуль упругости при растяжении, ГПа		2,10	3,15	4,4
Прочность при разрыве, МПа		79	70	60
Относительная деформация разрушения при растяжении, %		8,0	5,0	2,5
Теплостойкость по Вика, °С		225	230	236
ПТР, г/(10мин.) при 350 °С		25	33	22
Температура потери 2% массы, °С		484	485	491
Температура стеклования, °С		220	217	220

Сравнение свойств напечатанных и литьевых образцов (таблица 3) показывает, что напечатанные образцы находятся на уровне и даже превосходят по свойствам литьевые. Разработан также материал поддержки для 3D-печати изделий сложной конфигурации из полифениленсульфонов, легко отделяемый от модельного материала.

Сравнение физико-механических свойств литевых и напечатанных образцов на основе полифениленсульфона

Наименование показателя		ПФСн		ПФСн-Т1		ПФСн-Т2	
		литье	3D-печать	литье	3D-печать	литье	3D-печать
Ударная вязкость по Изоду, кДж/м <sup>2</sup>	без надреза	н/р	н/р	155	н/р	н/р	н/р
	с надрезом	20	25,4	8,8	-	12,5	28,2
Модуль упругости при изгибе, ГПа		2,50	2,55	3,45	3,55	3,3	4,1
Модуль упругости при растяжении, ГПа		2,20	2,10	3,2	2,76	3,07	3,15
Предел текучести, МПа		87,5	-	91,0	-	89	-
Прочность при разрыве, МПа		70	79	75	70	70	70
Относительная деформация разрушения при растяжении, %		16	8,0	14	5,0	13	5,0

Разработанные композитные полифениленсульфоны прошли апробацию для изготовления изделий со сложной геометрией на основе цифровых моделей: элементов черепной коробки человека, деталей робототехнических устройств, беспилотных летательных аппаратов, ракетно-космической техники, нефтедобывающих насосов. Так, успешно изготовлено 8 экспериментальных образцов воздуховодов со сложной геометрией, габаритами 400×77×170 мм и толщиной стенки от 0,8 до 1,2 мм, которые прошли предварительные испытания в ПАО «Корпорация «Иркут».

В отличие от аморфного полифениленсульфона, 3D-печать методом FDM с использованием кристаллического полимера – полиэфирэфиркетона – имеет более сложный характер.

В процессе печати методом FDM образцов для испытаний из синтезированного ПЭЭК наблюдалась сильная усадка и коробление образцов, что делало качественную печать невозможной. Данный факт связан с интенсивной кристаллизацией при остывании расплава, приводящей к

значительной деформации 3D-изделия. Проблемы, возникшие при 3D-печати ПЭЭК, решали путем предварительной укладки рыхлой подложки из ПЭЭК для обеспечения высокой адгезии образца к рабочему столу принтера с последующей печатью стандартных образцов для испытаний.

В таблице 4 представлено сравнение физико-механических свойств литьевых и напечатанных методом FDM образцов из ПЭЭК. Как видно из таблицы 4, по упруго-прочностным свойствам напечатанные образцы из ПЭЭК не уступают литьевым. Однако напечатанные образцы характеризуются хрупким характером разрушения при растяжении и низкой относительной деформацией разрушения.

Таблица 4

Физико-механические свойства образцов ПЭЭК, полученных методом FDM и литьем под давлением

Состав	$E_{изг}$ , МПа	$E_{раст}$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\sigma_T$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
ПЭЭК литье	3740	2970	104,6	96,2	86,0
ПЭЭК печать	3900	3100	43	-	1,6

С целью снижения степени кристалличности с сохранением термических и физико-механических свойств ПЭЭК были синтезированы сополиэфиркетоны (СПЭК) с фрагментами 4,4'-дигидроксидифенила (ДГДФ). Методом ДСК установлено, что с увеличением концентрации 4,4'-дигидроксидифенила в сополимерах наблюдается закономерное повышение температуры стеклования и снижение степени кристалличности (таблица 5).

Таблица 5

Термические свойства сополиэфиркетонов

Образец	$T_{пл.}$ , °C	$\Delta H_{пл.}$ , Дж/г	$T_{кр.}$ , °C	$\chi_{кр.}$ , %	$T_c$ , °C	$T_{2\%}$ , °C	$T_{5\%}$ , °C	$T_{10\%}$ , °C
ПЭЭК	342,5	60,14	312,2	46,2	138,9	516	534	546
СПЭК-25	325,4	50,84	254,0	39,1	151,1	525	541	549
СПЭК-50	324,0	41,36	248,0	31,8	155,5	516	538	555
СПЭК-75	325,2	38,60	245,5	29,7	161,6	514	533	550

\*Степень кристалличности ПЭЭК и СПЭК вычислялась по формуле:

$\chi_{кр} = \Delta H_{пл} \times 100 / \Delta H_{пл0}$ , где  $\Delta H_{пл}$  - энтальпия плавления,  $\Delta H_{пл0}$  - энтальпия плавления ПЭЭК в абсолютно кристаллическом состоянии (130 Дж/г).

При этом для всех сополимеров температура начала деструкции, соответствующая потере 2% массы, находится выше 500 °С. Испытание напечатанных образцов из синтезированного сополимера показало, что величины модуля упругости при изгибе и растяжении, а также прочность при растяжении имеют высокие значения и близки к свойствам образцов, полученных методом литья под давлением (таблица 6).

Таблица 6

Физико-механические свойства образцов СПЭК, полученных методом FDM и литья под давлением

Состав	$E_{изг}$ , МПа	$E_{раст}$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\sigma_T$ , МПа	$\varepsilon$ , %
СПЭК-50, литье	2850	2700	98,5	97	81
СПЭК-50, печать	3120	2500	67,0	-	4,4

Следует отметить, что 3D-печать из полимерной нити на основе синтезированного СПЭК-50 проходила без проблем, а изделия в виде брусков и лопаток напечатались без дефектов ввиду более низкой скорости кристаллизации в сравнении с гомополимером ПЭК. Таким образом, показано, что снижение степени кристалличности ПЭК путем введения в его структуру ДГДФ приводит к значительному повышению качества 3D-печати методом FDM.

ПЭК является перспективным для использования не только в методе FDM, но и в методе селективного лазерного спекания.

Возможность применения полиэфирэфиркетонов в методе SLS зависит от ряда факторов: условий синтеза и молекулярной массы полимера, размеров и сферичности частиц, интервала между температурой плавления и кристаллизации и т.д.

В целях получения таких полиэфирэфиркетонов проведены комплексные исследования по изучению взаимосвязи закономерностей синтеза полиэфиркетонов с их реологическими, термическими свойствами, молекулярно-массовым распределением, размером и формой частиц

полимерного порошка, интервалом между температурой плавления и кристаллизацией.

Выполненные в данной работе исследования (примеры – рис. 1–4) позволили разработать методику синтеза полиэфирэфиркетонов с требуемыми для применения в методе SLS характеристиками.

В результате предварительных испытаний первого в Российской Федерации демонстрационного образца установки для лазерного спекания полиэфирэфиркетонов с программным обеспечением, разработанного в рамках выполнения проекта Фонда перспективных исследований, определены оптимальные технологические режимы спекания порошков ПЭЭК методом SLS:

- показатель текучести расплава полимера – не менее 4 г/(10 мин);
- форма частиц порошка полимера – близкая к сферической с гладкой поверхностью;
- средний размер частиц – 40–70 мкм (содержание частиц меньше 20 мкм не более 10 %, содержание частиц больше 120 мкм не более 10 %);
- насыпная плотность порошка полимера – не менее 0,25 г/см<sup>3</sup>;
- температура поверхностного слоя – 350–355 °С;
- толщина исходного слоя – 5 мм;
- температура в камере при нанесении первого слоя на рабочий стол – 120°С;
- повышение температуры до 350–355°С после укладки первого слоя;
- мощность лазера – 10 Вт, скорость лазера – 2400 мм/с (рис. 4);
- диапазон термодинамически стабильной области для печати между температурами плавления и кристаллизации полимера – 20–25 °С.

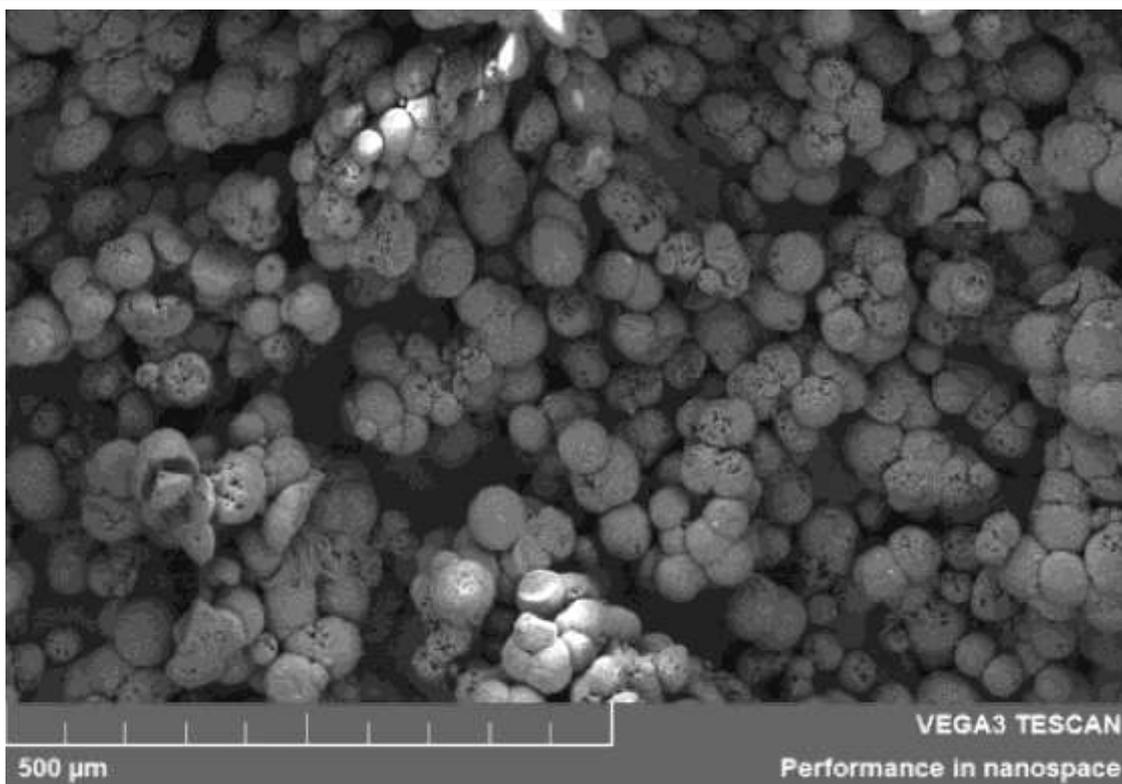


Рис. 1. – Снимок РЭМ порошка ПЭЭК

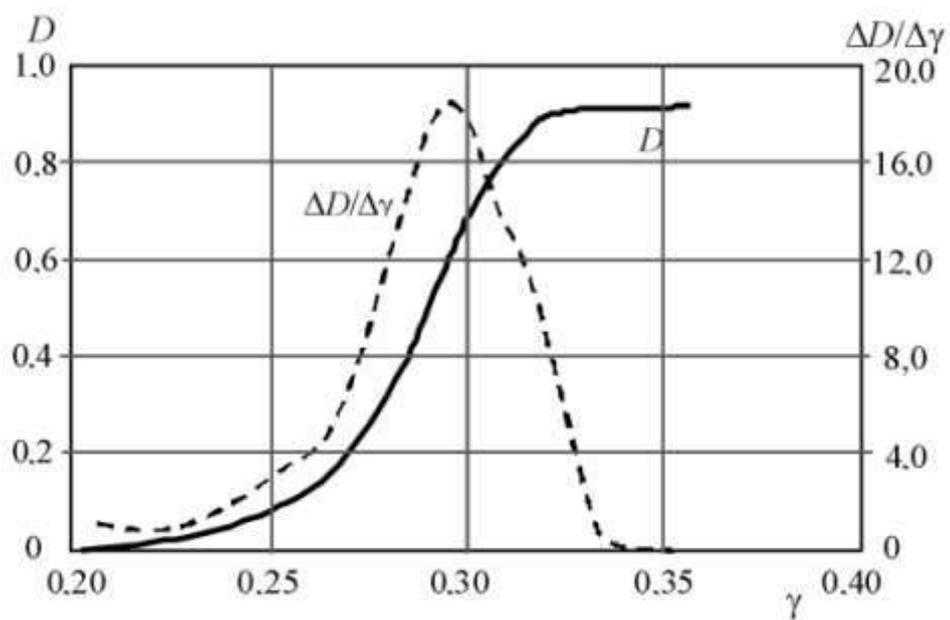


Рис. 2 – ММР образца ПЭЭК

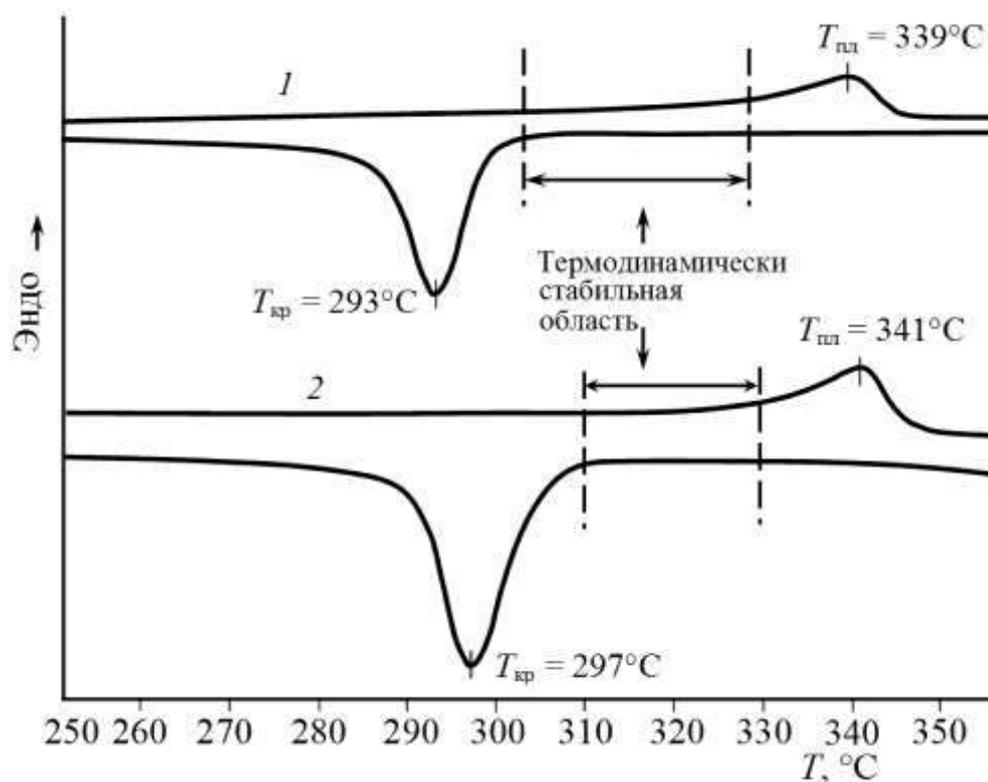


Рис. 3 – ДСК-диаграммы образцов синтезированного ПЭЭК (1) и РЕЭК Victrex (2)

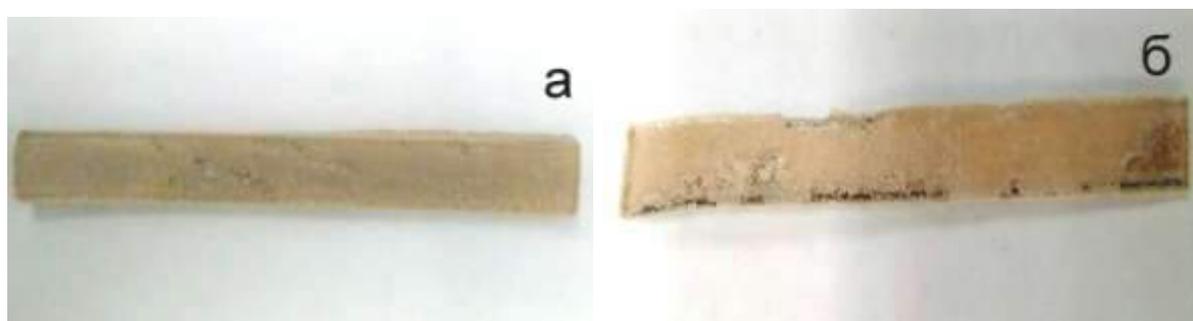


Рис. 4 – Образцы 3D-изделий из ПЭЭК, изготовленные методом SLS при скорости 2400 мм/с и мощности лазера 10 Вт (а), 12 Вт (б)

Полученные результаты открывают перспективы для импортозамещения высокопрочных полимерных материалов для 3D-печати и ускорения внедрения передовых аддитивных технологий в стратегически важные направления российской промышленности – авиационную, космическую, машиностроительную, электротехническую, электронную, медицинскую и т.д.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда перспективных исследований, Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках соглашения №14.577.21.0240. Идентификатор проекта RFMEFI57717X0240.*

#### Литература

1. Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А., Курданова Ж.И., Байказиев А.Э., Гучинов В.А., Хаширова С.Ю. Исследование влияния молекулярной массы на физико-химические свойства полифениленсульфонов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2016. Т.6. №3. С. 64–66.
2. A.S. Shabaev, A.A. Zhansitov, Zh.I. Kurdanova, S.Yu. Khashirova, A.K. Mikitaev New Method of Investigation of Polysulfone Thermal Destruction // Polymer Science. Series B. 2017. Vol. 59. No. 2. P. 216–224.
3. Zhansitov A.A., Slonov A.L., Shetov R.A., Baikaziev A.E., Shakhmurzova K.T., Kurdanova Zh.I., Khashirova S.Yu. Synthesis and properties of polyetheretherketones for 3d printing // Fiber chemistry. 2018. V. 49. № 6. P. 414–419.

УДК 678.747.2

## **Перспективные термопластичные композиционные материалы**

Кирин Б.С.<sup>1</sup> к.т.н.; Петрова Г.Н.,<sup>1</sup> к.т.н.; Сорокин А.Е.,<sup>1</sup> к.т.н.; Ларионов С.А.,<sup>1</sup>  
Мальшенков С.В.,<sup>1</sup> Лонский С.Л.,<sup>1</sup> Куршев Е.В.<sup>1</sup>

[petrovagn@viam.ru](mailto:petrovagn@viam.ru)

<sup>1</sup> *Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### ***Аннотация:***

В докладе рассмотрены перспективные разработки ФГУП «ВИАМ» в области термопластичных композиционных материалов для авиастроения. Предложены материаловедческие решения для конструкций внешнего и внутреннего контуров самолетов, вертолетов и беспилотных летательных аппаратов: деталей и агрегатов носовой части крыла, декоративных конструкций, систем кондиционирования воздуха, наномодифицированных полимерных композиционных материалов и др.

Применение разработанных материалов в современных и перспективных летательных аппаратах взамен ранее используемых позволит снизить массу воздушных судов, а также повысить их надежность и комфортабельность.

### ***Ключевые слова:***

термопластичный композиционный материал, термопластичный слоистый пластик

Разработка современных и перспективных летательных аппаратов требует применения легких и прочных материалов, в том числе обладающих различными функциональными свойствами. Применение новых полимерных композиционных материалов (ПКМ) позволяет уменьшить массу и повысить надежность летательных аппаратов, а также комфортабельность пассажирских перевозок.

ФГУП «ВИАМ» является одной из ведущих организаций в Российской Федерации, осуществляющих научно-технические разработки в области создания ПКМ. Полимерные композиционные материалы находят применение при изготовлении внешнего и внутреннего контуров летательных аппаратов, в системах кондиционирования воздуха, декоративных панелях, кронштейнах, кабель-каналах, коробах, носовой и хвостовой частях крыльев, а также элементах хвостовых оперений воздушных судов.

ПКМ конструкционного и функционального назначения широко распространены во всех отраслях народного хозяйства. Так, например, в современных воздушных судах их доля достигла высокого значения: Boeing 787 – 50 %, Airbus A350 – 52 %, MC-21 – более 40 %.

Переход от традиционных технологических и материаловедческих решений (металлических материалов и конструкций) к ПКМ позволяет снизить массу, а также повысить прочность и надежность деталей и агрегатов летательных аппаратов [1 – 8].

В рамках Федеральных целевых программ разработаны углепластики на термопластичной матрице - пожаробезопасный термопластичный углепластик марки ВКУ-43 на основе полифениленсульфида и листовой композиционный термопластичный материал марки ВКУ-44 на основе полиарилсульфона, предназначенные для применения в авиакосмической технике,

В настоящее время ведутся работы над углепластиковыми на основе полиэфирэфиркетона.

Использование при разработке и изготовлении ПКМ термопластичных матриц взамен термореактивных связующих обеспечивает ряд преимуществ: стабильность молекулярно-массовых характеристик и химической структуры связующего, неограниченный срок хранения полуфабриката, повышенная стойкость к ударным воздействиям, возможность вторичной переработки, взрывобезопасность и нетоксичность технологических процессов изготовления, ремонта и переработки [3, 7- 11].

Технология изготовления углепластика марки ВКУ-43 позволяет получать материал и изделия на его основе, работоспособные в широком диапазоне температур (от -60 до 160 °С) с комплексом высоких физических и прочностных характеристик - прочность при 20 °С при изгибе 1320 МПа, при сдвиге 52 МПа, при сжатии 990 МПа, при растяжении 1420 МПа и плотностью 1550 кг/м<sup>3</sup>, низким водопоглощением 0,04% за 24 ч. Категория горючести в соответствии с АП-25 приложение F, часть I - самозатухающий [12-13].

Термопластичный углепластик ВКУ-43 по основным характеристикам сопоставим с зарубежным аналогом – углепластиком на основе углеволокна AS4 фирмы Hercules и полифениленсульфидного связующего фирмы Ticona, а также превосходит отечественный углепластик марки КТМУ-1 по прочности при изгибе, растяжении, сжатии, водопоглощению и т.д. Материал прошел квалификационные испытания и по их результатам рекомендован для опробования в конструкциях малонагруженных и неответственных деталей, а также элементов летательных аппаратов. Сравнительные характеристики описанных материалов приведены в таблице 1.

Свойства углепластика ВКУ-43 в сравнении с аналогами

Наименование свойств	Укладка	ВКУ-43	КТМУ-1	Углепластик на основе AS4 и PPS Ticona
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	-	1550	1450-1480	1580
Предел прочности при изгибе при 20 °С, МПа	Однонаправленная	1380	-	1250
Предел прочности при сжатии при 20 °С, МПа		990	850	-
Предел прочности при растяжении при 20 °С, МПа		1420	1000	-
Предел прочности при растяжении при 160 °С, МПа		1230 (87 % от исходной)	850-950 (85-95 % от исходной)	-
Предел прочности при сдвиге при 20 °С, МПа		55	60	21,7
Водопоглощение за 24 часа при 20 °С, %	-	0,04	0,09	0,1
Горючесть	-	Самозатухающий		-

Для листового композиционного термопластичного материала марки ВКУ-44 использовали только отечественные компоненты. В качестве армирующего наполнителя использована углеродная однонаправленная лента ЭЛУР 0.08ПА. Связующим служит термостойкий термопластичный материал – полиарилсульфоновая пленка марки ПСФ Т-2 с температурой стеклования  $T_{ст.} = 210-215$  °С [7 – 10, 14-15].

Листовой композиционный термопластичный материал марки ВКУ-44 превосходит российский аналог КТМУ-1 – по плотности, прочности при растяжении, а зарубежный аналог - полимерный КТМ на основе угленаполнителя AS-4 и полисульфона марки Udel P-1700 – по прочности при растяжении, линейной усадке. Сравнительные характеристики материалов приведены в таблице 2.

Свойства композиционного термопластичного материала ВКУ-44 в сравнении с аналогами

Показатели свойств	ВКУ-44	КТМУ-1	КТМ на основе AS-4 и Udel P-1700
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1370	1450-1480	1320-1450
Прочность при растяжении ( $\sigma_b$ ) (исходная) при 20 °С, МПа	1114	1000	1200
Прочность при растяжении при 150 °С, МПа	1064 (95% от исходной)	850-950 (85-95% от исходной)	-
Прочность при изгибе ( $\sigma_{и}$ ) при 20°С, МПа	1095	-	1300
Линейная усадка при прессовании, %	0,28	-	2-3

Методами склеивания и сварки с последующей сборкой из листового композиционного термопластичного материала марки ВКУ-44 могут быть изготовлены элементы системы кондиционирования воздуха (СКВ, рис. 1).

Листовые углепластики марок ВКУ-43 и ВКУ-44 должны значительно увеличить номенклатуру изделий, изготавливаемых из ПКМ. Их применение позволит снизить массу агрегатов и деталей до 2 раз по сравнению с изделиями из алюминиевых сплавов, снизить нагрузку на экологическую систему за счет использования безрастворных технологий при изготовлении КТМ.



а)



б)

Рис 1 – Изделия, изготовленные из ВКУ-44 методами:

а - сварки; б - склеивания.

В настоящее время во ФГУП «ВИАМ» проводятся исследования, направленные на создание ПКМ на основе полиэфирэфиркетонов и углеродного равнопрочного наполнителя. Для получения ПКМ используются полиэфирэфиркетоны производства Англии и Китая марок Victrex 90P, Zyreex 330UPF и углеродная ткань марки УТ-1000-200 производства компании «Алабуга-волокно».

Были получены образцы углепластиков из препрегов методом прессования в форме при температурах до 400 °С и давлении до 2,5 МПа. Массовая доля связующего составила 40-45%.

Препреги получали путем нанесения порошков полиэфирэфиркетонов на углеткань методом электростатического напыления в специальной камере и дальнейшим оплавлением на линии непрерывного формования ЛНРЗ-700.

Результаты исследования деформационно-прочностных характеристик углепластиков приведены в табл. 3.

Углепластики, полученные на основе английского и китайского связующего, обладают сходными физико-механическими характеристиками. Так, их прочность при сжатии находится на одном уровне, прочность при изгибе различается на 5%, по прочности при межслоевом сдвиге английский материал превосходит китайский более чем на 30%.

Таблица 3  
Деформационно-прочностные характеристики углепластиков на основе полиэфирэфиркетонов

Марка РЕЕК	Прочность при изгибе, МПа	Прочность при сжатии, МПа	Прочность при межслоевом сдвиге, МПа
Zyreex 330UPF (Китай)	930	620	35
Victrex 90P (Англия)	970	620	55

При этом деформационно-прочностные и технологические свойства полимерных матриц существенно различаются. Текучесть образца производства Китая более чем в 2 раза ниже, чем текучесть Victrex 90 P, аналогично этому прочностные характеристики китайской марки практически вдвое ниже. Полученные значения температуры плавления практически идентичны, при этом температура деструкции марки Zyreek 330UPF выше на 7 °С. Результаты исследования свойств термопластичных матриц приведены в табл. 4.

Таблица 4

Свойства марок полиэфирэфиркетонов, использованных в качестве связующего для углепластиков.

Марка	ПТР $360^{\circ}\text{C}$ 5 кг, г/10 мин	$T_{\text{крист}}, ^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^{\circ}\text{C}$ (ДСК)	$T_{\text{д}}, ^{\circ}\text{C}$ (ТГА)	Прочность при разрыве, МПа	Удлинение при разрыве, %
Zyreek 330UPF	44,9	278,9	342,4	589,7	56,5	5,45
Victrex 90 P	120,2	303,3	342,5	582,6	105	20

Наличие дефектов структуры полученных углепластиков оценивали по значению объемных долей микропористости. Определение объемных долей микропористости проводили на металлографическом комплексе фирмы «Leica» при увеличении  $\times 200$  в соответствии с МИ 1.2.018-2010. Для оценки объемной доли пористости суммарную площадь всех обнаруженных на шлифе пор относили к общей площади шлифа. Согласно полученным данным, образец углепластика на основе Victrex 90 имеет пористость порядка 0,1 %, а образец на основе Zyreek 330UPF – 0,3%, что является хорошим показателем для данных материалов.

## Заключение

1. Разработанные термопластичные материалы, обладая комплексом прочностных и/или функциональных свойств, позволят расширить номенклатуру изготавливаемых изделий, а также решить целый ряд проблем авиастроения.

2. Внедрение в авиационную и ракетную технику разработанных углепластиков марок ВКУ-43 и ВКУ-44, а также перспективных углепластиков на основе полиэфирэфиркетонов уменьшит до 2 раз массу деталей, агрегатов и/или их элементов по сравнению с металлическими изделиями, а также снизит негативное воздействие на экологическую систему за счет использования безрастворных технологий при их изготовлении.

## Литература

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012, № 5. С.7-17.

2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33.

3. Комаров Г.А. Состояние, перспективы и проблемы применения ПКМ в технике // *Полимерные материалы*. 2009. № 2. С. 5-9.

4. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия. 2011. С. 32–33.

5. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Конструкционные материалы на основе армированных термопластов // *Российский химический журнал*. 2010. т. LIV. № 1. С. 30–40.

6. Нефедов Н.И., Кондрашов Э.К., Семенова Л.В., Лебедева Т.А. Эрозионностойкие покрытия для защиты изделий из полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2014. № S3. С. 25-27.
7. Краев И.Д., Шульдешов Е.М., Платонов М.М., Юрков Г.Ю. Обзор композиционных материалов, сочетающих звукозащитные и радиозащитные свойства // Авиационные материалы и технологии. 2016. №4(45). С. 60-67.
8. Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Комарова О.А., Гуняева А.Г. Конструкционные углепластики, модифицированные наночастицами // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 277–286.
9. Э.Я. Бейдер, Г.Н. Петрова, Т.Ф. Изотова, Е.В. Гуреева Композиционные термопластичные материалы и пенополиимиды // Труды ВИАМ. № 11. 2013 г. С. 1
10. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н. Термопластичные связующие для полимерных композиционных материалов // Труды ВИАМ. 2015. №11. С.5
11. Г.С. Головкин. Регулирование механических свойств ПКМ методами целенаправленного формирования межфазной зоны // Полимерные материалы. 2009. № 11.С. 26-28.
12. Сорокин А.Е., Бейдер Э. Я., Перфилова Д.Н. Влияние климатических факторов на свойства углепластика на полифениленсульфидном связующем // Труды ВИАМ. 2015. №1. Тр-01-10.
13. Сорокин А.Е., Бейдер Э. Я., Изотова Т.Ф., Николаев Е.В., Шведкова А.К. Исследование свойств углепластика на полифениленсульфидном связующем после ускоренных и натуральных климатических испытаний // Авиационные материалы и технологии. № 3(42). С. 66-72

14. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы на их основе. Спб.: Профессия, 2006. 33-346 с.

15. Сорокин А.Е., Афоничева О.В., Краснов А.П., Баженова В.Б., Клабукова Л.Ф., Зюзина Г.Ф. Влияние молекулярной массы и методов переработки на свойства полиарилата ДВ // IX СИМПОЗИУМ. Современная химическая физика. Сборник тезисов. Туапсе, 2011. С. 156-157.

**Системные требования:** Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/Vista/7; Adobe Reader; дисковод CD-ROM; 10 Мб; Загл. с экрана.

**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:** 10 Мб.

Тираж 100 экз.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,  
Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»  
ГНЦ РФ)

Изд-во ФГУП «ВИАМ»

admin@viam.ru

МИНИСТЕРСТВО ЦИФРОВОГО РАЗВИТИЯ, СВЯЗИ И МАССОВЫХ  
КОММУНИКАЦИЙ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ  
В СФЕРЕ СВЯЗИ, ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ  
И МАССОВЫХ КОММУНИКАЦИЙ

ФГУП НТЦ "ИНФОРМРЕГИСТР"

**РЕГИСТРАЦИОННОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО**  
обязательного федерального экземпляра  
электронного издания

**№ 56894**

Электронное издание на 1 CD-R  
«Полимерные композиционные материалы  
и производственные технологии нового поколения:  
III Всероссийская научно-техническая конференция,  
29 ноября 2018 г.: материалы конференции: электронное  
издание. Москва, 2018. ISBN 978-5-905217-36-4»  
(© 2018 ФГУП "ВИАМ").

Номер государственной регистрации обязательного экземпляра  
электронного издания – 0321804485.

Производитель: ФГУП "Всероссийский научно-  
исследовательский институт авиационных материалов".



И. о. директора ФГУП НТЦ "Информрегистр"

Т.В. Плескачева

27 декабря 2018 г.