

---

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»

**Всероссийская  
научно-техническая конференция  
«Термопластичные материалы и функциональные  
покрытия»**

Материалы конференции

23 апреля 2019 г.

Электронное издание

**Москва**

**2019**

УДК 678

ББК 24.7

T35

*Редакционная коллегия:*

Б.Ф. Павлюк, к.х.н., начальник НИО «Функциональные материалы и технологии синтеза»; В.В. Железняк, к.т.н., заместитель начальника лаборатории по науке; Е.А. Шеин, к.т.н., главный специалист; М.С. Закржевская, инженер 2-й категории.

**Термопластичные материалы и функциональные покрытия :**  
T35 материалы Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 23 апреля 2019 г.), [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». – М. : ВИАМ, 2019. – 225 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-43-2. – 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:

- Литьевые и экструзионные термопластичные материалы функционального назначения;
- Полимерные композиционные материалы на термопластичной матрице и технологии их получения;
- Перспективный класс полимерных материалов - термоэластопласты;
- Термопластичные материалы для аддитивного производства. SLS и FDM технологии 3D печати;
- Функциональные и оптические покрытия;
- Углеродные и неорганические наноматериалы;
- Полимерные нанокомпозиты функционального назначения.

УДК 678

ББК 24.7

## **Организационный комитет**

(ФГУП «ВИАМ»)

### **Председатель:**

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

### **Заместители председателя:**

Б.Ф. Павлюк – к.х.н., начальник НИО «Функциональные материалы и технологии синтеза».

### **Члены организационного комитета:**

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

А.А. Каныгин – начальник управления;

И.Ю. Ширяева – начальник сектора;

С.Г. Платонов – ведущий специалист;

Е.А. Цилин – инженер 2-й категории.

А.В. Бабин – ведущий инженер.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Развитие современных термопластичных материалов авиационного назначения .....</b>	<b>6</b>
Павлюк Б.Ф.; Сорокин А.Е.; Петрова Г.Н.; Мекалина И.В.; Соловьянчик Л.В.; Сагомонова В.А.	
<b>Современные термопластичные материалы разработки ФГУП «ВИАМ».....</b>	<b>25</b>
Сорокин А.Е.; Сагомонова В.А.; Шульдешов Е.М.; Мекалина И.В.; Кондрашев С.В.; Петрова Г.Н.; Ларионов С.А.	
<b>Термопластичные композиционные материалы. Особенности технологических процессов. Применяемость, возможности и ограничения.....</b>	<b>44</b>
Минькова А.А.; Бояршинов М.В.; Гринев М.А.; Зимнюков И.А.; Попова А.Г.	
<b>Исследование возможности применения новых экологически безопасных антипиренов в составе полимерной теплозащитной шпатлевки.....</b>	<b>55</b>
Венедиктова М.А.; Петрова А.П.; Брык Я.А.; Краснов Л.Л.	
<b>Термопластичные материалы в конструкции гибкого трубопровода системы кондиционирования воздуха летательных аппаратов .....</b>	<b>68</b>
Иванов М.С.; Вешкин Е.А.	
<b>Материалы для аддитивных технологий на основе полиэфирэфиркетонов .....</b>	<b>79</b>
Кирин Б.С.; Ларионов С.А.; Лонский С.Л.; Малышенко С.В.; Петрова Г.Н.; Сорокин А.Е.	
<b>Исследование свойств полимерного композиционного материала с интегрированным вибропоглощающим слоем.....</b>	<b>96</b>
Сагомонова В.А.; Целикин В.В.; Сорокин А.Е.; Гуляев А.И.; Большаков В.А.	

**Современные лакокрасочные материалы для изделий авиационной техники ..... 110**

Железняк В.Г.

**Исследование адгезии льда к наномодифицированным полиуретановым покрытиям..... 118**

Кондрашов С.В.; Соловьянчик Л.В.; Пыхтин А.А.; Ведникова В.С.;  
Бадамшина Э.Р.; Джалмуханова А.С.; Карпов С.В.

**Новые нетоксичные биоцидные добавки для полимерных материалов различного назначения..... 134**

Куренков В.В.; Сивов Н.А.; Герасин В.А.

**Климатическая стойкость авиационных органических стекол..... 146**

Мекалина И.В.; Айзатулина М.К.; Сентюрин Е.Г.; Попов А.А.

**Прозрачные электропроводящие антиотражающие покрытия на основе  $\text{ITO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ..... 160**

Мельников А.А.; Щур П.А.

**Шнековые твердофазные технологии в производстве длинномерных изделий из полимерных материалов ..... 179**

Перельман В.Е.; Губенко Л.А.

**Исследование полуфабриката для ПКМ на основе термопластичного связующего ..... 191**

Бородулин А.С.; Терешков А.Г.

**Новое поколение полуфабрикатов в виде термопластичных лент, армированных непрерывными волокнами, для высокоответственных изделий гражданского назначения ..... 203**

Ушаков А.Е.; Кленин Ю.Г.; Сорина Т.Г.; Хруленко М.А.; Соловьёв А.С.

**Физико-механические характеристики ПКМ на основе термопластичных лент, армированных непрерывными волокнами 215**

Ушаков А.Е.; Кленин Ю.Г.; Сорина Т.Г.; Хруленко М.А.; Соловьёв А.С.

УДК 678.747.2

## **Развитие современных термопластичных материалов авиационного назначения**

Павлюк Б.Ф.<sup>1</sup>, к.х.н.; Сорокин А.Е.<sup>1</sup>, к.т.н.; Петрова Г.Н.<sup>1</sup>, к.т.н.;  
Мекалина И.В.<sup>1</sup>, к.т.н.; Соловьянчик Л.В.<sup>1</sup>; Сагомонова В.А.<sup>1</sup>

admin@viam.ru, petrovagn@viam.ru, sorokinae@viam.ru

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

### ***Аннотация:***

*В докладе рассмотрены разработки ФГУП «ВИАМ» в области многофункциональных термопластичных авиационных материалов и авиационного остекления.*

*Приведены свойства и марки разработанных в институте полимерных материалов авиационного остекления, литьевых и экструзионных термопластов и термоэластопластов, вибропоглощающих материалов, листовых композиционных пластиков на термопластичной матрице, многофункциональных антиобледенительных покрытий, полимерных материалов для 3Д-технологий.*

*Показана перспективность применения перечисленных материалов и покрытий в авиационной промышленности и в гражданских секторах экономики.*

### ***Ключевые слова:***

*стекло, ориентация, серебростойкость, абразивостойкость, полупроводник, светопропускание, термопласт, вибропоглощение, термоэластопласт, пенопласт, термопластичный полимерный композиционный материал, 3д-технологии.*

## **Введение**

В последние годы все большее применение в различных отраслях машиностроения, в том числе и в авиационной технике, находят термопластичные материалы, благодаря уникальному сочетанию эксплуатационных и технологических свойств [1–6].

Так, например, литые и экструзионные термопластичные материалы в летательных аппаратах используются для изготовления деталей конструкционного и декоративно-конструкционного назначения: это – корпуса приборов, кронштейны, детали вентиляционной системы и пассажирских кресел, панели обслуживания, осветительные приборы, электроразъемы, детали ауди- и электротехники [5–7].

В современных летательных аппаратах (например, в аэробусе А-380) из термопластичного стеклопластика изготовлены средства механизации крыла, а из углепластика на термопластичной матрице – элемент стыка крыла с центропланом, несущие элементы вертикального руля направления, задний гермошпангоут и элемент крыла.

По уровню прочностных и упругих характеристик термопласты не уступают отвержденным полимерам, а по химической стойкости, тепло- и электроизоляционным характеристикам, герметичности в ряде случаев превосходят последние.

Основоположником научных направлений – многофункциональных термопластичных авиационных материалов и авиационного остекления и во ФГУП «ВИАМ» является Гудимов Матвей Матвеевич – доктор технических наук, профессор.

В настоящее время работы в данных направлениях продолжают развиваться, результаты новых разработок внедряются как в авиационную промышленность, так и гражданские сектора экономики [7 - 9 ].

## **Полимерные материалы авиационного остекления**

За всю историю ВИАМ совместно с институтами Академии наук, Высшей школы, предприятиями МАП разработал более 40 марок полимерных материалов авиационного остекления [7, 8].

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.

Произошедшие в 90-х годов политико-экономические изменения отразились на объёмах 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.

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 оргстёклам 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 (СО-120СМ) и ориентированном состоянии АО-120С (АО-120СМ) для замены стекол СО-120 и АО-120;

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

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 также опробовано на ряде других



предприятий авиационной промышленности.

Совместно с ОАО «Институт Пластмасс» проведён комплекс работ по созданию нового атмосферостойкого прозрачного поликарбоната марки ВТП-8/ПК-ЭА-7,0 (эфир бисфенола А + УФ- и светостабилизаторы).

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

ФГУП «ВИАМ» совместно с 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.

Применение обеспечит:

- обогрев остекления с применением оптически прозрачного ИТО покрытия;
- снижение веса детали по сравнению с силикатным стеклом;
- обеспечение птицестойкости деталей остекления;
- создание деталей двойной кривизны.

### **Развитие направления «Разработка и применение термопластичных материалов в авиакосмической отрасли»**

Научное направление «Разработка и применение термопластичных материалов в авиакосмической отрасли» было открыто в лаборатории остекления в 1963 году под руководством М.М. Гудимова.

Были инициированы работы по созданию, изучению свойств, переработке и применению в авиационной технике различных типов термопластичных материалов для интерьера, внутреннего оборудования самолёта, 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.

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.

С 1963 г. велись разработки в области литевых материалов на основе полиамидов, поликарбонатов для декоративных элементов летательных аппаратов. С 80–90-х гг. создавались литевые материалы на основе ЖК-полимеров, полибутилентерефталата, полисульфонон и др. в том числе наполненных, для малонагруженных и неответственных элементов конструкций воздушных судов (кронштейны, ручки, хомуты и т.п.).

С 1968 года начались работы по порошковому напылению. Были разработаны покрытия на основе порошковых красок – полиэтилена, поливинилбутирала, позднее – с середины 70-х на основе эпоксидных, полиэфирных и кремнийорганических смол для защиты от коррозии авиационных конструкций (роторы, статоры, штурвалы, и т.п.).

С 1986 г. в ВИАМ начались разработки термопластичных ПКМ для средненагруженных деталей авиационной техники (лобовики, зализы мотогондол, перегородки, элементы СКВ и т.п.) 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) [5, 7, 8, 10–18].

### **Конструкционные и функциональные термопласты**

Все термопластичные материалы можно по назначению можно разделить на конструкционные и функциональные [11, 12, 14, 18].

Конструкционные термопласты – разработаны для работы в области упругих (с определенной долей эластических) деформаций. Они могут быть наполненные, ненаполненные, армированные или неармированные.

Наполненные пластики могут рассматриваться как слоистые системы, состоящие из непрерывной фазы – полимера, ориентированного и фиксированного в виде тонких слоев на поверхности частиц наполнителя и чередующихся слоев. Тип наполнителя и его содержание зависят от требований к изделию.

Основной особенностью армированных пластиков является ярко выраженная анизотропия их механических свойств, определяемая ориентацией волокон в матрице в одном или нескольких направлениях. Выбор ориентации обуславливается распределением напряжения в элементах конструкций. Это дает возможность оптимизировать структуру материала по весовым характеристикам, что позволяет создавать конструкции с минимизированной материалоемкостью.

Материалы функционального назначения обладают определенным уровнем физико-химических и механических свойств, которые позволяют использовать эти материалы в качестве готового изделия или части устройства в конкретной области: прокладочно-уплотнительные, фрикционные, радио-экранирующие, радиопоглощающие, антифрикционные, электроизоляционные, теплоизоляционные, огнестойкие, кислотостойкие, маслостойкие, облицовочно-декоративные и т.д.

### **Вибропоглощающие материалы**

К настоящему времени во ФГУП «ВИАМ» разработана линейка вибропоглощающих материалов, охватывающая широкий диапазон рабочих температур и спектр задач по снижению уровня вибрации различных элементов конструкции летательных аппаратов [7].

Разработка вибропоглощающих материалов прошла последовательные стадии развития от создания вибропоглощающих покрытий до армированных материалов и материалов типа «сэндвич», например, в настоящее время ведутся работы по паспортизации полимерного композиционного материала с интегрированным вибропоглощающим слоем.

Применение вибропоглощающих материалов позволяет:

- повысить акустический комфорт в кабине и салоне летательных аппаратов. Эффективность применения вибропоглощающего покрытия из ВТП-1В на натурной панели фюзеляжа ИЛ-96 заключается в том, что за счет его применения звукоизоляция панели повышается в среднем на 6 дБ в указанном диапазоне частот;

- снизить вибрационную нагрузку на членов экипажа и оборудование;

- повысить ресурс бортового оборудования и снизить усталостный износ подверженных вибрации элементов конструкции, в том числе, силовых.

### **Многофункциональные антиобледенительные покрытия**

В настоящее время во ФГУП «ВИАМ» ведутся интенсивные исследования по созданию многофункциональных антиобледенительных покрытий [7, 19, 20].

В целях защиты ЛА от обледенения применяются различные системы, для работы которых необходимы достаточно большие энергозатраты. Разработанные и внедренные в практику методы не только

приводят к необходимости «возить на всякий случай» лишние 1–1.5% веса ЛА, но и способны создавать новые проблемы. Например, при использовании теплового воздействия на слой льда, нарастающего на передней кромке лопасти несущего винта вертолета, тратится 30% мощности бортового генератора.

Особенно остро эта проблема стоит для беспилотных летательных аппаратов, в которых вся полезная нагрузка – это радиоэлектронное оборудование, являющееся основным потребителем всей бортовой электроэнергии. Как следствие, для противообледенительного обогрева конструкций просто недостает мощности.

В настоящее время получены электропроводящего гидрофобного покрытия с пониженной адгезией льда, обладающие поверхностным сопротивлением не более 350 Ом/кв, углом смачивания не менее 110° и адгезией льда к покрытию не более 60 кПа.

### **Термоэластопласты**

Одно из последних направлений работ лаборатории – создание негорючих композиций на основе термоэластопластов. Термоэластопласты – это новый класс полимеров, сочетающих в себе прочность и технологичность термопластов с деформативностью эластомеров (резин) [21–24].

Термоэластопласты (ТЭП) находят широкое применение в тех же областях, где и традиционная резина. Однако по сравнению с традиционными резинами ТЭП имеют более низкую плотность (на 20–30%), обладают высокой озоно- и атмосферостойкостью, морозостойкостью, устойчивы к набуханию в агрессивных средах, могут компаундироваться с различными наполнителями без ухудшения основных механических характеристик, имеют широкую цветовую гамму.

Отличительной особенностью таких материалов является также и способ их получения – способ динамической вулканизации,

закрывающийся в том, что вулканизация эластомера происходит при его смешении с термопластичным полимером. Это позволяет получить уникальную морфологию смеси, в которой частицы вулканизированного эластомера диспергированы в непрерывной термопластичной матрице.

В настоящее время разработаны и освоены выпуск 3-х марок термоэластопластов серии ВТЭП: литевой уплотнительный материал с повышенной атмосферостойкостью марки ВТЭП 1-Л, термоэластопласт уплотнительный ударостойкий электроизоляционный марки ВТЭП 2-Л и фторсодержащий термоэластопласт марки ВТЭП 3-Л.

Все разработанные марки термоэластопластов отличаются технологичностью при переработке: высокая текучесть расплава позволяет перерабатывать их высокопроизводительными методами литья под давлением и экструзией. Все материалы, в отличие от резин, могут быть окрашены в любой цвет пигментами или суперконцентратами пигментов на основе термопластов.

Термоэластопласты ВТЭП 1-Л и ВТЭП 2-Л предназначены для замены резин при изготовлении деталей уплотнительного и электротехнического назначения.

Фторсодержащий термоэластопласт ВТЭП 3-Л рекомендуется использовать в качестве уплотнителей, фиксаторов электропроводов, манжет и др. деталей пневмо-, вакуум- и гидросистем. Фторсодержащий термоэластопласт по комплексу свойств не имеет зарубежных аналогов.

Применение разработанных материалов обеспечивает решение задач утилизации отходов и улучшения экологической обстановки в цехах; повышение КИМ (коэффициент использования материала) в 1,5 раза, снижение трудоемкости изготовления деталей в 20÷30 раз (1-3 мин. вместо 30–60 мин.).

С целью расширения областей применения ведутся исследования по созданию термоэластопластов с температурой эксплуатации до 150°С.

## **Пеноматериалы**

В последнее десятилетие в секторе «Термопластичные материалы» получило развитие новое направление – пеноматериалы на основе теплостойких термопластов [12, 14, 15].

Пенополиимиды марки ВПП-1 разработаны для замены импортного эластичного пенополиимида марки «Солимид» (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°C, 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 рекомендованы 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.

## **Литьевые и экструзионные термопластичные материалы**

Литьевые термопластичные материалы широко применяются для изготовления деталей интерьера пассажирского салона и кабины пилота летательных аппаратов. Это – детали вентиляционной системы и пассажирских кресел, панели обслуживания, кронштейны, плафоны и т.д. Такие детали должны не только обладать высоким уровнем прочностных и деформационных свойств и иметь хороший декоративный вид, но и полностью отвечать требованиям по пожаробезопасности.

С целью частичной замены используемых для данных целей полиамидов марок ПА12-Л и ПА610-Л в лаборатории были разработаны

литьевые термопластичные композиции ВТП1-Л и ВТП-5, полностью отвечающие нормам летной годности по пожаробезопасности, и модифицированный поликарбонат марки ПК-М-2, отличающийся от обычного поликарбоната ПК-М-2 пониженными горючестью и дымообразованием и серебростойкостью.

Литьевые пожаробезопасные композиции марок ВТП1-Л и ВТП-5 имеют по сравнению с полиамидом ПА610-Л пониженное водопоглощение (более, чем в 20 раз), более низкое дымообразование (в 3,5–6 раз) и на 20°С выше температуру эксплуатации.

Материалы рекомендованы для изготовления деталей интерьера конструкционного и декоративно-конструкционного назначения, а также деталей электротехнического назначения способами литья под давлением и экструзией.

ВТП1-Л и ВТП-5 хорошо окрашиваются в любой цвет. Их производство мощностью 5–10 тонн/год организовано во ФГУП «ВИАМ».

Поликарбонат марки ПК-М-2 представляет собой модифицированный фторопластом 42Л и двуокисью титана поликарбонат ПК-ЛЭТ-7.

Введение модифицирующих добавок в рецептуру позволило решить вопросы, которые возникали при эксплуатации поликарбоната ПК-ЛЭТ-7:

- повысить серебростойкость материала (работоспособность в условиях воздействия повышенных температур и влажности);
- снизить на 20°С температуру переработки композиции литьем под давлением;
- исключить термообработку деталей из ПК-М-2 после их отливки.

Поликарбонат марки ПК-М-2 по горючести относится к классу самозатухающих материалов, максимальная температура его эксплуатации составляет +130°С. Материал – непрозрачен, хорошо окрашивается в любые цвета.



Представляет огромный интерес литьевой композиционный термопластичный материал марки ВТП-7, который полностью отвечает современным требованиям, предъявляемым к авиакосмическим материалам. Его можно отнести к суперконструкционным термопластам нового поколения: температура эксплуатации материала превышает 180°C, он обладает высокими прочностными свойствами и полностью отвечает требованиям норм АП-25 по пожаробезопасности.

Важной функциональной характеристикой ВТП-7 являются повышенные антистатические свойства. По сравнению с другими термопластами, которые являются диэлектриками (удельное объемное сопротивление составляет  $\sim 10^{14}$ - $10^{16}$  Ом·см) материал является проводником, что способствует снятию статического электричества, которое возникает в процессе эксплуатации изделий из полимерных материалов на их поверхности из-за низкой электропроводности (удельное объемное сопротивление равно  $2,2 \cdot 10^5$  Ом·см).

Введение в рецептуру материала модифицирующих добавок позволило повысить жесткость полимера, снизить усадку при литье изделий и обеспечить стабильность размеров при их эксплуатации.

Все перечисленные материалы перерабатываются способами литья под давлением и экструзией.

Материал рекомендован для применения в различных отраслях народного хозяйства: авиационной и автомобильной промышленности, судостроении, железнодорожном транспорте [5, 7, 8].

### **Углепластики на термопластичной матрице**

В ВИАМ разработаны два современных углепластика на термопластичной матрице: пожаробезопасный термопластичный углепластик марки ВКУ-43 и листовой композиционный термопластичный материал марки ВКУ-44. Материалы хорошо перерабатываются традиционными способами гибкой, штамповкой, вакуум и

пневмоформованием. Также Изготовления изделий материалы могут быть склеены или сварены. По своим характеристикам материалы находятся на уровне зарубежных аналогов. Углепластик ВКУ-43 может быть рекомендован для производства малонагруженных и неответственных элементов и агрегатов воздушных судов: лобовиков крыла, зализ мотогондол, панелей люков, перегородок.

Углепластик ВКУ-44 может быть рекомендован для производства изготовления систем кондиционирования воздуха летательных аппаратов: трубопроводов, фитингов, уголков, тройников и т.д. [7, 8].

#### **Аддитивные технологии**

В ФГУП «ВИАМ» разработан высокоэффективный энергосберегающий «зеленый» технологический цикл изготовления методом аддитивного производства оснастки для литья в формы из ХТС и по выплавляемым моделям магниевых и алюминиевых сплавов, обеспечивающий по сравнению с 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.

Результаты работы были внедрены на участке алюминиевого и магниевого литья и организовано малотоннажное производство отливок «Рычаг», «Корпус», «Кронштейн», «Крышка», «Фланец».

В рамках проекта, поддержанного Российским Фондом Фундаментальных Исследований, ведется разработка двуматричных

функциональных материалов с применением аддитивных технологий, 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.

Применение двуматричных полимерных композиционных материалов позволит радиотехнического назначения позволит:

- Обеспечить электромагнитную совместимость приборов авиационной, корабельной, автомобильной и др. видов техники;
- Снизить трудозатраты на изготовление конструкций радиотехнического назначения до 2 раз за счет применения аддитивных технологий;
- Снизить массу конструкций в 2-3 раза за счет совмещения в одном слое материалов с различными радиотехническими свойствами
- Снизить стоимость конструкций радиотехнического назначения до 2 и более раз.

В рамках второго гранта поддержанного РФФИ в лаборатории проводится работа по исследованию возможности использования полиолефинов и сополимеров на их основе для FDM печати.

Целью работы является исследование возможности создания новых нанокompозитных материалов на основе полиолефинов и наноразмерного высокомодульного волокна оксида алюминия Nafen для FDM печати изделий с повышенной размеростабильностью.

Для достижения поставленной цели предложено использовать подход, заключающийся в добавлении в полиэтилен сополимера полипропилена и этилена, модифицированного высокомодульным волокном оксида алюминия Nafen, ковалентно функционализированным различными силанами. Предлагаемый метод получения состоит в *in situ*

полимеризации с аппретированием волокна, что обеспечивает как оптимальное распределение наноразмерного армирующего наполнителя в полимерной матрице, так и взаимодействие нанонаполнитель-матрица. На основании предварительных экспериментов установлено, что такая модификация приводит к одновременному увеличению как модуля упругости так и деформативных свойств нанокompозита. Вероятная причина наблюдаемого эффекта состоит в том, что индивидуализация волокон позволяет компенсировать изменение структуры матрицы армирующим действием волокна и позволяет существенно упрочнить материал.

В ФГУП ВИАМ разработана порошковая полимерная композиция марки ВТП-9 на основе полиамида марки ПА-12Л по своим характеристикам (насыпная плотность, фракционный состав, теплофизические показатели), которая находится на уровне зарубежных аналогов фирм EOS, Advance3D materials GmbH, Human Farsoon High-tech Co. Ltd. Однако в отличие от импортного аналога материал может вторично подвергаться спеканию. По стандартным режимам на установке Formiga P110 изготовлены детали и элементы различной сложности, в том числе и из полностью вторичного материала (крыльчатка, завихритель, толстенные элементы оснастки) [7, 8, 25, 26].

Материал имеет следующие основные преимущества:

- Изготавливается из отечественного сырья;
- Возможность переработки (спекания) по стандартным режимам для PA2200 на установке Formiga P110;
- Характеристики материала обеспечивают необходимый уровень прочности изделий;
- Возможность вторичной переработки.

## Заключение

Таким образом, в данном докладе показаны пути развития ФГУП «ВИАМ» в области современных термопластичных материалов авиационного назначения, а также для гражданских секторов экономики.

## Литература

1. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России// Сб.науч.-информ. материалов. 3-е изд. М.: ВИАМ. 2015. 720 с.
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. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, техно-логии их создания и переработки - основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
4. Гращенко Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // Авиационные материалы и технологии, 2017. №S. С. 264–271.
5. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я., Старостина И.В. Литьевые термопласты для изделий авиационной техники // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. №6. С. 10–15.
6. Головкин Г.С. Технологические свойства термопластичных связующих для армированных пластиков // Пластические массы. 2005. №1. С. 35–40.
7. Сорокин А.Е., Сагомонова В.А., Шульдешов Е.М, Мекалина И.В, Шашкеев К.А, Кондрашов С.В., Петрова Г.Н. Термопластичные и функциональные материалы для авиации// В сборнике: Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного

развития экономики России. Сборник докладов II международной научно-технической конференции (посвящается 85-летию со дня основания ФГУП «ВИАМ» – ведущего материаловедческого центра страны), 2017. С. 28.

8. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Петрова Г.Н., Мекалина И.В. Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения. Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С.405-419. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-S-405-419.

9. Кирин. Б.С., Ларионов С.А., Малышенок С.В., Петрова Г.Н., Сорокин А.Е. Композиции для 3D печати и полимерные композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетона //В сборнике: Роль фундаментальных исследований при реализации "Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года" Материалы IV Всероссийской конференции. Москва, 2018. С. 122–137.

10. Лазарева Т.К., Ермакин С.Н., Костягина В.А. Проблемы создания композиционных материалов на основе конструкционных термопластов // Успехи в химии химической технологии. 2010. Т. 24. №4. С. 58–63.

11. Тагер А.А., Блинов В.С. Успехи химии. -1987. Т.56, № 6. – 1004 - 1023 с.

12. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С., Горбаткина Ю.А. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. Санкт – Петербург, Профессия, 2008. – 30-32, 62 – 72 с.

13. Николаев А.Ф. Термостойкие полимеры. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1988. С. 3–11.

14. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2008. 822 с.

15. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы на их основе. Спб.: Профессия, 2006. 33-346 с.

16. PEEK™ - polymer für hohe Beanspruchungen. – Galvanotechnik, 2004, 95, № 3 - 779 с.

17. Мажирин П.Ю. Полифениленсульфид в авиастроении.// Полимерные материалы, 2003. № 2. 22 - 24 с.

18. Тростянская Е.Б., Степанова М.И., Рассохин Г.И. Теплостойкие линейные полимеры. - РГАСХМ, Ростов н/Д, 2002. - 3 - 22 с.

19. Богатов В.А., Кондрашов С.В., Хохлов Ю.А. Многофункциональные оптические покрытия и материалы // Авиационные материалы и технологии // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 343 –348.

20. Кисляков П.П., Хохлов Ю.А., Крынин А.Г., Кондрашов С.В. Получение и применение полимерной пленки с прозрачным электропроводящим покрытием на основе оксида индия, легированного оловом //Труды ВИАМ. 2013. №11. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>

21. Грязнов В.И., Петрова Г.Н., Юрков Г.Ю., Бузник В.М. Смесеые термоэластопласты со специальными свойствами //Авиационные материалы и технологии 2014. №1. С. 25–29.

22. Абросимов А.П. Европейский рынок термопластичных эластомеров и современные тенденции // Промышленное производство и использование эластомеров. 2010. №3. С. 29–34.

23. Вольфсон С.И. Динамически вулканизованные термоэластопласты. – Москва, Наука, 2004, 5 – 12 с.

24. Холден Д., Крихельдорф Х.Р., Куирк Р.П. Термоэластопласты: Пер. с англ. С-Пб.: Профессия, 2011. С. 39

25. Каблов Е.Н. Доминанта национальной технологической инициативы. Проблемы ускорения развития аддитивных технологий в России // Металлы Евразии, 2017. №3. С.2–6.

26. Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Сорокин А.Е., Сапего Ю.А. 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.



УДК.678.747.2:620.165.79

## **Современные термопластичные материалы разработки ФГУП «ВИАМ»**

Сорокин А.Е.<sup>1</sup>, к.т.н.; Сагомонова В.А.<sup>1</sup>; Шульдешов Е.М.<sup>1</sup>;

Мекалина И.В.<sup>1</sup>, к.т.н., Кондрашев С.В.<sup>1</sup>, к.ф.-м.н.;

Петрова Г.Н.<sup>1</sup>, к.т.н.; Ларионов С.А.

sorokinae@viam.ru

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

### ***Аннотация:***

*В докладе отражены основные тенденции развития термопластичных материалов во ФГУП «ВИАМ», в том числе перерабатываемых методами аддитивных технологий, для различных отраслей промышленности: авиа-, судо-, машиностроения и т.д. Представленные материалы могут найти применение в конструкциях внешнего и внутреннего контура летательных аппаратов: деталях и агрегатах носовой части крыла и хвостового оперения, теплозвукоизолирующих и вибропоглощающих элементах, системах кондиционирования воздуха, аварийно-спасательных средствах, деталях остекления и др. Внедрение представленных материалов позволит проектировать современные воздушные суда с улучшенными тактико-техническими характеристиками.*

### ***Ключевые слова:***

*термопласты, полимерный композиционный материал, термоэластопласт, сотовые конструкции, аддитивные технологии, остекление, вибропоглощающий материал.*

## **Введение**

Развитие авиационной, машино-, судостроительной и других отраслей требует постоянного совершенствования не только конструкторских, но и материаловедческих решений. Разработка современных термопластичных композиционных материалов обеспечит повышение тактико-технических характеристик новых изделий за счет снижения массы, повышения их надежности, а также и комфортабельности пассажирских перевозок. ФГУП «ВИАМ» занимает ведущее место в России области разработок термопластичных материалов, применяемых в деталях и агрегатах носовой части крыла и хвостового оперения летательных аппаратов, теплоизоляционных и акустических конструкциях, системах кондиционирования воздуха и остекления воздушных судов, пенозаполнителей трехслойных панелей элементов крыльев и несущих винтов вертолетной техники, а также функциональных покрытий различного назначения [1–5].

## **Аддитивные технологии переработки термопластичных материалов**

В ФГУП «ВИАМ» 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 традиционным изготовлением алюминиевой и деревянной оснастки:

1. снижение стоимости оснастки в 1,5–3 раза;
2. снижение трудозатрат в 1,5–2 раза;
3. повышение коэффициента использования материала с 0,3–0,4 до 0,9;
4. снижение капитальных затрат и электроэнергии в 5–10 раз;

5. снижение отходов производства в 5–6 раз;
6. возможность вторичной переработки оснастки.

Образцы оснасток приведены на рисунке 1.

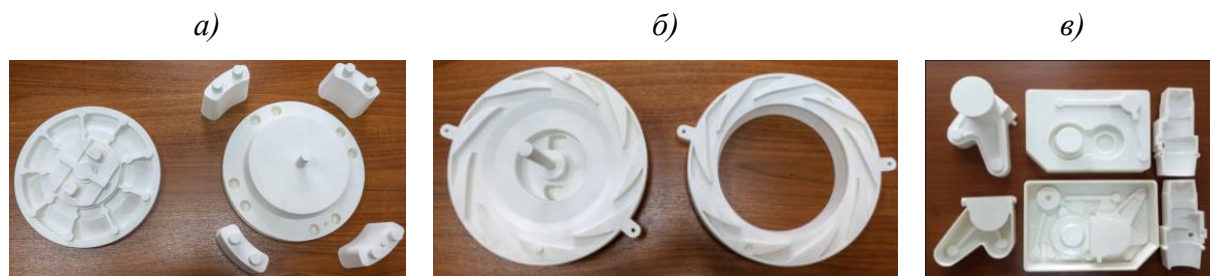


Рис. 1 – Оснастка для литья магниевых и алюминиевых сплавов:

а, б – для детали типа «стержень», в – для детали типа «корпус»

Еще одним важным направлением развития является разработка двуматричных функциональных материалов с применением аддитивных технологий, 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 (рисунок 2).

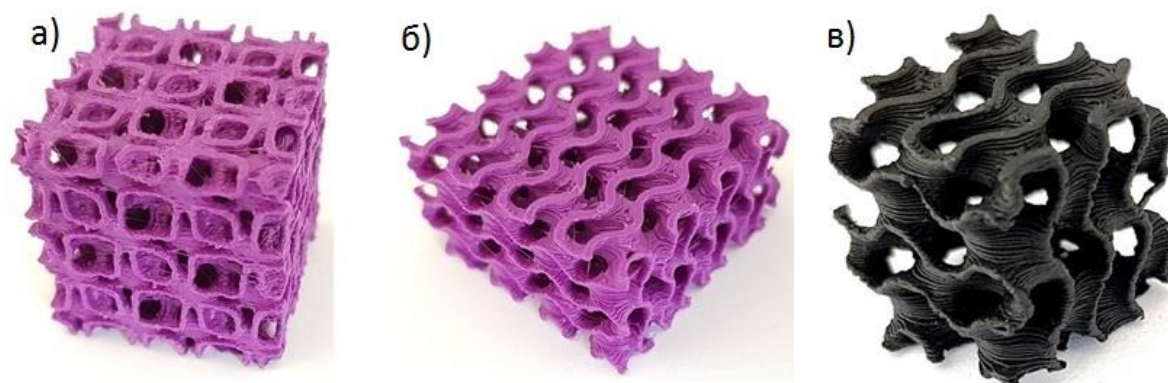


Рис. 2 – Примеры пористых темплейтов, полученных методом FDM – из АБС-пластика марки 2525; (а, б) – из УНТ-модифицированного УПС (в)

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 термореактивное связующее ВСЭ-33. Схема пропитки приведена на рис. 3.

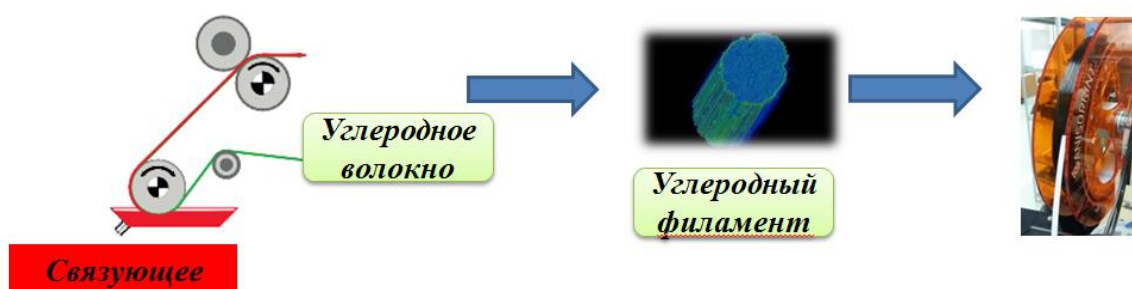


Рис. 3 – Схема изготовления углеродного филамента

В качестве термопластичной матрицы был использован филамент на основе полиамида 12. На рисунке 4 приведена схема изготовления двуматричного ПКМ.

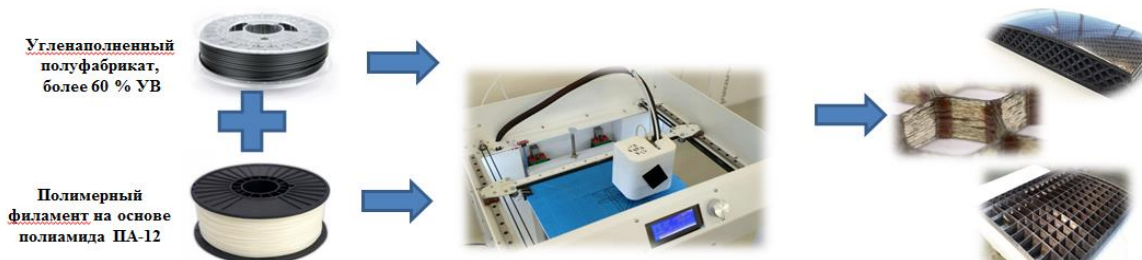


Рис. 4 – Схема изготовления двуматричных ПКМ методом 3D-печати

Также активно развивается направление порошковых материалов для селективного лазерного спекания. Разработана технология изготовления порошкового полиамида 12 (ВТП-9) путем его перекристаллизации из растворов полярных апротонных растворителей. Материал по своим характеристикам находится на уровне с аналогом PA 2200 фирмы EOS. Однако в отличие от импортного аналога материал может вторично

подвергаться спеканию. Характеристики материала приведены в таблице 1. На рисунке 5 приведены примеры деталей изготовленных методом селективного лазерного спекания из материала марки ВТП-9.

Таблица 1

Свойства образцов синтезированных из порошковой композиции марки ВТП-9

Показатели свойств	ВТП-9 (на основе ПА12, Россия)	ВТП-9 (100% после вторичной переработки)
Прочность при растяжении, МПа	$\frac{44,5}{43,6 \div 45,5}$	$\frac{44,3}{41,9 \div 46,5}$
Относительное удлинение при разрыве, %	$\frac{12}{10,6 \div 12,5}$	$\frac{16,2}{15,3 \div 18,1}$
Прочность при изгибе, МПа	$\frac{39}{38,3 \div 39,6}$	$\frac{37,3}{36,8 \div 37,8}$
Модуль упругости при растяжении, ГПа	$\frac{1,45}{1,4 \div 1,5}$	$\frac{1,42}{1,42 \div 1,48}$
Ударная вязкость по Шарпи без надреза, кДж/м <sup>2</sup>	$\frac{56}{52 \div 63}$	$\frac{31}{30 \div 33}$

а)

б)



Рис. 5 – Примеры деталей изготовленных из ВТП-9:

а – завихритель, б – крыльчатка

### Литьевые термопластичные материалы

В ФГУП «ВИАМ» разработана линейка термопластичных материалов для переработки литьем под давлением:

1) **Поликарбонат модифицированный марки ПК-М-2** предназначен для изготовления методом литья под давлением непрозрачных неокрашенных и окрашенных деталей декоративно-

конструкционного и электроизоляционного назначения, работающих в интервале температур от минус 60°C до плюс 130°C, а также в условиях повышенной влажности.

2) **Термопластичная пожаробезопасная композиция марки ВТП-5** предназначена для изготовления деталей конструкционного и декоративно-конструкционного и электротехнического назначения способами литья под давлением и экструзией. Композиция ВТП-5 представляет собой материал, полученный путем смешения поликарбоната, полибутилентерефталата и модифицирующих добавок. Материал может эксплуатироваться в интервале температур от минус 60°C до плюс 100°C.

3) **Размеростабильный литьевой композиционный термопластичный материал марки ВТП-7** предназначен для изготовления методом литья под давлением деталей и элементов системы кондиционирования воздуха воздушных судов и наземной техники, может эксплуатироваться в интервале рабочих температур от минус 60°C до плюс 180°C. Материал обладает размеростабильностью, антистатическими свойствами, стоек к воздействию ГСМ, имеет низкое водопоглощение, является грибостойким, отвечает требованиям АП-25 по горючести и дымообразованию. Композиция ВТП-7 представляет собой термопластичную композицию, полученную экструзией полиарилсульфона и углеродных нанотрубок.

4) **Фторсодержащий термоэластопласт марки ВТЭП 3-Л** рекомендуется для изготовления уплотнителей, фиксаторов электропроводов, манжет и др. деталей пневмо-, вакуум- и гидросистем, используемых в изделиях военной техники и различных отраслей народного хозяйства. ВТЭП 3-Л представляет собой материал, полученный методом экструзии термопластичного полиуретана, фторкаучука, антипирена и модифицирующих добавок.



Основные характеристики материалов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Свойства термопластичных литевых композиций

Свойства	ПК-М-2	ВТП-5	ВТП-7	ВТЭП-3Л
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1230÷1250	1230÷1240	1256÷1268	1100 ÷ 1275
Предел текучести при растяжении, МПа	57	65	-	-
Прочность при разрыве, МПа, - исходная - после выдержки в воде	61,0 -	54,0 57,0	86,4 80,0	9,1 ÷ 25
Относительное удлинение при разрыве, %	50÷60	91	8,3	385 ÷ 645
Категория горючести	самозатухающий			
Температуры эксплуатации, °С	-60 ÷ +130	-60 ÷ +100	-60 ÷ +180	-60 ÷ +120

### Акустические материалы

Увеличение скоростей и мощностей наземной и авиационной техники сопровождается значительным возрастанием уровня вредных шумов и вибраций, что делает проблему разработки и применения акустических материалов актуальной и по сей день. ФГУП «ВИАМ» в этой области осуществляет разработки в трех направлениях: звукопоглощающие материалы-конструкции (ЗМК) для мотогондол двигателей, теплозвукоизоляция (ТЗИ) и вибропоглощающие материалы (ВПМ).

Для системы шумоглушения газотурбинных двигателей во ФГУП «ВИАМ» разработан ЗМК марки ВЗМК-1 на основе стеклосотопласта марки ССП-1-8Т и гидрофобизированного пористого звукопоглощающего наполнителя, сочетающего максимальные акустические характеристики при минимальной поверхностной плотности.

Структура материала ВЗМК-1 пояснена на рис. 6, где 1 – пористый звукопоглощающий наполнитель, 2 – слой ячеистой структуры (сотопласт), 3 и 4 – воздушные полости.

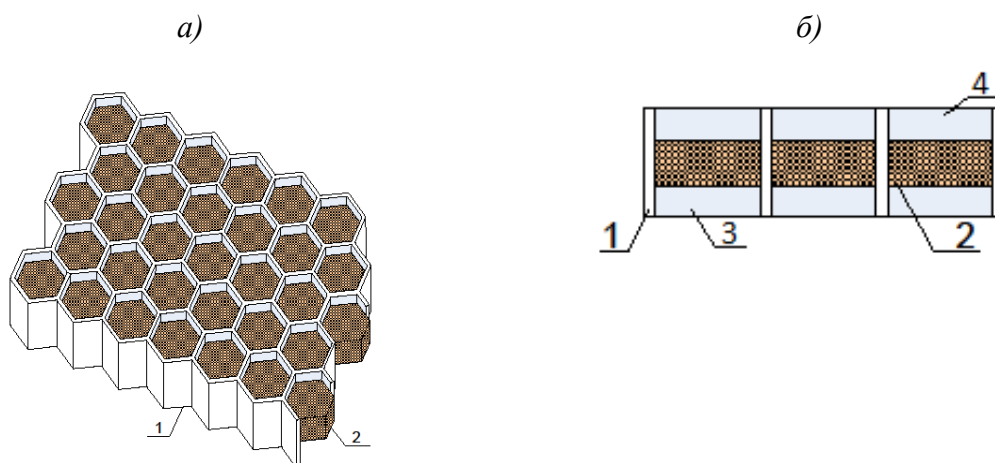


Рис. 6 – Изометрическая проекция (а) и вид сбоку (б) материала ВЗМК-1

Звукопоглощающий материал ВЗМК-1 имеет рабочую температуру 150°C, среднюю поверхностную плотность 3800 г/м<sup>2</sup>, объемную плотность 0,12–0,14 г/см<sup>3</sup>, влагопоглощение при φ = 98% (в течение трех суток) в среднем 0,86% и является трудногорящим (что удовлетворяет требованиям АП-25). Коэффициент звукопоглощения материала ВЗМК-1 представлен в таблице 3.

Таблица 3

Коэффициент звукопоглощения материала ВЗМК-1 в диапазоне частот 800-5000 Гц

Частота, Гц	800	1000	1250	1600	2000	2500	3150	4000	5000
Коэффициент звукопоглощения	0,71	0,94	0,99	0,90	0,80	0,82	0,89	0,98	0,85

Материал марки ВЗМК-1 рекомендован для использования в мотогондолах двигателей летательных аппаратов для снижения воздействия шума на пассажиров и окружающую среду.





Рис. 7 – Пенополиимид марки ВПП-1С

Для решения проблем теплозвукоизоляции кабины пилотов и пассажирского салона летательных аппаратов во ФГУП «ВИАМ» разработан эластичный пенополиимид марки ВПП-1С (рис. 7) [6, 7–8].

Материал марки ВПП-1С (блок ТЗИ) выпускается необлицованным, или с облицовкой стеклолакотканью СТФ-Б с одной, двух, всех сторон. Материал обладает необходимым для использования в авиастроении комплексом свойств: низкой плотностью 6–10 кг/м<sup>3</sup>, широким диапазоном рабочих температур от -60 до +150°С, низкой теплопроводностью, упругостью 98–99%, стойкостью к влажной среде, авиационным топливам и маслам, перепадам температур и др.

Таблица 4

Свойства материала марки ВПП-1С в сравнении с аналогами

Наименование свойств	ВПП-1 С	SOLIMIDE AC-550	АТМ-1 МК	Меламиновая пена Basotect
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	6-10	7-8	11-13	5-20
Влагопоглощение (30 суток), %	1,1	-	-	-
Теплопроводность при температуре 20°С, Вт/м·К	0,040	0,046	0,040	0,035
Коэффициент звукопоглощения, Гц:				
125	0,07	0,01	0,10	0,05
250	0,14	0,04	0,16	0,20
500	0,35	0,14	0,35	0,40
1000	0,66	0,22	0,80	0,65
2000	0,72	0,46	0,99	0,85
4000	0,76	0,72	1,00	0,90
Горючесть	ТС*	ТС	ТС	ТС

\*ТС – трудносгорающий.

В таблице 4 проведено сравнение свойств материала марки ВПП-1С с отечественным и импортными аналогами по назначению. Материал не уступает существующим аналогам по плотности, теплопроводности, звукопоглощению и горючести и может быть рекомендован для тепло- и звукоизоляции кабины пилотов и грузовых отсеков фюзеляжа, а также пневмо-, гидро- и маслосистем авиакосмической техники, в том числе трубопроводов сложной конфигурации, элементов системы (СКВ) летательных аппаратов.

Третьим направлением разработок в области акустических материалов являются вибропоглощающие материалы. Во ФГУП «ВИАМ» разработан широкий ряд различных ВПМ в виде покрытий (т.н. *extensional damping materials*). Следующим этапом развития науки о материалах для снижения вибрации и шума явилось создание армированных ВПМ (или *constrained layer damping materials*), которые включают армирующий слой, нанесенный на вязкоупругий полимерный слой, расположенный на вибрирующем субстрате (таблица 5).

Таблица 5

Свойства вибропоглощающих материалов

Вибропоглощающий материал	Максимальное значение коэффициента механических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) при частоте 100 Гц и соответствующий ему диапазон температур	
Термоэластопласт (ТЭП) марки ВТП-1В	0,12	-20 ÷ 0°C
Термоэластопласт совмещенный с фольгопластом (ВТП-2В)	0,15-0,17	-20 ÷ 0°C, +20 ÷ +50°C
Фторопласт + термостойкие тканые и нетканые материалы (ВТП-3В)	0,11	-60 ÷ +60°C
ТЭП + алюминиевый лист (ВТП-4В)	0,32	-20 ÷ 0°C
ТЭП+ лист стеклопластика (ВТП-1В-А)	0,14	-20 ÷ +20°C

## **Полимерные композиционные материалы и пенопласты-заполнители**

Применение термопластичных матриц в составе композиционных термопластичных материалов (КТМ) обеспечивает по сравнению с терморезактивными ряд преимуществ: стабильность молекулярно-массовых характеристик и химической структуры связующего, неограниченный срок хранения полуфабриката, возможность вторичной переработки, взрывобезопасность и нетоксичность процессов изготовления и переработки [3, 5–6, 9–10]. В период с 2012 по 2017 год во ФГУП «ВИАМ» разработаны 2 углепластика марок ВКУ-43 и ВКУ-44.

Разработанная технология изготовления углепластика марки ВКУ-43 обеспечивает получение материала и изделий на его основе, работоспособных в диапазоне температур от  $-60$  до  $160^{\circ}\text{C}$  с высокими прочностными характеристиками – прочность при  $20^{\circ}\text{C}$  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 [11–12].

Термопластичный углепластик ВКУ-43 имеет свойства на уровне зарубежного аналога – углепластика на основе углеволокна AS4 фирмы Hercules и полифениленсульфидного связующего фирмы Ticona и превосходит отечественный углепластик марки КТМУ-1 по прочности при изгибе, растяжении, сжатии, водопоглощению и т.д. Материал может быть рекомендован для изготовления малонагруженных и неответственных деталей и элементов летательных аппаратов. Сравнительные характеристики этих материалов приведены в таблице 6.

Таблица 6

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°C, МПа	Однонаправленная	1380	-	1250
Предел прочности при сжатии при 20°C, МПа		990	850	-
Предел прочности при растяжении при 20°C, МПа		1420	1000	-
Предел прочности при растяжении при 160°C, МПа		1230 (87% от исходной)	850-950 (85-95% от исходной)	-
Предел прочности при сдвиге при 20°C, МПа		55	60	21,7
Водопоглощение за 24 часа при 20°C, %	-	0,04	0,09	0,1
Горючесть	-	Самозатухающий		-

Листовой композиционный термопластичный материал марки ВКУ-44 разработан полностью на отечественном сырье. В качестве наполнителя использована углеродная однонаправленная лента ЭЛУР 0.08ПА. Связующим служит термостойкий термопластичный материал – полиарилсульфон с температурой стеклования  $T_{ст.} = 210-215^{\circ}\text{C}$  [5–7, 11].

Разработанный 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 7.

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°C, МПа	1114	1000	1200
Прочность при растяжении при 150°C, МПа	1064 (95 % от исходной)	850-950 (85-95 % от исходной)	-
Прочность при изгибе ( $\sigma_{и}$ ) при 20°C, МПа	1095	-	1300
Линейная усадка при прессовании, %	0,28	-	2-3
Удельное объёмное электрическое сопротивление, Ом·см	$2,9 \cdot 10^{-3}$	-	$7 \cdot 10^{15}$

Методами склеивания и сварки с последующей сборкой из листового композиционного термопластичного материала марки ВКУ-44 могут быть получены элементы системы кондиционирования воздуха (СКВ, рис. 8).

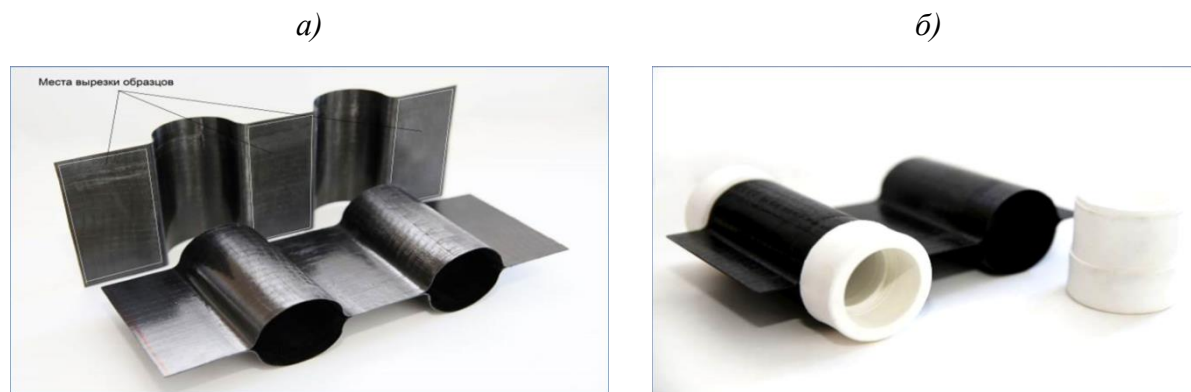


Рис. 8 – Изделия, изготовленные из ВКУ-44 методами:

а – сварки; б – склеивания

Разработанные углепластики марок ВКУ-43 и ВКУ-44 должны значительно расширить номенклатуру изделий, изготавливаемых из ПКМ. Их применение позволит снизить вес изделий в 2 раза по сравнению с изделиями из алюминиевых сплавов, улучшить экологическую обстановку за счет исключения растворителя при изготовлении КТМ.

Для использования в качестве заполнителей трехслойных конструкций из ПКМ различного назначения (элементы механизации крыльев, опорные винты вертолетов и т.п.) особый интерес представляют пенопласты на основе полиимидов. Полиимиды относятся к полимерным материалам нового поколения, обладающим комплексом уникальных эксплуатационных свойств: пожаробезопасностью, высокими прочностными свойствами, коррозионной инертностью, грибостойкостью, прекрасными диэлектрическими показателями [14–15].

Пенопласты марок ВПП-5 и ВПП-5/1 выпускаются в виде блоков плотностью от 50 до 100 кг/м<sup>3</sup> и относятся к числу самозатухающих материалов (время остаточного горения составляет ~2 с).

Изделия из пеноакрилимидов марок ВПП-5 и ВПП-5/1 могут эксплуатироваться в интервале температур от -60 до +150°C и кратковременно (до 50 ч) – при 180°C. В таблице 8 приведены сравнительные свойства пенопластов, применяемых в авиационной технике России, США и Западной Европы (ФК-20 и Rohacell WF соответственно).

Таблица 8

Сравнительные свойства пенопластов марок ВПП-5, ВПП-5/1, ФК-20 и Rohacell WF

Свойства	Значения свойств пенопластов							
	ВПП-5			ВПП-5/1	ФК-20		Rohacell WF	
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	55±5	90±5	100±5	52±5	60	100	52	110
Предел прочности при растяжении, МПа, при температуре, °С:	20	2,5	3,0	1,49	0,35	1,3	1,6	3,7
	130	1,0*	1,1*	-	0,23	0,43	-	-
Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре, °С:	20	2,5	3,0	0,88	0,28	0,38	0,8	3,6
	130	0,8*	1,1*	-	0,18	0,26	-	-
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10 <sup>10</sup> Гц	1,1	-	1,2	-	-	-	1,067	-
Горючесть	Самозатухающий						Горючий	

\*Испытания при температуре 150°C.

Из представленных данных видно, что разработанные пеноакрилимиды марок ВПП-5 и ВПП-5/1 превосходят по прочности и теплостойкости отечественный пенопласт ФК-20 и находится на уровне зарубежного аналога пенометакрилимиды марки Rohacell WF.

Пеноакрилимиды листовые марок ВПП-5 и ВПП-5/1 могут быть рекомендованы в качестве легкого заполнителя для получения трехслойных панелей сложной конфигурации (с двойной кривизной) конструкционного, радиотехнического назначения, а также в качестве теплозащиты с температурным интервалом эксплуатации от  $-60$  до  $+150^{\circ}\text{C}$  и кратковременно при температуре  $180^{\circ}\text{C}$  (до 50 ч).

### **Органическое остекление и функциональные покрытия**

Развитие в стране направления создания конструкционных авиационных органических стекол актуально для решения материаловедческих проблем сегодняшнего дня и перспектив будущего.

ФГУП «ВИАМ» и АО «Институт Пластмасс» проведен комплекс работ по совершенствованию научно-технологического задела и созданию нового атмосферостойкого оптически прозрачного поликарбоната марки ВТП-8/ПК-ЭА-7,0, а также по разработке технологии его формования для использования при создании деталей остекления перспективных образцов военной и гражданской авиационной техники. Максимальная рекомендуемая температура эксплуатации поликарбоната до  $150^{\circ}\text{C}$  (при одностороннем нагреве), материал превосходит серийное оргстекло АО-120 по ударной вязкости в 10 раз и относительному удлинению при разрыве в 6 раз. Применение этого материала позволит создать ударостойкие элементы остекления (в том числе двойной кривизны) авиационной техники и средств защиты летчика и почти в 2 раза снизить массу остекления в сравнении с силикатным стеклом.



В настоящее время в мире применяется только многослойное силикатное электрообогреваемое остекление, поскольку это является одним из ключевых элементов обеспечения безопасности полетов авиационной техники, исключая ухудшение обзора, возникающего при обледенении или запотевании остекления.

ФГУП «ВИАМ» совместно с АО «ОНПП «Технология» и АО «ГНИИХТЭОС» проведена комплексная работа по разработке технологии получения птицестойкого слоистого абразивостойкого полимерного остекления с интегрированным электрообогреваемым элементом криволинейной формы: внешний слой выполнен из нового оргстекла АО-120СМ частично сшитой структуры с абразивостойким покрытием, а внутренний представляет собой электрообогреваемый элемент из поликарбоната с нанесенным на выпуклую поверхность электропроводящим покрытием и токоподводами.

Разработанное остекление обладает следующими свойствами: интегральный коэффициент пропускания не менее 70,0%, индекс абразивостойкости по методу Табера 0, ударная вязкость не менее 30,0 кДж/м<sup>2</sup>, величина поверхностного сопротивления прозрачного электропроводящего покрытия 26 Ом/квadrat при электрическом нагреве с плотностью мощности 1000 Вт/м<sup>2</sup>. Испытание типовой детали лобового остекления вертолета на птицестойкость (ударную стойкость) в условиях полигона подтвердило высокую ударную прочность разработанной композиции.

Применение такого полимерного остекления 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;



обеспечить птицестойкость деталей остекления за счет создания ударостойкой композиции.

Полученный материал остекления приобрел возможность обогрева в результате нанесения на его поверхность электропроводящего оптически прозрачного покрытия методом магнетронного напыления.

С помощью магнетронного распыления на базе ФГУП «ВИАМ» могут быть получены нанометровые и субмикронные покрытия на основе металлов, оксидов и нитридов. В качестве мишени обычно используются такие элементы, как Si, Al, Ti, In/Sn, Cu, W и др. Напыление проводится как на неорганические (металлы, силикатные стекла), так и органические (пленки, органические стекла, текстильные материалы, нетканые материалы и др.) подложки. При этом могут быть получены как однослойные, так и многослойные покрытия.

### **Заключение**

Предложенные материаловедческие решения, обладая комплексом прочностных и/или функциональных свойств, позволят в значительной степени улучшить тактико-технические характеристики существующих и перспективных изделий, а также решить целый ряд проблем различных отраслей промышленности.

### **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. Э.Я. Бейдер, Г.Н. Петрова, Т.Ф. Изотова, Е.В. Гуреева Композиционные термопластичные материалы и пенополиимиды // Труды ВИАМ. 2013. № 11. Ст. 1. URL: <http://www.viam-works.ru>

7. Сытый Ю.В., Сагомонова В.А., Максимов В.Г., Бабашов В.Г. Звукотеплоизолирующий Материал Градиентной Структуры ВТИ-22 // Авиационные материалы и технологии. 2013. № 2 (27). С. 47–49.

8. Платонов М.М., Шульдешов Е.М., Нестерова Т.А., Сагомонова В.А. Акустические полимерные материалы нового поколения (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №4. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.01.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-9-9.

9. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н. Термопластичные связующие для полимерных композиционных материалов // Труды ВИАМ. 2015. №11. Ст. 5. URL: <http://www.viam-works.ru>

10. Г.С. Головкин. Регулирование механических свойств ПКМ методами целенаправленного формирования межфазной зоны//Полимерные материалы. 2009. № 11.С. 26 –28.

11. Сорокин А.Е., Бейдер Э.Я., Перфилова Д.Н. Влияние климатических факторов на свойства углепластика на полифениленсульфидном связующем // Труды ВИАМ. 2015. №1. Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru>

12. 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

13. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы на их основе. - Спб.: Профессия, 2006. 33-346 с.

14. Петрова Г.Н., Румянцева Т.В., Бейдер Э.Я. Влияние модифицирующих добавок на пожаробезопасные свойства и технологичность поликарбоната // Труды ВИАМ. 2013 №6. Ст. 06 URL: <http://www.viam-works.ru>

15. Доброхотова М.Л. и др. Полиимиды: Справочник по пластическим массам. М.: Химия. 1969. С. 317–325.

УДК 678

**Термопластичные композиционные материалы.  
Особенности технологических процессов.  
Применяемость, возможности и ограничения**

Минькова А.А.<sup>1</sup>; Бояршинов М.В.<sup>1</sup>; Гринев М.А.<sup>1</sup>;  
Зимнюков И.А.<sup>1</sup>; Попова А.Г.<sup>1</sup>

minkova-aa@avid.ru

<sup>1</sup>АО «ОДК-Авиадвигатель», г. Пермь

***Аннотация:***

*Работа посвящена вопросам применения ПКМ на термопластичной основе в ДСЕ двигательной установки. Представлены основные методы и технологические особенности переработки ТПКМ.*

***Ключевые слова:***

*3Д-печать, автоматизированная выкладка, термоформование, термопластичный композиционный материал, полиэфирэфиркетон.*

В настоящее время в АО «ОДК-Авиадвигатель» рассматривается возможность перехода от реактопластичных материалов к термопластичным. Принадлежность полимера к группе термопластов или реактопластов определяется процессами, происходящими при его нагревании. При отверждении реактопластичного полимера способность к изменению формы утрачивается за счет образования прочных поперечных ковалентных связей между молекулярными цепочками. Сформированная таким образом трехмерная структура при повторном нагревании не расплавляется. Термопластичные полимеры состоят из длинных молекулярных цепочек, которые не образуют поперечных связей. При остывании молекулярные цепочки термопластов скручиваются и держатся вместе за счет относительно слабых вторичных связей. При повторном нагревании происходит распрямление молекулярных цепей и полимер снова переходит в текучее состояние. Благодаря отсутствию поперечных связей между молекулами термопласты изначально более упругие, чем реактопласты, чем обуславливается их высокая стойкость к ударным воздействиям. Основными преимуществами термопластов помимо повышения срока службы и ремонтпригодности изделий, является снижение себестоимости узлов из полимерных композиционных материалов, достигаемое за счет существенного снижения трудоемкости их изготовления.

Термопластичные полимеры в свою очередь делятся на аморфные и полукристаллические. Молекулярные цепочки некоторых термопластов могут выстраиваться в зоны с упорядоченной кристаллической структурой. Процесс кристаллизации проходит в интервале температур от температуры стеклования до температуры плавления. Таким образом, для достижения необходимого уровня кристалличности изделие из термопласта может быть подвергнуто термообработке.

Наличие кристаллических участков с упорядоченной структурой повышает стойкость полимера к температурным и химическим воздействиям, а также увеличивает его жесткость. Низкая доля кристалличности не вызывает ощутимого эффекта, а слишком высокая приводит к тому, что матрица становится хрупкой. Степень кристалличности большинства полукристаллических термопластов может находиться в интервале от 5 до 50%, с оптимальным значением в районе 20...30%.

В термопластичных полимерных композиционных материалах (ТПКМ) наличие волокна обуславливает образование транскристаллитной структуры, что обеспечивает увеличение ФМХ за счет внутреннего армирования, помимо этого свойства материала зависят от структуры образующихся кристаллов. Для РЕЕК (полиэфирэфиркетона) мелкокристаллическая структура, обеспечивающая оптимальные ФМХ, образуется при кристаллизации в диапазоне температур от 160 до 240°C.

Основными полимерами, рассматриваемыми для применения в ТПКМ, являются полукристаллические РЕЕК, PPS (полифениленсульфид) и аморфные PEI (полиэфиримид), PSU (полисульфон), PPSU (полифениленсульфон). Из приведенных полимеров наибольшую стойкость к воздействию внешних факторов проявляют полукристаллические полимеры, которые также обладают более высокими прочностными характеристиками, по сравнению с аморфными.

Авиационные ТПКМ на основе РЕЕК за рубежом производится фирмами Cytec, Tencate, TohoTenax, Suprem, Porcher и Barrday и пр. Для производства ТПКМ за рубежом применяются в основном РЕЕК производства компаний Victrex (Великобритания) и Evonic (Германия).

Для изготовления узлов из термопластичных ПКМ предполагается использовать следующие технологии:

- автоматизированная выкладка термопластичной ленты;

- термоформование (штамповка) термопластичных листов;
- 3Д-печать.

Основой технологии переработки ТПКМ, является способность термопластов при нагреве переходить в вязкотекучее состояние. На процесс образования соединения основное влияние оказывают температура, время и давление. Образование соединения между термопластами является последовательностью стадий контакта поверхностей, взаимной диффузии полимеров и консолидации.

### Термоформование

Термоформование – наиболее простая технология переработки ТПКМ, является аналогом штамповки для металлов. Полуфабрикатом служат предварительно консолидированные термопластичные листы требуемой толщины с заданной ориентацией слоев – ламинаты. Наибольшую сложность представляет получение ламинатов с требуемыми свойствами, так как их качество определяет свойства конечного изделия.

По данной технологии в перспективе возможно изготавливать створки РУ, кронштейны и детали компрессора.

Требуемый режим термоформования представлен на рисунке 1. Давление 7...10 атм.

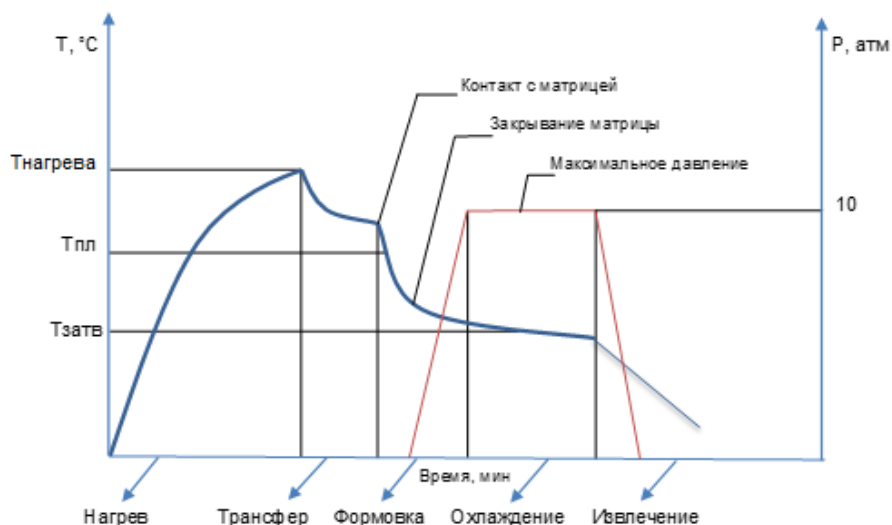


Рис. 1 – Требуемый режим термоформования

Основная технологическая задача состоит в определении значений параметров режима, которые будут отличаться в зависимости от выбранной полимерной основы. Материал также должен обеспечивать требования технологичности, так для термоформования наиболее важна драпируемость материала.

#### **Автоматизированная выкладка**

Технология автоматизированной выкладки углеродной однонаправленной ленты, пропитанной термопластичным связующим, заключается в следующем: в момент выкладки происходит кратковременный нагрев ленты до температуры, превышающей температуру плавления связующего, при помощи лазера, затем лента прижимается роликом с давлением 6...10 ат.

Перспективы снижения трудоемкости изготовления узлов с использованием данной технологии заключаются в исключении операции автоклавного формования и исключении либо минимизации термообработки в печи после выкладки. Наибольшую проблему представляет возможность не достижения оптимальной степени кристалличности, определяющей высокие значения физико-механических характеристик. Исключение термообработки возможно ввиду кристаллизации за периоды кратковременного нагрева материала, вследствие выкладки последующих слоев. Помимо этого, оптимальные параметры режима (температура нагрева, скорость выкладки) и обогреваемая оснастка должны обеспечивать достаточный прогрев для кристаллизации материала. Предполагаемый режим автоматизированной выкладки ленты на основе РЕЕК для первого слоя материала представлен на рисунке 2. Температура нагрева лазером составляет 500 °С, давление 6...10 ат.



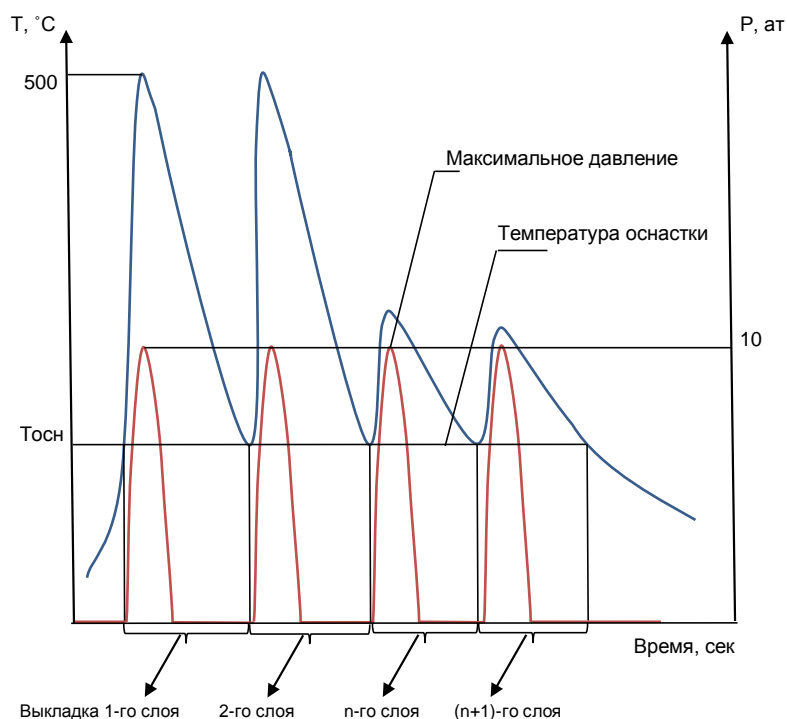


Рис. 2 – Предполагаемый режим автоматизированной выкладки

Таким образом, в перспективе технологический цикл изготовления узлов будет состоять из автоматизированной выкладки с последующей механической обработкой и сборкой.

По данной технологии планируется изготавливать крупногабаритные узлы наружной части двигательной установки – корпус вентилятора, створки мотогондолы, обтекатель подвижный реверсивного устройства.

В настоящее время возможность полного исключения термообработки никем в мире не продемонстрирована, тем не менее работы в данном направлении ведутся ведущими предприятиями отрасли – Airbus, Boeing, Fokker и др.

### 3Д-печать

Существуют следующие разновидности технологий 3Д-печати ТПКМ:

- селективное лазерное спекание (SLS);

- поэтапное сплавление листов пластика с одновременной обрезкой;
- послойная наплавка композитной нити при помощи специальной головки (разновидность FDM).

Все вышеперечисленные технологии не имеют принципиальных ограничений по использованию термопластичных полимеров, поэтому многие фирмы разрабатывают направление печати высокотемпературными термопластами, такими как PEEK, PEI и др.

При применении технологии SLS невозможно использование непрерывного волокна, габариты изготавливаемых деталей ограничены размерами рабочей камеры, которые в настоящее время не превышают 550 x 550 x 750 мм.

Технология поэтапного сплавления листов пластика с одновременной обрезкой позволяет использовать непрерывное волокно и ткань, но существуют ограничения по геометрии (невозможно изготовление тонких элементов).

Наплавка композитной нити при помощи специальной головки (FDM) на данный момент является наиболее перспективной технологией, так как она позволяет использовать непрерывное волокно и производить детали больших размеров со сложной геометрией.

В настоящее время применение 3Д-печати в авиационной технике ограничено изготовлением оснастки. При изготовлении оснастки используется технология BAAM, разработанная ORNL совместно с Cincinnati Incorporated и CMS совместно с Fraunhofer. 3Д-печать при изготовлении силовых конструкций не применяется, но развиваются технологии, способные в перспективе обеспечить необходимые требования.

Сводные данные по разработчикам технологий 3Д-печати ПКМ представлены в таблице 1.

Таблица 1

## Разработчики технологий 3Д-печати

Фирма	Технология	Возможность изготовления ДСЕ	Возможность изготовления оснастки	Примечания	
Markforged	Наплавка нити	CFF	-	-	– невозможность печатать РЕЕК – недостаточная область печати
Анизопринт		CFC	-	-	– невозможность печатать РЕЕК – недостаточная область печати
Arevo Labs		RFF	+	-	– технология в начале разработки
ORNL, Cincinnati Incorporated		ВААМ	-	+	– использование коротких волокон
CMS, Fraunhofer		ВААМ	-	+	– использование коротких волокон
CEAD		CFAM	+	-	– технология в начале разработки
Orbital Composites		Коаксиальная экструзия	-	-	– представлены только печатные головки – ограниченная точность печати – проблема пропитки
Impossible Objects	Сплавление листов	Термальная печать	-	-	– использование коротких волокон – недостаточная область печати – КИМ <0,9
EnvisionTEC		SLCOM	-	-	– высокая шероховатость наклонных и вертикальных поверхностей – область печати меньше требуемой – КИМ <0,9 – использование однонаправленных и равнопрочных тканых композитов

В общем случае установка для 3Д-печати по технологии FDM состоит из корпуса (обогреваемой камеры), рабочего стола,

направляющих, электронного блока управления и основного элемента - печатающей головки (экструдера), который выполняет нагрев и экструзию материала через сопло на рабочую поверхность.

Для печати данным методом требуется специальное сырье – пропитанная термопластом углеродная нить, получение которой должно осуществляться на отдельной установке и на данный момент не освоено. Для обеспечения требуемых свойств материала, получаемого методом 3Д-печати, необходимо, чтобы леска удовлетворяла следующим требованиям:

- содержание волокна не менее 50 % об;
- равномерность распределения волокна по сечению;
- постоянство диаметра по всей длине;
- пористость не более 0,5 %.

При использовании полукристаллических полимеров важным вопросом является достигаемая степень кристалличности конечного изделия, так как каждый выложенный элемент проводит в камере различное время. Для решения данной проблемы возможно использовать диаграмму Температура-Время-Превращение, представленную на рисунке 3, полученную на основании исследований ДСК полимера в режиме изотермической кристаллизации при разных температурах.

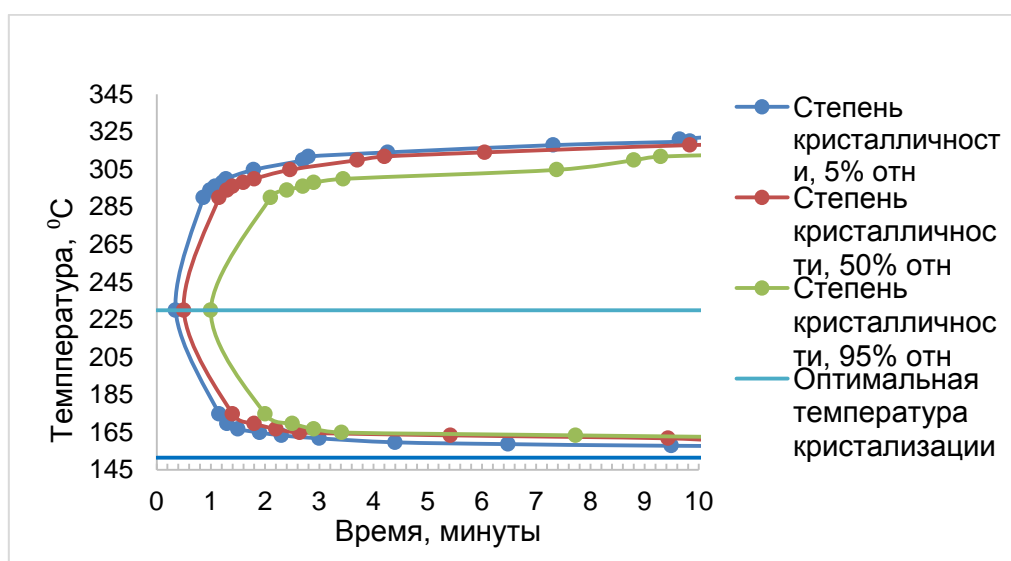


Рис. 3 – Диаграмма Температура- Время- Превращение для ПEEK

Исходя из данной диаграммы максимальная скорость кристаллизации достигается приблизительно при температуре 230 °С, при этом для получения относительной степени кристалличности 95 % требуется около 2 мин. Для достижения той же степени кристалличности в диапазоне температур обогреваемой камеры (150-250 °С) потребуется от 2 до 12 мин, из чего следует, что в процессе печати материал полностью закристаллизуется.

### **Выводы**

Ведущими зарубежными производителями все более широко используются полимерные композиционные материалы на термопластичной основе, что обусловлено более высокими прочностными характеристиками, стойкостью к внешним воздействиям, значительным снижением трудоемкости изготовления изделий и новыми технологическими возможностями.

Из множества технологий переработки ТПКМ АО «ОДК-Авиадвигатель» наиболее перспективными представляются термоформование, автоматизированная выкладка и 3Д-печать. При грамотном подходе и должном внимании со стороны государства у отечественной композитной отрасли есть все шансы не только догнать, но и выйти вперед мировых конкурентов.

### Литература

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. – СПб.: Профессия, 2006.—624 с., ил.
- 2.Design of a prototype machine for 3d printing with continuous fibre reinforcement/ Menno-Jan Rietema // OPM – 1285, 2015.
- 3.The crystallisation of poly (aryl ether ether ketone) (peek) and its carbon fibre composites/ Andrew Herrod-Taylor// University of Birmingham, 2011.

4. The morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone) / D.J. Blundell, B.N. Osborn // Imperial Chemical Industries PLC, Petrochemicals and Plastics, 1983.

УДК 699.81:667.621

**Исследование возможности применения новых экологически безопасных антипиренов в составе полимерной теплозащитной шпатлевки**

Венедиктова М.А.<sup>1</sup>; Петрова А.П.<sup>1</sup>, д.т.н.;

Брык Я.А.<sup>1</sup>; Краснов Л.Л.<sup>1</sup>, к.т.н.

admin@viam.ru

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

***Аннотация:***

*В работе была проведена оценка возможности замены Фосполиола-II в составе теплозащитной шпатлевки на экологически безопасные антипирены отечественного производства с целью снижения токсичности и загрязнения окружающей среды при изготовлении и переработке.*

***Ключевые слова:***

*полимерные теплозащитные материалы, антипирены, фосфорорганические соединения, шпатлевки.*

## **Введение**

Как известно, развитие современной техники невозможно без применения полимерных материалов, в особенности полимерных материалов с пониженной горючестью. При этом важно отметить, что горение полимеров сопровождается процессами, загрязняющими окружающую природную среду. В связи с чем, неудивительно, что трудносгораемые и трудновоспламеняемые полимерные материалы находят широкое применение в различных отраслях техники [1–5].

В настоящее время эффективным методом снижения горючести полимерных материалов является применение огнегасящих добавок-антипиренов. Но большинство из них в процессе горения полимерных материалов образуют токсичные вещества, наносящие вред человеку и окружающей среде. В связи с этим актуальной является проблема понижения горючести полимеров эффективными и экологически чистыми системами [6–12].

Прекращение производства ряда исходных компонентов, ограничение производства экологически опасных веществ, а также большое поступление на российский рынок импортных материалов аналогичного назначения привели к снижению производства теплозащитных материалов (ТЗМ) на основе фенолформальдегидных связующих [13–15].

Восстановление производства утраченных компонентов и замена экологически опасных продуктов на безопасные имеет особую актуальность, поскольку ТЗМ, широко используются в современной российской технике.

Одним из широко распространенных антипиренов, обеспечивающих низкую пожароопасность и высокую эрозионную стойкость специальных пожаробезопасных и теплозащитных материалов, является фосфорорганический антипирен Фосполиол-II, получаемый на основе экологически опасного дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты.



Однако производство последнего было ограничено в соответствии со списком 2 «Конвенции о запрещении разработки, накопления и применения химического оружия и его уничтожении» [16].

Разработка способов синтеза и технологии получения экологически безопасных фосфорсодержащих антипиренов взамен Фосполиола-II проводилась ФГУП «ГосНИИОХТ», имеющим огромный опыт по синтезу фосфорорганических соединений.

В тоже время в области исследования и разработки актуальными являются вопросы совместимости антипиренов с полимерами, влияние их на прочностные свойства и технологичность ТЗМ, а также разработка целевых добавок для конкретных типов полимерных материалов [4,13–14].

В данной работе была проведена оценка возможности замены Фосполиола-II в составе теплозащитной шпатлевки ВШ-27Ф на экологически безопасные антипирены отечественного производства с целью снижения токсичности и загрязнения окружающей среды при изготовлении и переработке.

### Материалы и методы

Для проведения исследований от ФГУП «ГосНИИОХТ» были получены два экспериментальных образца антипиренов, синтезированных без применения экологически опасного дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты. Фосфорорганические антипирены получали на основе трихлорфосфина, метилаля и пентаэритрита. Физико-химические свойства определялись аналитическими методами (ТУ 2226-115-00210045-2000, ГОСТ 9.902-81) [17] и представлены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства исследуемых антипиренов

Наименование показателя	Антипирен 1	Антипирен 2	Фосполиол-II
Содержание фосфора, % масс.	8,55	12,66	не менее 10
Содержание гидроксильных групп, % масс	10,34	6,60	10-15
Кислотность, %	1,58	0,74	-

В таблице 2 приведена сравнительная оценка антипиренов с точки зрения экологической безопасности. В качестве критериев оценки используются токсичность исходного сырья и антипиренов, отходность производства (количество образующихся сточных вод на 1 т целевого продукта) и наличие опасных производственных факторов (рабочее давление в реакторе синтеза).

Таблица 2

Сравнительная оценка экологической безопасности антипиренов

Критерии экологической безопасности	Фосполиол-II	Антипирен 1, Антипирен 2
Токсичность используемого сырья	II–III класс опасности (высокоопасные и умеренно опасные вещества)	III–IV класс опасности (умеренно опасные и малоопасные вещества)
Опасные производственные факторы (рабочее давление в реакторе синтеза)	$p=0,6$ МПа	$p =$ атмосферное
Отходы производства: сточные воды, м <sup>3</sup> /т антипирена	3,27	1,8
Токсичность производимой продукции	III класс опасности (умеренно опасные вещества)	IV класс опасности (малоопасные вещества)

Кроме того, в отличие от Антипирена 1 и Антипирена 2 Фосполиол-II содержит в своем составе хлорорганические примеси.

На основе двух экспериментальных образцов экологически безопасного антипирена, полученного от ФГУП «ГосНИИОХТ», были изготовлены экспериментальные образцы шпатлевки ВШ-27Ф и исследованы их свойства.

Определение физико-механических, теплофизических свойств шпатлевки ВШ-27Ф проводилось в соответствии действующей нормативной документацией: ТУ 1-595-28-1401-2013; ГОСТ 7076-99, ГОСТ 56754-2015, ГОСТ 4651-2014; ГОСТ 14760-69; ГОСТ 8420-74; ГОСТ 31939-2012.

Пожаробезопасные свойства определялись по АП-25 Приложение F часть I (горючесть), по АП-25 Приложение F часть V (дымообразование). [5]

Эксплуатационные свойства теплозащитного покрытия на основе экспериментальной партии шпатлевки ВШ-27Ф с Антипиреном 2 проводилось по ISO 11357, ISO 11358, DIN 51006 (синхронный термический анализ в интервале температуры от 20°C до 1600°C) и ММ 1.595-20-393-2009 (определение перепада температуры при одностороннем воздействии температуры 500 °С (прогар)).

### Результаты

Для проведения исследований были изготовлены 3 экспериментальные партии шпатлевки типа ВШ-27Ф с различными антипиренами. На их основе были получены экспериментальные образцы теплозащитного покрытия типа ВШ-27Ф и исследованы их технологические, физико-механические, теплофизические свойства. Результаты испытаний представлены в таблице 3.

Таблица 3

Свойства экспериментальных образцов шпатлевки ВШ-27Ф

Наименование показателя	ВШ-27Ф с Фосполиолом-II	ВШ-27Ф с Антипиреном 1	ВШ-27Ф с Антипиреном 2
Условная вязкость по ВЗ-246, с (с диаметром сопла 6 мм)	не менее 60	75	85
Массовая доля нелетучих веществ, %	52 – 60	52	54
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	0,63 – 0,87	0,64	0,80
Жизнеспособность, ч при (20±2)°С	6-8	4-5	6-8
Теплопроводность, Вт/м·К, T=25÷200 °С	0,10 – 0,18	0,13 – 0,24	0,10– 0,18
Предел прочности при равномерном отрыве от алюминиевого сплава Д16 (разрушение когезионное), МПа	1,4-2,5	0,9-1,2	1,5-2,6
Предел прочности при сжатии, МПа	12,0-14,9	10,2-12,5	12,3÷14,8
Горючесть, группа	Трудногорающий	Самозатухающий	Трудногорающий
Дымообразование, группа	Среднедымящий	Среднедымящий	Среднедымящий

Уровень технологических и теплофизических свойств экспериментальных образцов шпатлевки ВШ-27Ф, изготовленных с использованием экологически безопасных антипиренов, соответствует показателям качества материала с Фосполиолом-II. Однако введение в композицию антипирена 1 привело к снижению жизнеспособности, что вероятно объясняется повышенной кислотностью по сравнению с антипиреном 2. По дымообразованию образцы теплозащитной шпатлевки с новыми антипиренами относятся к среднедымящим, однако по горючести образец с антипиреном 1 уступает, что вероятно связано с меньшим содержанием фосфора в составе. Также наблюдается незначительное снижение механических свойств и ухудшение теплопроводности теплозащитной шпатлевки ВШ-27Ф с антипиреном 1. По совокупности результатов проведенных испытаний для дальнейших исследований была выбрана композиция с антипиреном 2.

Исследованы теплофизические свойства экспериментальных образцов теплозащитного покрытия с антипиреном 2 в интервале температур 25–200°C (удельная теплоемкость, теплопроводность, температуропроводность). Данные результаты исследований приведены на рис.1,2,3

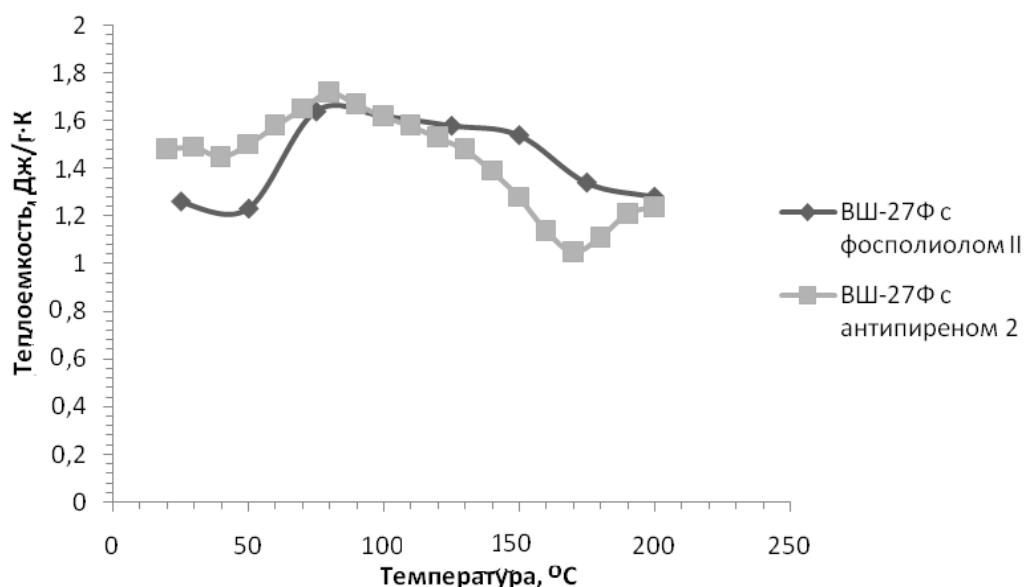


Рис. 1 – Зависимость удельной теплоемкости покрытий ВШ-27Ф от температуры

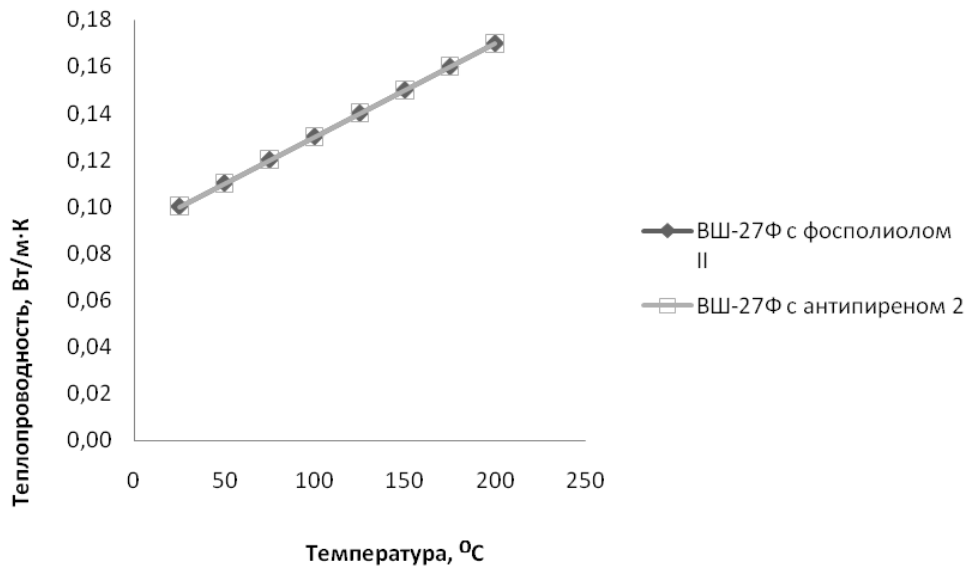


Рис. 2 – Зависимость теплопроводности покрытий типа ВШ-27Ф от температуры

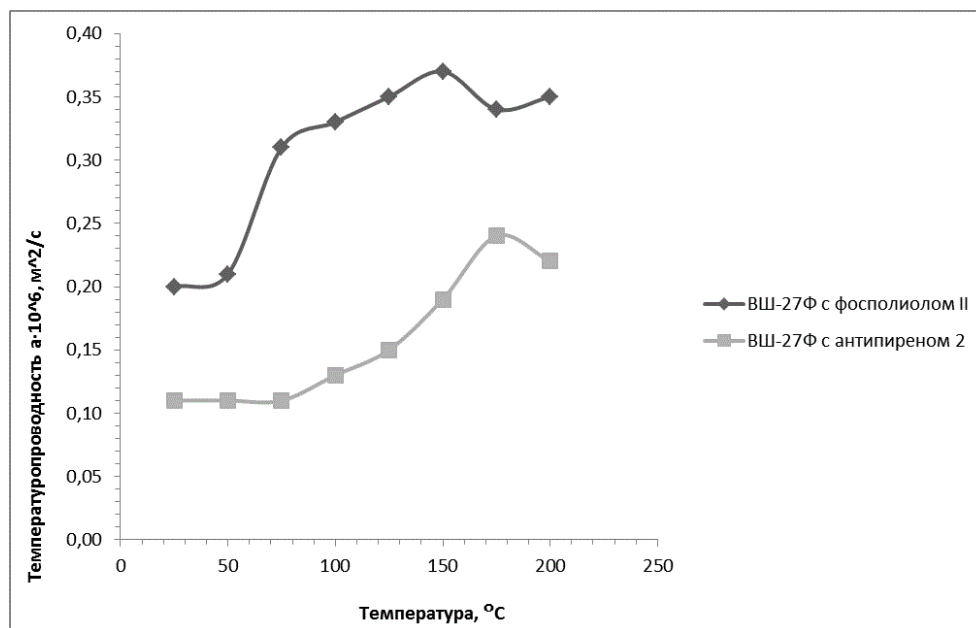


Рис. 3 – Зависимость температуропроводности покрытий типа ВШ-27Ф от температуры

Установлено, что:

– удельная теплоемкость (по среднему значению) при повышении температуры от 50°C до 90°C составляет 1,64 Дж/г·К, при подъеме от 100°C до 170°C снижается до 1,25 Дж/г·К, а затем при дальнейшем подъеме температуры от 180°C до 200°C повышается до 1,27 Дж/г·°К. Кривые зависимости удельной теплоемкости от температуры

теплозащитного покрытия ВШ-27Ф с Фосполиолом-II и антипиреном 2 имеют одинаковый характер, однако в случае применения в составе Фосполиола-II существенного снижения теплоемкости в интервале температур от 100°C до 170°C не наблюдается;

– теплопроводность при повышении температуры от 25°C до 200°C возрастает от 0,10 до 0,18 Вт/м·°К;

– температуропроводность при подъеме температуры от 25°C до 200°C возрастает с  $0,13 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с до  $0,23 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с в случае образца теплозащитного покрытия, содержащего антипирен 2, что вероятнее всего связано с большей плотностью образца с антипиреном 2 по сравнению с образцом теплозащитного покрытия ВШ-27Ф, содержащим Фосполиолом-II;

Проведено исследование зависимости термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) от антипирена, входящего в состав теплозащитного покрытия ВШ-27Ф в интервале температур 25–200°C (рисунок. 4).

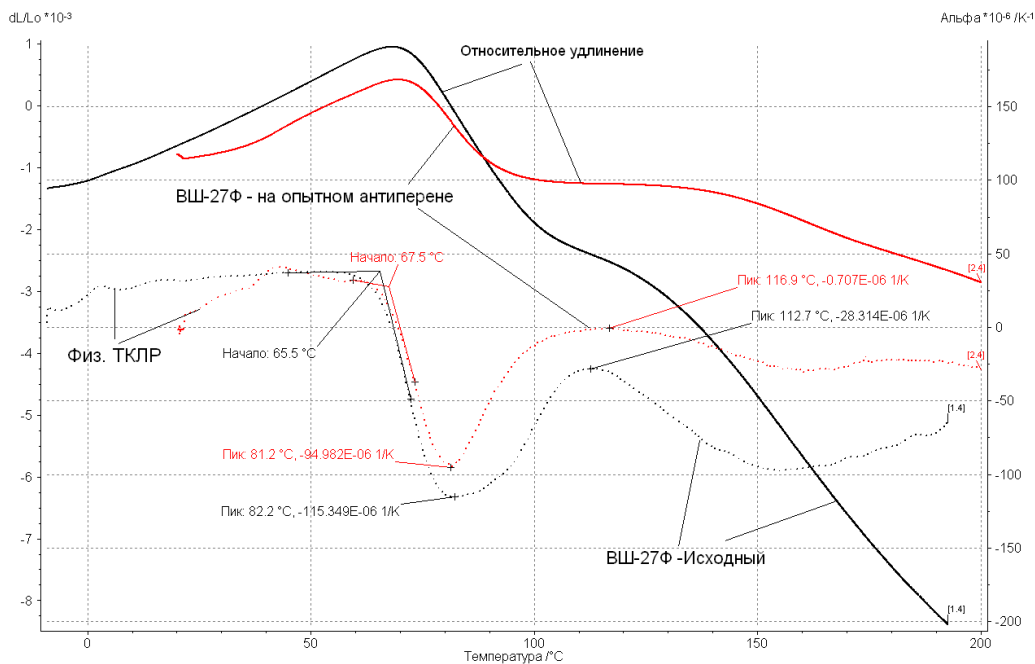


Рис. 4 – Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) в интервале температур от +25 до 200°C теплозащитного покрытия ВШ-27Ф с применением различных антипиренов

Установлено, что при сохранении общего характера зависимости ТКЛР покрытия типа ВШ-27Ф с антипиреном 2 на 20–25% выше, чем ТКЛР покрытия типа ВШ-27Ф с Фосполиолом-II.

Проведен синхронный термический анализ – термогравиметрические (ТГА) и калориметрические (ДСК) измерения в интервале температур от + 20 до 1000°C покрытий ВШ-27Ф с фосполиолом-II и антипиреном 2 (рисунок 5).

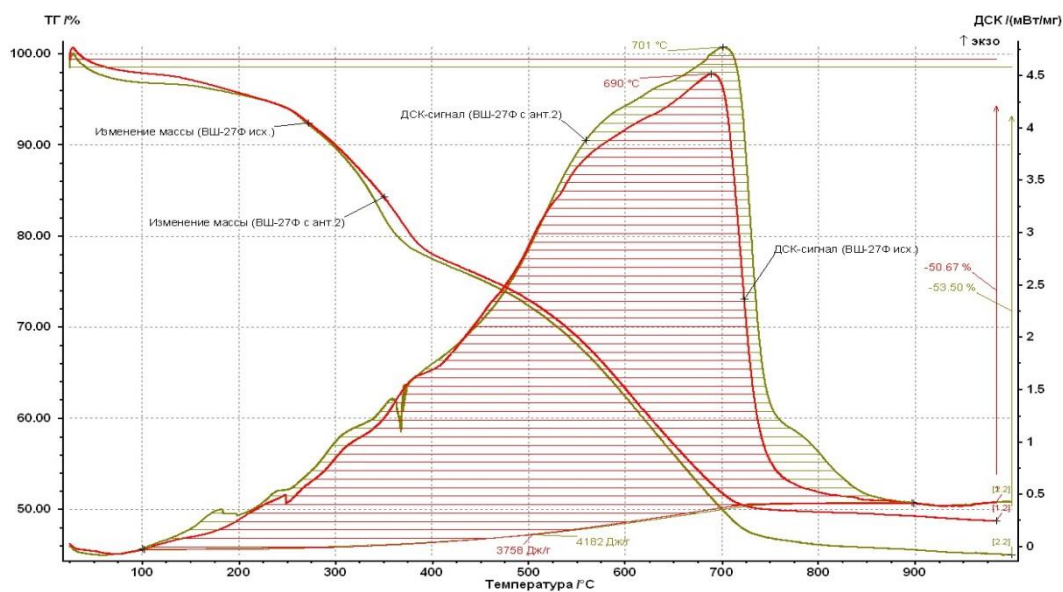


Рис. 5 – Синхронный термический анализ (термогравиметрические (ТГА) и калориметрические (ДСК) измерения) в интервале температур от + 20 до 1000°C покрытий ВШ-27Ф с Фосполиолом-II и с антипиреном 2

Установлено, что замена Фосполиола-II в составе теплозащитного покрытия ВШ-27Ф на антипирен 2 не приводит к смещению температурного интервала выделения тепла в область более высокой температуры и снижению суммарной величины теплового эффекта.

Температуру на обратной стороне защищаемой поверхности при воздействии пламени с температурой до  $(1100 \pm 50)^\circ\text{C}$  определяли на образцах, состоящих из алюминиевого сплава (Д-16) толщиной 2 мм с нанесенным на него слоем теплозащитной шпатлевки ВШ-27Ф, содержащей экологически безопасный антипирен 2.



Установлено, что при одностороннем воздействии пламени с температурой  $(1100\pm 50)^\circ\text{C}$  на теплозащитное покрытие перепад температуры на конструктивном элементе составляет  $(710-800)^\circ\text{C}$ . Температура на тыльной стороне испытуемого образца зависит от толщины покрытия: при толщине  $(1,2\div 2,0)$  мм она составляет  $330-340^\circ\text{C}$ , при толщине 3,5 мм снижается до  $195-220^\circ\text{C}$ . После испытаний покрытие не имеет расслоений и вздутий. Наблюдались незначительные трещины ТЗМ, образовавшиеся вследствие деформации подложки при охлаждении (рисунок 6).

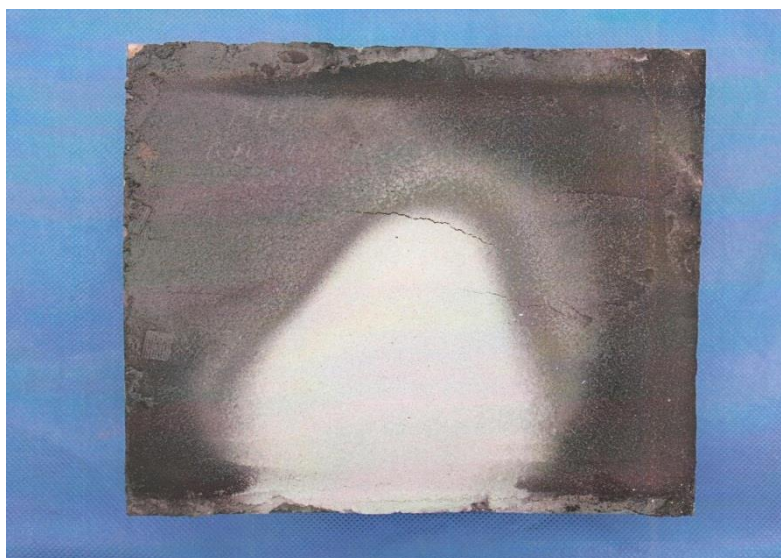


Рис. 6 – Образец теплозащитного покрытия типа ВШ-27Ф с антипиреном 2 после воздействия пламени с температурой  $1100^\circ\text{C}$  в течение 15 мин

### **Обсуждения и заключения**

На основе двух экспериментальных образцов экологически безопасных антипиренов, полученных от ФГУП «ГосНИИОХТ», изготовлены экспериментальные образцы шпатлевки ВШ-27Ф и исследованы их технологические физические и механические свойства.

По результатам исследований свойств экспериментальных образцов шпатлевки типа ВШ-27Ф, композиция, изготовленная с использованием антипирена 2 (содержание фосфора – 12,66 %), выбрана для дальнейших исследований.



Исследованы теплофизические и эксплуатационные свойства экспериментальных образцов ТЗП с антипиреном 2 в интервале температур 25–200°C (удельная теплоемкость, теплопроводность, температуропроводность). Установлено, что теплозащитное покрытие ВШ-27Ф с антипиреном 2 по температуропроводности, температурному коэффициенту линейного расширения, температурному интервалу выделения тепла и суммарной величине теплового эффекта аналогично характеристикам теплозащитного покрытия ВШ-27Ф с Фосполиоло-П. Температура на обратной (тыльной) стороне испытуемого образца зависит от толщины покрытия: при толщине (1,2÷2,0) мм она составляет 330–340°C, а при толщине 3,5 мм снижается до 195–220°C.

Теплозащитные функции покрытия ВШ-27Ф до температуры 200°C определяются совокупностью его теплофизических свойств. Выше этой температуры температурный перепад на защищаемой поверхности обеспечивается за счет абляции – интенсивного термоокислительного разложения покрытия, которое протекает в области 200–689°C со значительным экзотермическим эффектом.

По совокупности технологических свойств, а также по технологическому процессу изготовления, физико-механическим и эксплуатационным свойствам шпатлевка ВШ-27Ф с антипиреном 2, находится на уровне свойств шпатлевки ВШ-27Ф с Фосполиолом-П, однако, имеет квоту превосходства по повышенной экологической безопасности технологического процесса изготовления.

### **Благодарности**

Авторы выражают благодарность сотрудникам ФГУП «ГосНИИОХТ» С.А. Жесткову, М.Е. Жидкову, Е.А. Фокину за разработку новых экологически безопасных фосфорорганических антипиренов, а также сотруднице ФГУП «ВИАМ» Н.И. Швецу за ведение данной НИР.

## 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 нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). S. 16–21.
3. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
4. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 231–242.
5. Нормы летной годности самолетов транспортной категории: АП-25: утв. Постановлением 28-й сессии Совета по авиации и использованию воздушного пространства 11.12.2008. 3-е изд. с поправками 1–6. М.: Авиаиздат. 2009. 274 с
6. Чижова М.А., Хайруллин Р.З. Токсичность продуктов горения полимерных материалов при введении в их состав антипиренов // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. №9. С. 144–145.
7. Машляковский Л.Н. Органические покрытия пониженной горючести [Текст]: учеб. для вузов / Л.Н. Машляковский, А.Д. Лыков, В.Ю. Репкин – Л.: Химия, 1989. -184 с.
8. Зыбина О.А. Проблемы технологии коксообразующих огнезащитных покрытий [Текст]: монография / О.А. Зыбина, А.В. Варламов, С.С. Мнацаканов. – Новосибирск: Издательство «СИБПРИНТ», 2010. -50 с.
9. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.

10. Лукина А.И., Парахин И.В. Теплозащитные свойства гетероциклоцепных полимеров // Труды ВИАМ. 2016. №11(47). С 32–38. DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-11-4-4.

11. Torre L., Kenny J.M., Maffezzoli A.M. Degradation behavior of a composite material for thermal protection systems. Part I. Experimental characterization // Journal of Material Science. 2010. V. 33. №12. P. 3137–3143.

12. Березкин М.Ю., Турыгин В.В., Худенко А.В. и др. Электрохимический синтез разноразмещенных триалкилфосфатов // Электрохимия. 2011. Т. 47. №10. С. 1272–1275.

13. Застрогина О.Б., Швец Н.И., Постнов В.И., Серкова Е.А. Фенолформальдегидные связующие нового поколения для материалов интерьера // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 265–272.

14. Койтов С.А., Мельников В.Н. Анализ теплофизических свойств полимеров с целью выбора оптимального композиционного материала теплозащитного покрытия летательного аппарата // Вестник ЮУрГУ. 2012. №12. С. 194–198.

15. Пэйн Г.Ф. Технология органических покрытий [Текст]: учеб. для вузов / Г.Ф. Пэйн - Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1959. - 760 с.

16. Организация по запрещению химического оружия // Конвенция о химическом оружии. URL: <http://www.opcw.org/ru> (дата обращения: 01.04.2019).

17. Серкова Е.А., Застрогина О.Б., Барботько С.Л. Исследование возможности использования новых экологически безопасных фосфорорганических антипиренов в составе связующих для пожаробезопасных материалов интерьера // Труды ВИАМ. 2019. №2(74). С. 24–34. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-24-34

УДК 678

## **Термопластичные материалы в конструкции гибкого трубопровода системы кондиционирования воздуха летательных аппаратов**

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

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

### ***Аннотация:***

*В докладе представлены результаты разработки комплектующих для изготовления гибких трубопроводов системы кондиционирования воздуха летательных аппаратов, а именно тканепленочного материала марки ВРТ-12, содержащего в рецептуре полимерного покрытия термопластичный сополимер трифторхлорэтилена и винилиденфторида, благодаря которому обеспечена требуемая герметичность и возможность термосваривания материала, а также армирующей стренги на основе ПА-12, соответствующей требованиям АП-25 по горючести.*

### ***Ключевые слова:***

*система кондиционирования воздуха, гибкие трубопроводы, тканепленочный материал, сополимер трифторхлорэтилена и винилиденфторида, ПА-12, горючесть, герметичность.*

Система кондиционирования воздуха (СКВ) летательных аппаратов (ЛА) необходима для поддержания жизнедеятельности пассажиров и членов экипажа, а также работоспособности вспомогательной техники в полете. Масса трубопроводов СКВ составляет не менее 40% массы всей системы. В прошлом трубопроводы СКВ изготавливали из алюминиевых сплавов. Для современных самолетов трубопроводы СКВ с рабочей температурой до 200°C изготавливают из ПКМ. Применение ПКМ позволяет снизить массу детали, по сравнению с металлами до 50% [1–4]. Сейчас в авиационной промышленности все большее применение находят термопластичные материалы и композиции на их основе. Благодаря своей структуре термопласты обладают преимуществами по сравнению с металлами: они не подвержены коррозии, имеют малую плотность, просты в переработке [5].

Трубопроводы СКВ состоят из гибких и жестких элементов. Гибкие трубопроводы применяют для соединения жестких элементов, в местах изгибов и для подключения индивидуальных систем обдува пассажиров и экипажа, что позволяет сэкономить полезное пространство внутри фюзеляжа.

Гибкие трубопроводы СКВ 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 [1–4].

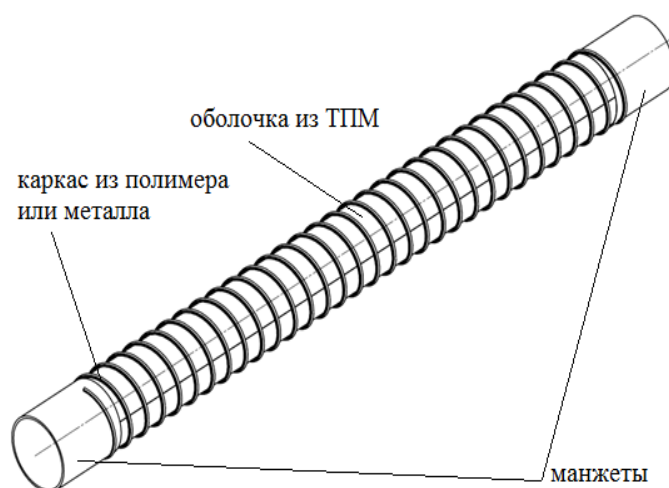


Рис. 1 – Схема гибкого трубопровода СКВ

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 [1, 2].

Мировым лидером по производству гибких трубопроводов СКВ является компания BWT Senior Aerospace (Англия) [6]. Она производит линейку гибких трубопроводов СКВ с рабочей температурой до 200°C для пассажирских самолетов компаний Boeing, Airbus, Embraer и др. Анализ составов гибких трубопроводов BWT представлен в таблице 1.

Таблица 1

BWT Senior Aerospace	тип U62	тип S4	тип SPS
ТПМ основа/покрытие	полиамид/ полиуретан	стеклоткань/ силикон	стеклоткань/ силикон
Армирующая спираль	полиамид	нержавеющая сталь	полисульфон
Клей для крепления армирующей спирали	полиуретан	силикон	
Диапазон рабочих температур, °C	от – 55 до 100	от – 55 до 200	
Горючесть	соответствие требованиям противопожарных норм для материалов внутренней отделки самолета		
Герметичность	материал должен быть герметичен при давлении не менее 0,01 МПа		

В результате проведенного анализа были сформированы требования к комплектующим для отечественного гибкого трубопровода из ПКМ.

Основными требованиями, предъявляемыми к ТПМ для СКВ, являются: низкая масса, пожаробезопасность (соответствие требованиям АП-25 по горючести), герметичность, устойчивость к различным эксплуатационным факторам, а также технологичность – покрытие материала должно обеспечивать возможность изготовления и ремонта рукава трубопровода методом термосваривания [1, 2].

В соответствии с предъявляемыми требованиями во ФГУП «ВИАМ» был разработан ТПМ для изготовления гибких трубопроводов СКВ ЛА, которому присвоена марка ВРТ-12. Материал ВРТ-12 изготавливают по разработанному техническим условиям. Основные свойства материала ВРТ-12 представлены в таблице 2.

Таблица 2

Свойства материала	Значения
Основа/покрытие	стеклоткань Э1-100/фторсополимер
Ширина, см	не менее 90
Масса 1 м <sup>2</sup> , г	258
Диапазон рабочих температур, °С	от – 60 до +80
Разрывная нагрузка, основа/уток при 20°С, Н	1507/864
Удлинение при разрыве основа/уток при 20°С, %	3,5/3,6
Горючесть по АП-25 Приложение F Часть 1	трудногорающий
Герметичность по СТО-1-595-20-581-2018	Степень герметичности при Ризб. 0,02 МПа после испытания в течение 15 мин., не менее 85 %
Гигроскопичность 24 ч. при φ=98%, %	0,3
Прочность сварного шва на отрыв, Н/мм	0,4-0,62
Прочность сварного шва на сдвиг, Н	707 (разрушение по материалу при величине нахлеста от 10 мм)

В связи с высокими требованиями по пожаробезопасности материал изготавливают из негорючих компонентов: на основе стеклоткани Э1-100 с

двусторонним наполненным фторсополимерным покрытием по растворной технологии.

Фторсополимеры химически и биологически инертны, негорючи, устойчивы к концентрированным кислотам и щелочам, алифатическим и ароматическим углеводородам, имеют высокую термостойкость до 200–250°C и морозостойкость, стойкость к старению при высоких температурах, отличаются низким влагопоглощением, при этом, в отличие от политетрафторэтилена растворяются в сложных эфирах и кетонах, поэтому на основе их изготавливают герметичные прозрачные покрытия, которые также являются хорошими изоляторами [7–9].

Одним из самых распространенных в авиационной промышленности фторсополимеров является сополимер трифторхлорэтилена и винилиденфторида, на основе которого в зависимости от молекулярной массы получают или фторкаучук с мол. массой  $10^6$ , или термопласт с мол. массой  $5 \cdot 10^4$ – $1,6 \cdot 10^5$ , который в зависимости от вязкости перерабатывают экструзией, прессованием и литьем под давлением.

Полимерную композицию для формирования покрытия готовили на основе фторкаучука, в который на вальцах вводили термопластичный фторсополимер. Далее полимерную композицию растворяли в сложном эфире. Раствор полимерной композиции послойно наносили на стеклоткань раклея с промежуточной сушкой каждого слоя, сначала на лицевую сторону ткани, потом на изнаночную.

ТПМ для гибких трубопроводов СКВ ЛА должен быть герметичен при давлении не менее 0,01 МПа. Исследование степени герметичности проводили на установке для определения пожаробезопасности материалов спасательных надувных конструкций, по специально разработанному СТО-1-595-20-581-2018. Степень герметичности материала при избыточном давлении 0,02 МПа за 15 мин должна составлять не менее 85% [1]. Испытание показало, что герметичность ТПМ зависит от соотношения



фторкаучука (ФК) и термопластичного фторсополимера (ТФП) в рецептуре полимерного покрытия, результаты испытания приведены в таблице 3. При соотношении ФК/ТФП 1/0,7 материал не был герметичным, из-за высокой эластичности ФК раствор полимерной композиции обладал низкой кроющей способностью, в результате в некоторых местах, в промежутках между нитями оставались сквозные отверстия. При соотношении ФК/ТФП 1/1,5 материал был герметичен, благодаря высокой кроющей способности Ф-32Л, однако имел повышенную липкость. При соотношении ФК/ТФП 1/1 при нанесении каждого слоя раствора полимерной композиции на промышленном оборудовании было обнаружено явление выпадения из раствора отдельных твердых частиц ТФП, которые негативно влияют на герметичность, на поверхность материала, что может быть связано с высокой скоростью испарения растворителя. Соотношение ФК/ТФП 1/1,2 позволяет получить ровное и гладкое полимерное покрытие без включений и сквозных отверстий, поэтому материал с полимерным покрытием по данной рецептуре соответствовал требованиям по герметичности.

Таблица 3

Соотношение ФК/ТФП	Характеристика полимерного покрытия	Степень герметичности при Ризб. 0,02 МПа после испытания в течение 15 мин., %
1/0,7	сквозные отверстия	0
1/1	твердые включения	50
1/1,2	ровное, гладкое без посторонних включений	99
1/1,5	повышенная липкость	95

Для снижения массы гибкого трубопровода и трудоемкости его изготовления шов гибкого рукава должен быть изготовлен методом

термосваривания. Способность к термосвариванию материала достигается за счет введения в рецептуру полимерного покрытия ТФП, однако для обеспечения возможности термосваривания, материал должен быть не вулканизирован.

Для исследования адгезионных свойств материала методом термосваривания в прессе получены образцы для исследования прочности сварного шва на отрыв и на сдвиг при нахлесте шва от 5 до 20 мм. Размеры рабочих участков образцов 25×100 мм.

В результате проведенных исследований было установлено, что механизм расслоения образцов является адгезионным т.е. происходит отделение полимерного покрытия от ткани, что говорит о качественном соединении свариваемых образцов. Прочность сварного шва на сдвиг при ширине шва от 10 мм выше прочности материала, при испытании происходит разрушение образца по материалу. Поэтому благодаря введению в рецептуру ТФП, полимерное покрытие материала обеспечило возможность изготовления рукава гибкого трубопровода СКВ методом термосваривания.

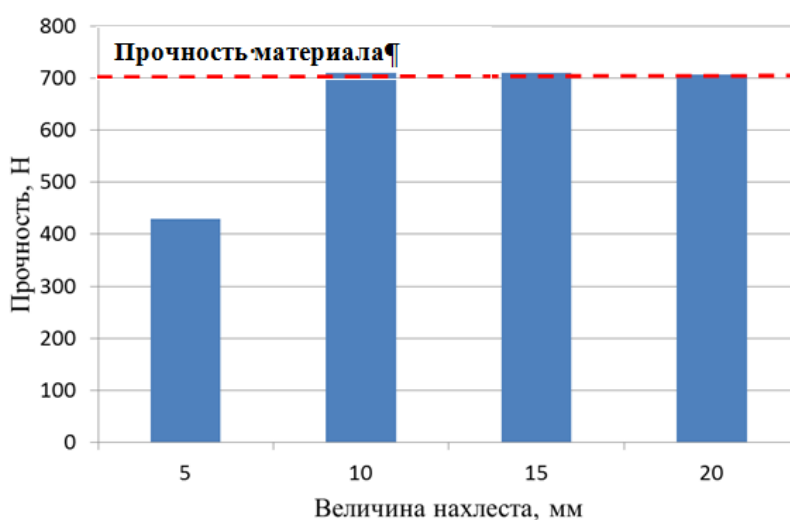


Рис. 2 – Зависимость прочности сварного шва ТПМ от величины нахлеста

Также было проведено испытание материала на соответствие требованиям АП-25.

Испытания показали, что образцы материала ВРТ-12 являются:

– трудносгорающими (продолжительность остаточного горения 0 с), что соответствует требованиям АП-25 Приложение F Часть 1 п. 853(a) по горючести;

– среднедымящими (группа дымообразования III), что соответствует требованиям АП-25 Приложение F Часть 1 п. 853(d) по дымообразованию;

– тепловыделение соответствует требованиям АП-25 Приложение F Часть 1 п. 853(d).

Результаты определения концентраций токсичных газов CO, CO<sub>2</sub>, HCl, HF, HCN, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S приведены в таблице 4. Концентрации токсичных газов соответствуют нормам Airbus.

Таблица 4

Испытания на определение концентрации CO, CO<sub>2</sub>, HCl, HF, H<sub>2</sub>S+SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, HCN

Наименование образца	Толщина, мм	Режим испытания	CO <sub>2</sub> , %	CO, мг/м <sup>3</sup>	HCl, ppm	HF, ppm	H <sub>2</sub> S+SO <sub>2</sub> , ppm	NO <sub>x</sub> , ppm	HCN, ppm
Нормы Airbus № 2520M1M015601	-	Горение	-	1153	150	100	100	100	150
		Пиролиз	-	1153	150	100	100	100	150
ВРТ-12	0,15	Горение	0,2	200	4	20	0	2	0,5
		Пиролиз	0,03	100	2	7	0	1	0,5

Исследована гигроскопичность материала в течение 24-х часов, обнаружено что разработанный материал обладает низким влагопоглощением.

Армирующая стренга для гибкого трубопровода СКВ должна также соответствовать требованиям АП-25 по горючести, быть гибкой и эластичной, и, при этом, достаточно жесткой, чтобы гибкий трубопровод быстро восстанавливал форму.

По результатам проведенного анализа научно-технической информации для изготовления армирующей стренги гибкого трубопровода выбран отечественный полиамид марки ПА-12Л, так как ПА-12 стоек к действию горюче-смазочных материалов, имеет низкое водопоглощение

(0,25%), однако он является горючим материалом. Для того чтобы термопластичный материал для армирования отвечал требованиям АП-25 по горючести, в него вводили антипирен - декабромдифенилоксид (ДБДФО). Температура по зонам в экструдере подбиралась с учетом температуры плавления ПА-12Л (180°C), чтобы при выходе из фильеры расплав имел достаточную вязкость для формирования стренги. Далее стренга охлаждалась в ванне с водой и поступала на линию производства полимерной нити, где проходила калибровка стренги по толщине от 1,7 до 2 мм и намотка в бобину.

Из стренги прессованием изготовлены образцы и исследована их горючесть по АП-25 Приложение F Часть 1. Установлено, что образцы армирующей стренги из ПА-12Л с добавлением ДБДФО являются самозатухающими (соответствуют требованиям АП-25 Приложение F Часть 1). Объемная плотность ПКМ составляет от 1032 до 1095 кг/м<sup>3</sup>.

### **Выводы**

Разработаны комплектующие для изготовления гибких трубопроводов СКВ ЛА, а именно ТПМ марки ВРТ-12 для изготовления рукава и армирующая стренга на основе ПА-12 для формирования каркаса гибкого трубопровода, соответствующие требованиям АП-25 по горючести.

Введение термопластичного сополимера трифторхлорэтилена и винилиденфторида в рецептуру полимерного покрытия разработанного ТПМ марки ВРТ-12 обеспечило требуемую герметичность материала, а также возможность термосваривания материала для изготовления рукава гибкого трубопровода СКВ ЛА.

Полимерное покрытие материала ВРТ-12 на основе сополимера трифторхлорэтилена и винилиденфторида обеспечило соответствие

требованиям противопожарных норм для материалов внутренней отделки самолета материала ВРТ-12.

Выбраны компоненты и отработаны технологические режимы изготовления армирующей стренги из ПА-12 для изготовления гибкого трубопровода СКВ ЛА. По горючести термопластичный материал для изготовления армирующей стренги соответствует требованиям АП-25, приложение F, ч. 1.

#### Литература

1. Иванов М.С., Вешкин Е.А., Сатдинов Р.А., Донских И.Н. Новый отечественный тканепленочный материал для изготовления гибких трубопроводов системы кондиционирования воздуха летательных аппаратов // Труды ВИАМ в печати.

2. Иванов М.С., Вешкин Е.А., Сатдинов Р.А., Донских И.Н. Тканепленочный материал для изготовления гибких элементов системы кондиционирования воздуха в летательных аппаратах // В сборнике: Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения. Сборник докладов конференции. ФГУП ВИАМ. Москва, 2018. С. 147.

3. Сатдинов Р.А., Вешкин Е.А., Постнов В.И., Стрельников С.В. Воздуховоды низкого давления из ПКМ в летательных аппаратах // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2016. №8. Ст.8. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.02.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-8-8.

4. Вешкин Е.А., Сатдинов Р.А., Постнов В.И., Стрельников С.В. Современные полимерные материалы для изготовления элементов системы кондиционирования воздуха в летательных аппаратах // В сборнике: Полимерные композиционные материалы и производственные

технологии нового поколения. Сборник докладов конференции. ФГУП ВИАМ. Москва, 2017. С. 16.

5. Иванов М.С. Нестерова Т.А. Платонов М.М. Полупроницаемые мембраны для процесса вакуумной инфузии ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2017. №2. Ст.7. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.02.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-7-7.

6. Ultra-lightweight air distribution & insulation systems // [www.senioraerospacebwt.co.uk](http://www.senioraerospacebwt.co.uk) (дата обращения 15.02.2019)

7. Нестерова Т.А., Николаева М.М., Барботько С.Л., Гертер Ю.А. Многослойный защитно-декоративный материал «Полиплекс для декорирования деталей в салонах самолетов и вертолетов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал. 2013 № 8. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 15.02.2019).

8. Михайлин Ю.А. Фторопласты // ИБ ПМ № 1 (56), 2004 г.

9. 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, т. L.П, №3, 2008.

УДК 678.747.2:620.165.79

## **Материалы для аддитивных технологий на основе полиэфирэфиркетонов**

Кирин Б.С.<sup>1</sup>, к.т.н.; Ларионов С.А.<sup>1</sup>; Лонский С.Л.<sup>1</sup>; Малышенко С.В.<sup>1</sup>;  
Петрова Г.Н.<sup>1</sup>, к.т.н.; Сорокин А.Е.<sup>1</sup>, к.т.н.

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 результаты проведенных во ФГУП «ВИАМ» исследований в области 3D-печати для авиастроения на основе полиэфирэфиркетонов.*

*Применение таких материалов в конструкциях летательных аппаратах потенциально позволит снизить массу деталей и повысить технологичность их изготовления.*

### ***Ключевые слова:***

*полиэфирэфиркетон, аддитивные технологии, селективное лазерное спекание, 3D-печать, послойное наплавление, послойный синтез.*

## **Введение**

В настоящий момент для развития авиационной промышленности особое значение приобретают перспективные инновационные технологии, позволяющие одновременно повышать эксплуатационные свойства материалов и увеличивать их технологичность [1–4]. Также важными аспектами производства становятся его экологичность и безотходность.

Такие технологии базируются на широком использовании информационных технологий, систем автоматизации и искусственного интеллекта, позволяющих оперативно осуществлять подстройку технологического процесса под требования конкретного момента и свойства новых материалов [5–9].

Значительным потенциалом для решения подобных задач обладают 3D-технологии, благодаря своей универсальности, широким возможностям адаптации, малой доле отходов и высокой степени автоматизации. Рынок таких технологий и материалов для них непрерывно растет [10–15]

Основными методами 3D-печати термопластичных материалов на текущий момент являются: послойное наплавление (FDM-печать) и селективное лазерное спекание (SLS-печать). В первом случае полуфабрикатом для 3D-печати является полимерный филамент, во втором – порошковая композиция.

Выбор метода 3D-печати для изготовления конкретных изделий обусловлен рядом факторов, таких как свойства исходного материала и требуемые свойства конечного изделия, его конфигурация и требуемая производительность процесса. Так, изделия, полученные FDM-методом, часто требуют дополнительной механической обработки из-за высокой шероховатости поверхности и необходимости печати не входящих в конструкцию детали поддерживающих элементов. Кроме того, филамент для FDM-печати производится на экструзионных линиях с высокими



допусками по диаметру, что требует существенных расходов на его получение из гранулированного или порошкообразного сырья.

Однако SLS-печать предъявляет достаточно высокие требования к качеству полимерных материалов, так что печать из обычных полимерных порошков, представленных на рынке, далеко не всегда возможна.

Отечественный рынок полимерных материалов и оборудования для 3D-печати характеризуется высокой насыщенностью предложений импортных решений в области материалов общего назначения и ограничениями в области высокотехнологичной продукции. Санкционные ограничения, установленные рядом зарубежных государств, не позволяют отечественным предприятиям закупать современные высокоэффективные конструкционные полуфабрикаты для аддитивных технологий и установки для изготовления изделий. При этом отечественные разработки в данной области представлены на рынке фрагментарно и не позволяют решать стоящие перед промышленностью задачи.

Поэтому особую актуальность приобретают исследования, направленные на разработку отечественных высокоэффективных материалов для аддитивных технологий, способных составить успешную конкуренцию импортным аналогам.

Одними из перспективных материалов для 3D-печати являются полиэфирэфиркетоны [16–19]. Их достоинства – высокие физико-механические свойства и термостабильность, стойкость к агрессивным средам, химическая инертность, определяют круг задач, которые могут быть решены благодаря применению этих материалов. В частности, полиэфирэфиркетоны применяют при изготовлении деталей авиационной техники, работающих под механическими нагрузками при повышенных температурах. В то же время серьезным недостатком РЕЕК является трудность его переработки в изделия и полуфабрикаты, связанная с очень высокими для термопласта температурами кристаллизации и плавления,

невозможностью эффективного растворения в растворителях, трудностью измельчения в дробилках, склонностью к накоплению статического электричества порошками и рядом других факторов [20–22].

Полиэфирэфиркетоны перерабатываются в изделия как FDM (филамент), так и SLS (порошок) методами 3D-печати. Требования к филаменту включают, прежде всего, соблюдение допусков на его диаметр (порядка  $1,75 \pm 0,1$  мм для большинства 3D-принтеров) и температуру плавления. Для переработки SLS-порошков особое значение имеют фракционный состав, сферичность и шероховатость частиц полимера.

Работа проведена в рамках реализации комплексного научного направления 13.2.: Конструкционные ПКМ («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

#### **Материалы и методы**

Полуфабрикаты для 3D-печати изготавливались в работе из полиэфирэфиркетонов производства Англии и Китая марок Victrex 90G, 150G, 380G и Zyreek 550PF и 330UPF.

Фракционный состав порошкового полиэфирэфиркетона исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью микроскопа TESCAN VEGA 3 XMU в режиме вторичных электронов при увеличениях от  $\times 200$  до  $\times 10000$ .

Для исследования фракционного состава опытные образцы порошков полиэфирэфиркетона наносились на поверхность токопроводящего скотча на основе углерода, после чего на поверхность образцов наносили в вакуумной установке для магнетронного напыления Q150R ES слой золота.

Количественная обработка полученных данных фракционного состава проводилась с применением программного обеспечения анализа изображений ImageScope Color.

Температуры стеклования, кристаллизации и плавления (°C) определяли по ГОСТ Р 55134-2012, температуру деструкции (°C) по ГОСТ 29127-91.

Угол естественного откоса определяли по ГОСТ 27802-93, насыпную плотность по ГОСТ 11035.1-93, диаметр филамента по ГОСТ 33694-2015, влажность – по ГОСТ Р 56721-2015.

### **Результаты и обсуждение**

В работе были проведены исследования, направленные на разработку требований к композициям на основе полиэфирэфиркетона (ПЕЕК) для переработки методами FDM и селективного лазерного спекания (SLS).

Переработка термопластичных композиций методом FDM – печати осуществлялась на их полуфабрикатах – филаментах (экструдатах). Образцы полимерных филаментов для 3D-печати в данной работе получали экструзией на двухшнековом экструдере. Для исследований были выбраны ПЕЕК фирмы Victrex марок 90, 150 и 380G.

Одним из определяющих факторов для получения качественного экструдата для использования в FDM технологии является влажность исходного материала. Для полиэфирэфиркетонов влажность гранулята составляет около 0,3-0,4 масс. %. Достаточно высокая температура переработки полимера (до 450°C) приводит к интенсивному испарению содержащейся в нем влаги с образованием дефектов в виде пузырьков и раковин, что требует предварительной продолжительной сушки. При этом уже после нескольких часов пребывания ПЕЕК на открытом воздухе влажность высушенного материала возрастает настолько, что в экструдате начинают образовываться дефекты. Поэтому, если нет возможности использовать материал непосредственно после сушки, его следует хранить в герметичной емкости не дольше 1 суток.

Для переработки филамента FDM-методом определяющее значение имеет стабильность геометрических размеров филамента и отсутствие дефектов. Жесткие требования предъявляются, прежде всего, к соблюдению допусков на диаметр филамента, а также к качеству его поверхности – наличию пор, раковин и посторонних включений.

Проведенные исследования показали, что полученный филамент обладает значительной разнотолщинностью, не всегда удовлетворительной с точки зрения его переработки на FDM-принтере. В настоящий момент общепринятым требованием к качеству филамента является разнотолщинность в пределах до  $\pm 0,1$  мм (диаметр филамента –  $1,75 \pm 0,1$  мм), что в большинстве случаев обеспечивает получение на принтере качественных образцов или изделий. Полученные в ходе работы образцы филамента характеризовались разнотолщинностью от 0,09 до 0,16 мм. По всей видимости, причиной этого являлись особенности технологии получения методом экструзии, в частности использование метода свободной калибровки стренг полимера с последующим охлаждением на воздухе. Опробованная в ходе работы схема водяного охлаждения не позволила улучшить качество филамента из-за слишком активного протекания процессов кристаллизации на входе в охлаждающую ванну, приводящих к короблению филамента. Следовательно, проблема снижения разнотолщинности филамента требует применения калибраторов специальной конструкции с охлаждением стренги полимера в контакте с металлической термостатируемой оснасткой.

Результаты измерения диаметров филаментов полиэфирэфиркетонов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Разнотолщинность филаментов на основе различных марок РЕЕК  
фирмы Victrex (Англия)

Марка материала	Диаметр, мм
Victrex 90G	1,74±0,09
Victrex 150G	1,83±0,09
Victrex 380G	1,77±0,16

Из приведенных данных видно, что филамент, полученный из РЕЕК марки Victrex 150G, не удовлетворяет требованиям по диаметру, а филамент РЕЕК на основе марки Victrex 380G – по точности соблюдения размеров. Различия в качестве полученных материалов объясняются, по-видимому, различиями в вязко-упругом течении расплавов различных марок полиэфирэфиркетонов, что приводит к более интенсивным релаксационным изменениям стренг марок с большей упругой составляющей течения.

Результаты исследования температур плавления, кристаллизации и деструкции исследуемых филаментов РЕЕК методом ДСК приведены в табл. 2

Таблица 2

Температурные переходы филаментов различных марок РЕЕК  
фирмы Victrex (Англия)

Марка материала	Температура кристаллизации, °С	Температура плавления, °С	Температура деструкции, °С
Victrex 90G	302	342	568
Victrex 150G	307	344	574
Victrex 380G	301	342	577

Из полученных данных видно, что переработка всех марок полиэфирэфиркетонов возможна в одних и тех же температурных интервалах, однако на практике установлено, что марки с большей молекулярной массой имеют существенно большую вязкость расплава, что требует коррекции температур переработки в сторону их увеличения.

Согласно полученным данным, показатель текучести расплавов марок Victrex 90G, 150G и 380G при 400°C составляет 120, 56 и 31 г/10 мин, а марок Zyreex 550PF и 330UPF 7 и 45 г/10 мин соответственно.

Таким образом, для переработки композиций полиэфирэфиркетона методом FDM филамент на основе РЕЕК должен отвечать следующим требованиям:

- диаметр филамента  $1,75 \pm 0,1$  мм;
- температура плавления  $350 \pm 15^\circ\text{C}$ ;

Для реализации этих показателей перед переработкой филамента необходима сушка полиэфирэфиркетониров. Экструзионная линия по производству филамента должна комплектоваться калибратором. Температуры переработки материала зависят от его ММ: с возрастанием ММ их значения увеличиваются.

В работе были также проведены исследования, направленные на разработку технических требований для применения композиций РЕЕК для переработки методом SLS.

Ранее во ФГУП «ВИАМ» проводились работы по переработке порошковых материалов на основе полиэфирэфиркетониров различных марок в образцы методом лазерного селективного спекания. В ходе работ возник ряд технологических проблем, не позволяющих получать на существующем оборудовании образцы со стабильными свойствами. Так, в ходе разравнивания новых слоев материала ножом установки на поверхности материала возникали дефекты в виде полос и задиров, что не давало возможность равномерно наносить новые слои образцов. Образование данных дефектов связано с комкованием материала (рис. 1).



Рис. 1 – Комкование порошка РЕЕК в камере построения образца

Для улучшения технологичности существующих порошков для селективного лазерного спекания на базе марок полиэфирэфиркетонов Zypeek 550PF и 330UPF были проведены исследования их гранулометрических характеристик. Распределение частиц по размерам изучали методом сканирующей электронной микроскопии. Было установлено, что указанные марки существенно различаются по гранулометрическому составу: марка 330UPF имеет вдвое меньший средний размер частиц по сравнению с маркой 550PF. Кроме того, существенно различаются интервалы распределения размеров. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3

Размеры частиц порошков различных марок РЕЕК фирмы Zypeek (Китай)

Размер частиц, мкм	Zypeek 550PF	Zypeek 330UPF
$D_{\text{мин}}$	17,2	8,7
$D_{\text{ср}}$	40,3	19,1
$D_{\text{макс}}$	69,9	32,1

Описанные выше технологические проблемы наблюдаются для ряда различных порошков и не коррелируют напрямую с данными по размеру частиц. Тем не менее, одним из требований к SLS-композициям является минимальная полидисперсность частиц. Также существует минимальный

размер частиц, ниже которого переработка порошков методом SLS не рекомендуется. Данный размер варьируется от 60 до 120 мкм в зависимости от типа материала и конкретных условий проведения процесса. Таким образом, в дальнейшей работе рекомендуется выбирать марки PEEK с большим размером частиц и минимальной полидисперсностью.

Исходя из теоретических представлений о процессе, определяющей технологической характеристикой для процесса разравнивания слоёв полимера при переработке методом лазерного спекания является сыпучесть порошка. Результаты исследования сыпучести методом определения угла естественного откоса приведены на рис. 2.

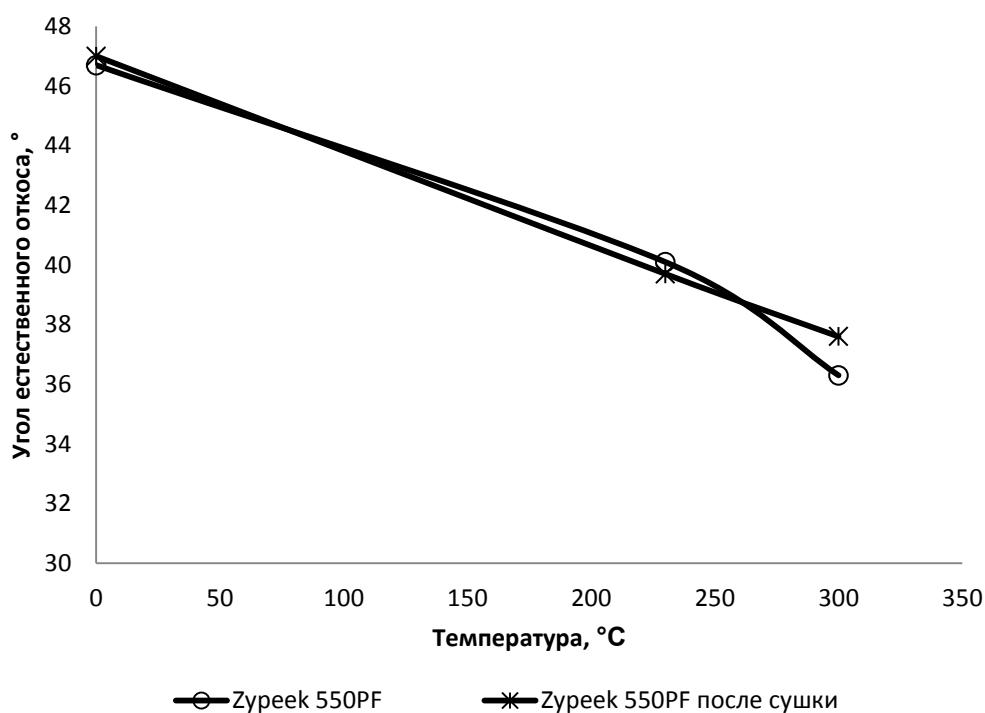


Рис. 2 – Зависимость угла естественного откоса порошков полиэфирэфиркетонов марки Zyrepek 550PF от температуры термообработки

Известно, что сыпучесть порошков существенно зависит от их насыпной плотности. Поэтому в работе были проведены исследования по направленному регулированию насыпной плотности порошков полиэфирэфиркетонов с целью увеличения их сыпучести. Для этого



порошки подвергали термообработке в термошкафу. Установлено, что термообработка позволяет существенно повысить насыпную плотность композиций, при этом сушка материала также оказывает положительное влияние на сыпучесть. Результаты приведены на рис 2, 3, 4. Таким образом, результаты исследований могут быть использованы на практике для регулирования сыпучести композиций для селективного лазерного спекания.

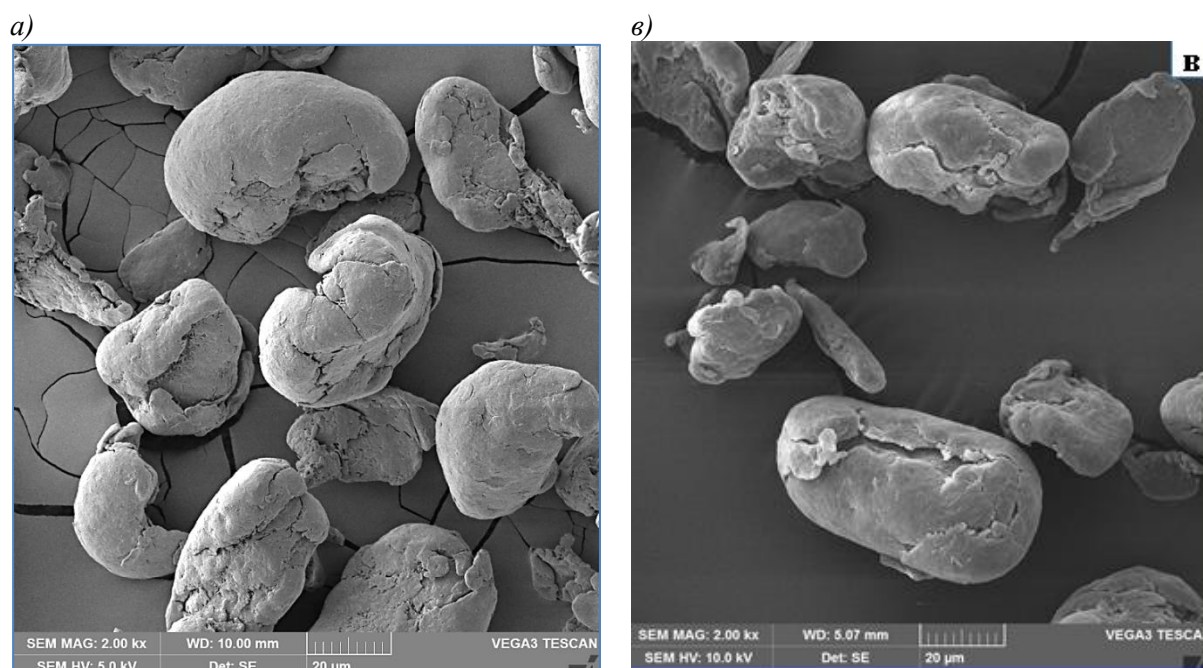


Рис. 3 – Частицы полиэфирэфиркетона марки Zуреек 550PF до (а) и после (в) отжига

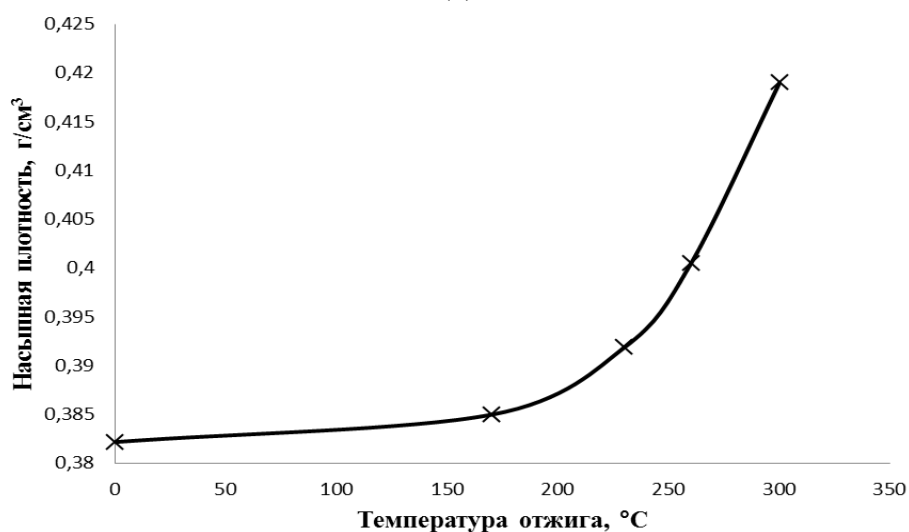


Рис. 4 – Зависимость насыпной плотности порошка полиэфирэфиркетона от температуры отжига при времени отжига 15 ч

В результате отжига удалось существенно (до 14%) повысить насыпную плотность полиэфирэфиркетонов, при этом сыпучесть материала выросла примерно на 25%. Данный эффект связан с резким увеличением скорости кристаллизации полиэфирэфиркетонов при повышенных температурах, что приводит к росту плотности частиц за счет большей упорядоченности структуры кристаллических областей – на кривой ДСК наблюдается увеличение пика кристаллизации. Дальнейший рост времени выдержки или температуры отжига лимитируется появлением признаков деструкции полимера (изменение цвета), что должно приводить к ухудшению физико-механических свойств изделия.

Важным фактором, влияющим на сыпучесть порошков полимеров, является форма их частиц, шероховатость и наличие дефектов на поверхности. Как видно из приведенных на рис. 3 микрофотографий, полиэфирэфиркетоны производства компании Zureek состоят в основном эллиптических частиц различных размеров с небольшой (до 5%) примесью удлиненных вытянутых частиц, которые должны оказывать негативное влияние на сыпучесть композиции. Их выделение из основной фракции полимера, или использование порошка без такой примеси должно существенно повысить технологичность материала.

Также микрофотографии показывают, что дефектность поверхности частиц и размеры частиц снижаются после термообработки (рис. 5), что также открывает определенные возможности по улучшению технологичности композиций за счет предварительной подготовки порошков.

В работе было исследовано влияние влажности порошков полиэфирэфиркетонов на их сыпучесть. Результаты исследования влажности полиэфирэфиркетонов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Влажность различных марок РЕЕК фирмы Zyreek (Китай)

Марка материала	Влажность, %	Остаточная влажность после 3 ч. сушки, %
Zyreek 550PF	0,42	0,02
Zyreek 330UPF	0,41	0,02

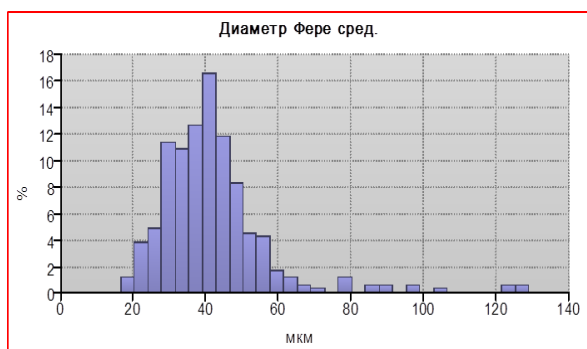
Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сформулировать основные требования к композициям для переработки методом селективного лазерного спекания на основе полиэфирэфиркетонов:

- фракционный состав: 60–100 мкм (80%);
- частицы преимущественно сферической формы;
- насыпная плотность  $\geq 0,35$  г/см<sup>3</sup>

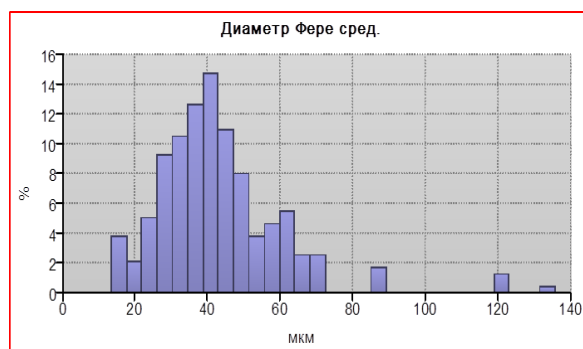
Кроме того, необходимо отметить, что огромное значение для качественной переработки порошков полиэфирэфиркетонов методом SLS имеет предварительная подготовка материала – сушка, фракционирование, отжиг и т.п. Проведение предварительной подготовки материала на основании анализа данных его входного контроля позволяет существенно повысить технологичность.

В то же время проведенные в работе исследования, направленные на регулирование фракционного состава порошков методом измельчения в дробилках специальной конструкции, показали, что технологии, традиционно используемые для таких порошков термопластов как полиамид или поливинилхлорид не позволяют эффективно управлять фракционным составом РЕЕК в силу его очень высоких физико-механических характеристик. Так, на рис. 5 приведены гистограммы распределения частиц по размерам порошка полиэфирэфиркетона марки Zyreek 550UPF до и после измельчения в роторной дробилке в течение 1 ч при 550 об/мин.

а)



б)



в)

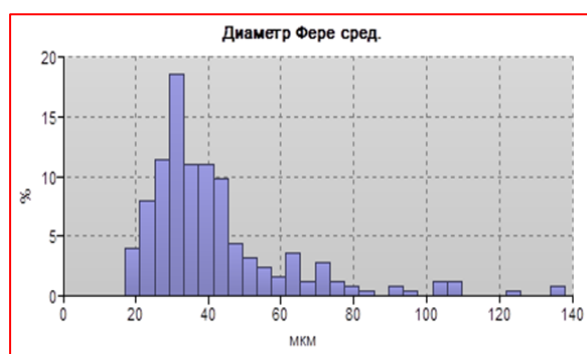


Рис. 5 – Гистограммы распределения частиц по размерам порошка полиэфирэфиркетона марки Zureek 550UPF до (а) и после (б) измельчения в дробилке, после отжига (в)

## Заключение

В работе проведена сравнительная оценка импортных полиэфирэфиркетонеров производства Англии и Китая в качестве материалов для аддитивных технологий.

Установлено, что исследованные промышленные марки РЕЕК импортного производства не могут быть эффективно переработаны методом селективного лазерного спекания без предварительной подготовки из-за их недостаточной сыпучести. Эти материалы требуют предварительной подготовки к переработке. Полученные для переработки методом послойного направления полуфабрикаты обладают значительной разнотолщинностью, что говорит о необходимости совершенствования технологии их изготовления.

Сформулированы основные требования к полуфабрикатам на основе полиэфирэфиркетонов для SLS и FDM методам 3D-печати.

#### 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. Тенденции и ориентиры инновационного развития России // Сб. науч.-информ. материалов. 3-е изд. М.: ВИАМ. 2015. 720 с.
3. Каблов Е.Н. Аддитивные технологии – доминанта национальной технологической инициативы // Интеллект и технологии, 2015. №2(11). С. 52–55.
4. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
5. Bikas H., Stavropoulos P., Chryssolouris G. Additive manufacturing methods and modeling approaches: a critical review // International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2016. Vol. 83. P. 389–405. DOI: 10.1007/s00170-015-7576-2.
6. Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Сорокин А.Е., Сапего Ю.А. 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.
7. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты

// Авиационные материалы и технологии, 2017. №S. С. 264–271. DOI 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.

8. Николаев А.Ф. Термостойкие полимеры. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1988. С. 3–11.

9. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2008. 822 с.

10. Головкин Г.С. Технологические свойства термопластичных связующих для армированных пластиков // Пластические массы. 2005. №1. С. 35–40

11. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я., Старостина И.В. Литые термопласты для изделий авиационной техники // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. №6. С. 10–15.

12. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы на их основе. СПб.: Профессия, 2006. 33-346 с.

13. 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.

14. Петрова Г.Н., Старостина И.В., Румянцева Т.В, Сапего Ю.А. Эффективность по-вышения качества изделий из поликарбоната термообработкой // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №9 (57 ). С Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.03.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-9-6-6.

15. Тростянская Е.Б., Степанова М.И., Рассохин Г.И. Теплостойкие линейные полимеры. - РГАСХМ, Ростов н/Д, 2002. - 3 - 22 с.

16. Кирин Б.С., Мишкин С.И., Тихонов Н.Н., Осипчик В.С. Разработка материалов на основе полимолочной кислоты с улучшенными

технологическими свойствами// Пластические массы - 2013. – № 9. – С. 61–64.

17. PEEK™ - polymer für hohe Beanspruchungen. – Galvanotechnik, 2004, v. 95, № 3 - 779 с.

18. Мажирин П.Ю. Полифениленсульфид в авиастроении.// Полимерные материалы, 2003. № 2. 22 - 24 с.

19. Un polymère pour applications «haute température». - Matériaux et Techniques, 2003, 91, № 3 – 4 - 52, 3 с.

20. Тростянская Е.Б., Степанова М.И., Рассохин Г.И. Теплостойкие линейные полимеры. - РГАСХМ, Ростов н/Д, 2002. - 3 - 22 с.

21. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения / Е.Н. Каблов // Редкие земли. 2014. №3. С. 8–13.

22. Buznik V.M., Kablov E.N. ARCTIC MATERIALS SCIENCE: CURRENT STATE AND PROSPECTS // Herald of the Russian Academy of Sciences, 2017. Т. 87. No. 5. P. 397-408.

23. Лазарева Т.К., Ермакин С.Н., Костягина В.А. Проблемы создания композиционных материалов на основе конструкционных термопластов // Успехи в химии химической технологии. 2010. Т. 24. №4. С. 58–63.



УДК 628.517.699.844

**Исследование свойств полимерного композиционного материала с интегрированным вибропоглощающим слоем**

Сагомонова В.А.<sup>1</sup>; Целикин В.В.<sup>1</sup>;  
Сорокин А.Е.<sup>1</sup>, к.т.н.; Гуляев А.И.<sup>1</sup>, к.т.н.;  
Большаков В.А.<sup>1</sup>

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 и структуры экспериментальных образцов стеклопластиков с внутренним вибропоглощающим слоем. 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 слоистого пластика определяется составом внутреннего вибропоглощающего слоя и соответствует температурной области его стеклования.*

*Подтверждено предположение о том, что снижение прочностных свойств ПКМ при внедрении в его структуру внутреннего вибропоглощающего слоя происходит вследствие недостаточной совместимости компонентов конструкционных и вибропоглощающего слоев, в частности, в результате протекания реакции между ними.*

**Ключевые слова:**

*полимерный композиционный материал, вибропоглощающий слой, коэффициент механических потерь, прочность при изгибе, совместимость, электронная микроскопия.*



В авиастроении обеспечение акустической комфортности в кабине экипажа и пассажирском салоне является одним из факторов, определяющих конкурентоспособность самолетов.

В то же время развитие работ по созданию перспективной авиационной техники военного и гражданского назначения невозможно без применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) [1].

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 [2]. 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 –  $\operatorname{tg}\delta$ ). 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.

Однако, как показывает практика, ПКМ имеют низкие, на уровне металлов, вибропоглощающие свойства [3-10]. Например, коэффициент механических потерь ( $\operatorname{tg}\delta$ ) углепластика ВКУ-39, стеклопластиков ВПС-47, ВПС-48 производства ФГУП «ВИАМ» при  $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$  и частоте 100–1000 Гц составляет 0,001-0,01.

Традиционным подходом к повышению вибродемпфирующих характеристик ПКМ является использование связующих, обладающих повышенными вибропоглощающими свойствами. Для этой цели преимущественно используются матрицы на основе термоэластопластов,

которые являются более эластичными по сравнению с реактопластами и жесткими термопластичными связующими (например, полибутилентерефталатом) [11, 12]. К этой же группе может быть отнесена модификация полимерной матрицы за счет введения повышающих гибкость добавок, например, рассмотренная в работе [13].

Другое направление разработки ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами сосредоточено на исследовании влияния армирующего наполнителя на вибродемпфирующие свойства слоистого пластика: его химической природы, состава, схемы укладки конструкционных слоев. Так в работах [8, 14] показано, что наиболее эффективными для достижения этой цели являются ориентация конструкционных слоев под углом  $[90^\circ/0^\circ/\pm 60^\circ]$ ,  $[0^\circ/90^\circ]$ , а влияние природы армирующих слоев на демпфирующие свойства слоистой конструкции приведено в [10].

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  $\text{tg}\delta=0,08-0,13$  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.

Об актуальности данного научного направления свидетельствует большое количество исследований, посвященных повышению вибропоглощающих свойств слоистых пластиков, спонсируемых мировыми лидерами по производству ПКМ – Toray Industries, SMAC, Eurocopter France, Cytec, Toho Tenax, DuPont-Toray Co Ltd., 3M Innovative Properties Company, Teijin [11, 13, 15–21].

#### **Материалы и методы**

Объектами исследования являлись экспериментальные образцы стеклопластиков, включающие конструкционные слои на основе различных стеклотканей (Т-10-14, Т-15(П)-76, Т-64 (ВМП)-78, Т-60/2 ВМП-14) и эпокси-каучукового связующего и внутренний вибропоглощающий слой двух вариантов – на основе термопластичного полиуретана или модифицированного поливинилацетата.

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.

Образцы ПКМ с повышенными вибропоглощающими свойствами изготавливались способом прессования. На рисунке 1 продемонстрирована возможность изготовления из них элемента конструкции одинарной кривизны.



Рис. 1 – Элемент конструкции, выполненный из ПКМ с внутренним вибропоглощающим слоем

Прочность при изгибе при  $T=20^{\circ}\text{C}$  определяли по ГОСТ 25.604-82.

Исследование температурной зависимости коэффициента механических потерь проводили на термоанализаторе динамическо-механической модификации фирмы NetzschDMA 242 С (в статической воздушной среде) в условиях трехточечного изгиба в диапазоне температур от  $-60^{\circ}\text{C}$  до  $+80^{\circ}\text{C}$  (скорость нагрева  $3^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$ ) и при частоте 100 Гц в соответствии с СТО 1-595-36-464-2015. Образец размерами  $10\times 50$  мм располагался на двух призматических опорах, переменная нагрузка прикладывалась к его середине посредством подвижной призматической опоры.

Для исследования микроструктуры композита на границе раздела фаз вибропоглощающего и конструкционных слоев были изготовлены микрошлифы. С целью устранения эффекта зарядки материала на поверхность микрошлифов наносили токопроводящий слой (слой платины толщиной 10–15 нм) на установке магнетронного напыления JFC-1600.

Исследование микрошлифов проводили на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA 10 при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе пучка 200 пА в режиме вторичных электронов.

### Результаты и их обсуждение

Результаты исследования механических свойств экспериментальных образцов ПКМ с внутренним вибропоглощающим слоем, в том числе в сравнении с пластиками, не содержащими интегрированный слой, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Механические свойства слоистых пластиков

Образцы	Армирующий наполнитель конструктивных слоев			
	T-10	T-60	T-64	T-15
Прочность при изгибе, МПа				
ПКМ, не содержащий внутренний вибропоглощающий слой	570	630	-	-
ПКМ с внутренним вибропоглощающим слоем на основе термопластичного полиуретана	220	470	350	250
ПКМ с внутренним вибропоглощающим слоем на основе поливинилацетатной пленки	150	255	120	110

Как и следовало ожидать, внедрение вибропоглощающего слоя во внутреннюю структуру слоистого пластика приводит к снижению его механических характеристик, что согласуется с имеющимися литературными данными [22, 23].

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 конструктивных слоев стеклоткани Т-60, а наименьшее – Т-10. 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.

Из сравнения представленных на рисунке 2 температурных зависимостей коэффициента механических потерь экспериментальных образцов ПКМ с внутренним вибропоглощающим слоем и образцов стеклопластиков на основе стеклотканей Т-15 и Т-60 (не содержащими интегрированный слой) следует, что, в отличие от механических характеристик, внедрение вибропоглощающего слоя во внутреннюю структуру ПКМ приводит к значительному росту их демпфирующих свойств.

Также из представленных на рисунке 2 температурных зависимостей коэффициента механических потерь видно, что максимум вибропоглощения экспериментальных образцов ПКМ с интегрированным вибропоглощающим слоем определяется составом внутреннего вибропоглощающего слоя – в частности, его температурой стеклования. Так, для образцов с вибропоглощающим слоем из термопластичного полиуретана он находится в области  $-10...+40^{\circ}\text{C}$ , а со слоем из поливинилацетатной пленки соответствует температурам  $+35...+60^{\circ}\text{C}$ .

Следует также отметить, что образцы ПКМ с внутренним вибропоглощающим слоем из поливинилацетатной пленки по демпфирующим свойствам и в особенности по величине  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  значительно превосходят аналогичные образцы с интегрированным слоем из термопластичного полиуретана.

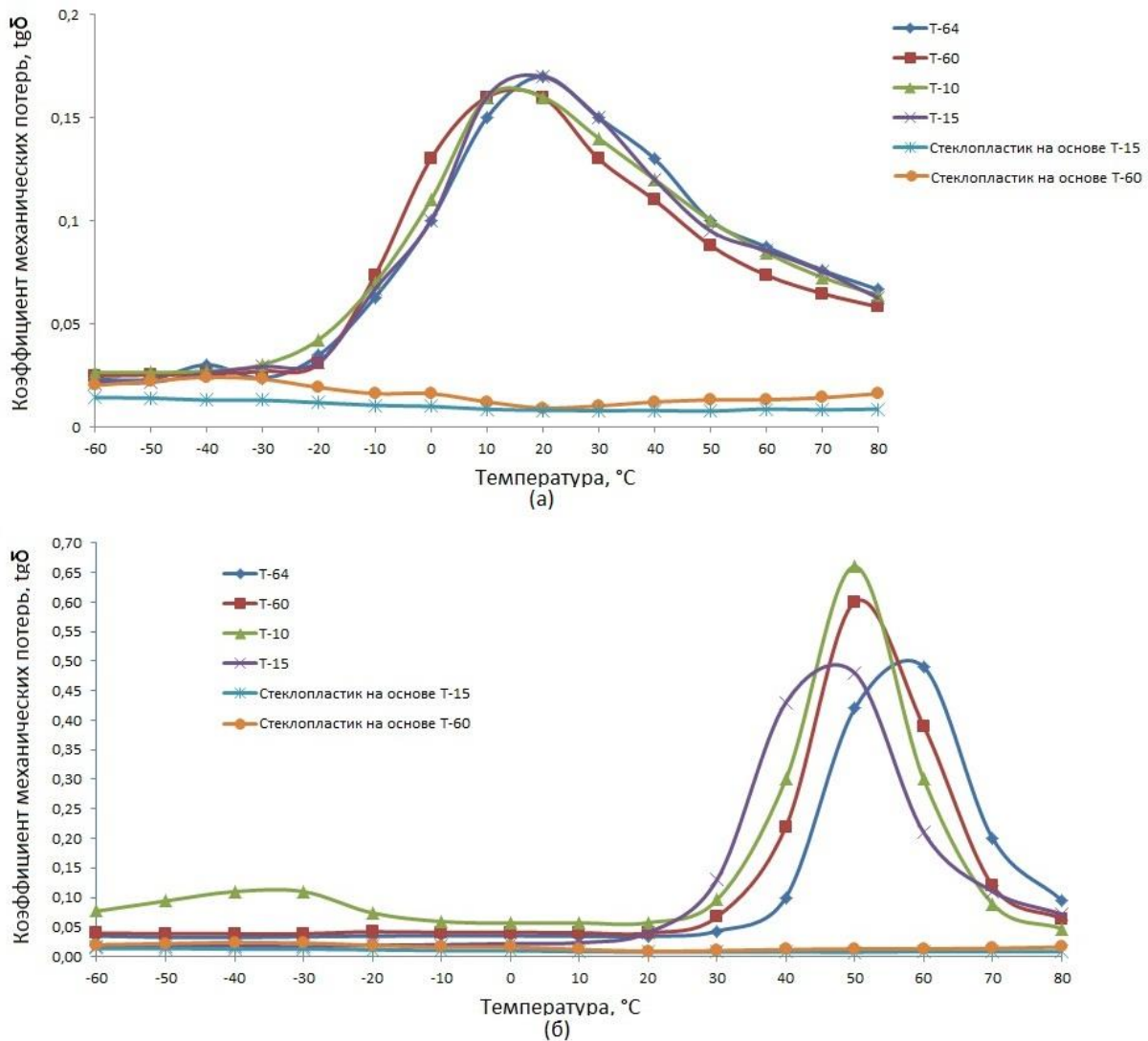


Рис. 2 – Температурная зависимость  $\text{tg}\delta$  экспериментальных образцов ПКМ с внутренним вибропоглощающим слоем на основе термопластичного полиуретана (а) и поливинилацетатной пленки (б) при частоте 100 Гц

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. Вероятно, причиной подобного результата могут быть невысокие прочностные характеристики полученных образцов (см. таблицу 1), недостаточные для инициирования сдвиговых деформаций в вибропоглощающем слое.

Таким образом, экспериментальным путем подтверждено, что внедрение вибропоглощающего слоя во внутреннюю структуру слоистого пластика приводит к повышению его вибропоглощающих свойств, но при этом ухудшает механические характеристики.

Несмотря на то, что всеми исследователями констатируется этот факт, а также снижение 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 [17, 18, 21, 26, 27].

Предположительно, это происходит вследствие недостаточной совместимости матрицы (связующего) конструктивных слоев ПКМ и материала внутреннего вибропоглощающего слоя в условиях их одновременного совмещения. Авторы данного исследования полагают, что причиной ее могут быть следующие факторы: взаимная диффузия компонентов связующего конструктивных слоев ПКМ и материала вибропоглощающего слоя, которая приводит к нарушению их структуры вблизи границы раздела; химическая реакция между компонентами (эпоксидного) связующего конструктивных слоев ПКМ и материалом вибропоглощающего слоя; слабая адгезия между конструктивными и вибропоглощающими слоями ПКМ.

Учитывая результаты определения прочности при изгибе, и тот факт, что вид армирующего наполнителя конструктивных слоев практически не оказывает значительного влияния на вибропоглощающие свойства



слоистого пластика с внутренним вибропоглощающим слоем, для дальнейших исследований будем использовать экспериментальные образцы на основе стеклоткани Т-60.

Для исследования причины несовместимости указанных компонентов слоистого материала при помощи электронной микроскопии изучена микроструктура композита на границе раздела фаз вибропоглощающего и конструктивных слоев – см. рисунок 3.

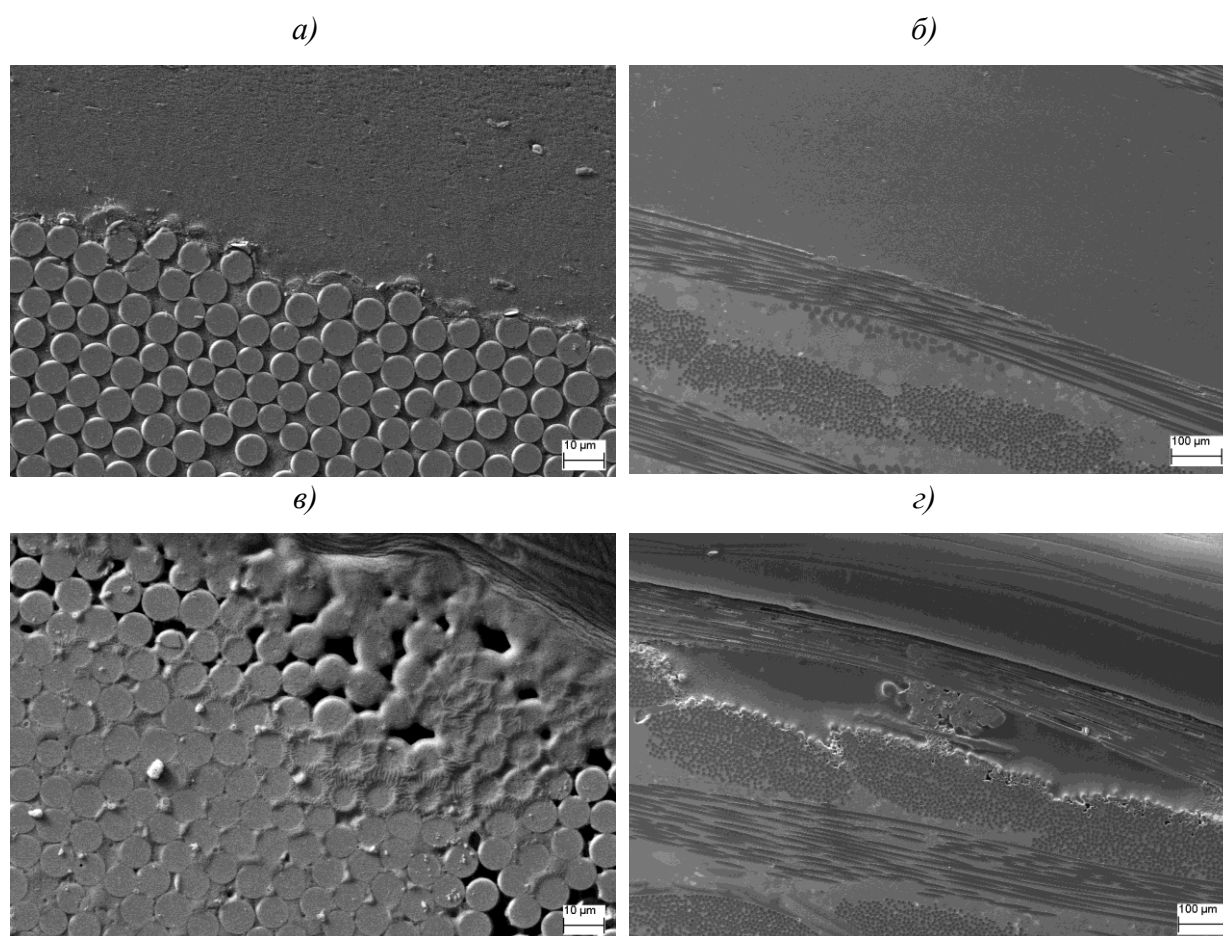


Рис. 3 – Микрофотографии срезов образцов слоистых пластиков с внутренним вибропоглощающим слоем на основе термопластичного полиуретана (а, б) и поливинилацетата (в, г)

Представленные микрофотографии подтверждают предположение о протекании реакции между материалами связующего и вибропоглощающего слоя на основе поливинилацетата. Так, на изображениях (а) и (б) видна четкая граница между фазами

конструкционных слоев и термопластичного полиуретана, в то время как на изображении (г) прослеживается миграция материала вибропоглощающего слоя в структуру конструкционных слоев. В случае использования вибропоглощающего слоя из поливинилацетата на границе раздела фаз наблюдаются образования по типу «кратеров», многочисленные поры и прочие продукты деструкции (в).

Таким образом, во избежание снижения механических характеристик слоистого пластика при внедрении в его структуру вибропоглощающего слоя необходимо тщательно подбирать компоненты исходных слоев, либо изолировать интегрируемый термопластичный слой от взаимодействия со связующим.

Также целесообразно провести элементный анализ продуктов взаимодействия компонентов связующего с вибропоглощающим слоем и неразрушающий контроль изготовленных образцов для исследования пористости полученных композитов и влияния на нее внедрения вибропоглощающего слоя.

Указанные направления являются предметом будущих исследований. Выявление механизма снижения прочностных свойств ПКМ с интегрированным вибропоглощающим слоем позволит в дальнейшем распространить принцип внедрения вибропоглощающего слоя в структуру ПКМ для изготовления различных слоистых пластиков с повышенными вибропоглощающими свойствами при сохранении их прочностных характеристик.

## **Выводы**

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 внутренним вибропоглощающим слоем на температурной шкале определяется составом внутреннего вибропоглощающего слоя и зависит от его температуры стеклования.

3. Снижение прочностных характеристик слоистых пластиков с внутренним вибропоглощающим слоем происходит вследствие недостаточной совместимости компонентов конструкционных и вибропоглощающего слоев в условиях их одновременного совмещения, которая проявляется, например, в результате реакции между связующим и материалом внутреннего вибропоглощающего слоя.

4. Во избежание снижения механических характеристик слоистого пластика при внедрении в его структуру вибропоглощающего слоя необходимо тщательно подбирать компоненты исходных слоев, либо изолировать интегрируемый термопластичный слой от взаимодействия со связующим.

5. Объяснение механизма разупрочнения ПКМ при внедрении в его структуру вибропоглощающего слоя является актуальной проблемой и перспективным направлением будущих научных изысканий.

#### Литература

1. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России // М.: ФГУП «ВИАМ», 2015, С. 435.

2. Изоляционная структура для тепловой и акустической изоляции летательного аппарата: RU 2435704, опубл. 10.12.2011.

3. Multilayer and composition gradient structures with improved damping properties: pat. 8796164 US; publ. 28.06.2012.

4. Structural composite material with improved acoustic and vibrational damping properties: pat. 8450225 US; 28.05.2013.

5. Polymer composites possessing improved vibration damping: appl. 2012/0313307 US; publ. 13.12.2012.
6. Composite components and heat-curing resins and elastomers: appl. 2012/0034833 US; publ. 09.02.2012.
7. Carbon-fiber reinforced plastic composite having improved vibration damping ability: appl. 20120023948 KR; publ. 14.03.2012.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. Fiber-reinforced composite material and molding thereof: pat. 2016210027A JP; publ. 15.12.2016;
12. Energy absorbing thermoplastic elastomer: pat. 8051947B2 US; publ. 08.11.2011;
13. Sandwich panel: pat. 2006002869A JP; publ. 05.01.2006;
14. Sandwich damping composite material: pat. 102179978A CN; publ. 02.10.2013;
15. 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.
16. Vibration-damping fiber-reinforced composite material: pat. 2009078422 JP; publ. 16.04.2009.

17. 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.

18. 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.

19. Structural composite material with improved acoustic and vibrational damping properties: pat. 20100170746A1 US; publ. 28.05.2013.

20. Multilayer and composition gradient structures with improved damping properties: pat. 20120164907 US; publ. 28.06.2012.

21. Composite article including viscoelastic layer with barrier layer: pat. 2010151186 US; publ. 17.06.2010.

22. Prepreg, fiber-reinforced composite material and method of producing the prepreg: pat. 2012011487A1 JPWO; publ. 09.09.2013.

23. Vibration-damping composite material: pat. 2004291408A JP; publ. 21.10.2004.

УДК 678

## **Современные лакокрасочные материалы для изделий авиационной техники**

Железняк В.Г.<sup>1</sup>, к.т.н.

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

### ***Аннотация:***

*Обеспечение надежной защиты изделий авиационной техники от внешних воздействующих факторов зависит от выбора лакокрасочных материалов и покрытий на их основе, которые обеспечивают высокую адгезию, физико-механические, защитные и декоративные свойства. Представлены основные направления работы лаборатории «Лакокрасочные материалы и покрытия» ФГУП «ВИАМ», а также свойства лакокрасочных материалов и покрытий на их основе. Представлены ключевые тенденции развития лакокрасочных материалов авиационного назначения и покрытий на их основе.*

### ***Ключевые слова:***

*авиационная техника (АТ), лакокрасочные материалы (ЛКМ), лакокрасочные покрытия (ЛКП), внешние воздействующие факторы, условия эксплуатации.*

## **Введение**

Одна из важнейших проблем в области обеспечения ресурса и надежности эксплуатации изделий авиационной техники – создание лакокрасочных материалов и разработка систем покрытий на их основе, обладающих комплексом защитно-декоративных свойств.

Задачей лакокрасочных материалов является защита деталей и узлов конструкции АТ от разрушающего воздействия окружающей среды. Поверхность АТ, состоящая из металлических сплавов и ПКМ, подвергается сложному воздействию многих факторов. Среди них: широкий диапазон температурных перепадов воздушной атмосферы, интенсивная солнечная радиация, повышенная доля ультрафиолета, эрозионный износ, неизбежное воздействие при эксплуатации горюче-смазочных веществ и других агрессивных жидкостей. Кроме этого ЛКП несет в себе декоративные функции, а для изделий военного назначения функции защиты от специальных факторов и снижения заметности в различных диапазонах длин волн. В настоящее время на изделиях АТ применяются десятки и даже сотни различных функциональных лакокрасочных материалов на полимерной основе с диапазонами рабочих температур от -60 до +600°C [1–4].

## **Основная часть**

ФГУП «ВИАМ» ведет разработки в области защитных лакокрасочных материалов и систем покрытий на их основе для изделий авиационной и специальной техники с момента основания на протяжении практически девяноста лет. Использование созданного научно-технического задела по разработке ЛКМ, позволяет ФГУП «ВИАМ» решать задачи, связанные с импортозамещением материалов зарубежного производства и созданием новых поколений ЛКП с применением «зеленых» технологий. Работа лаборатории «Лакокрасочные материалы и покрытия» ведется по нескольким основным направлениям.



В лаборатории разработаны ЛКМ и атмосферостойкие покрытия на их основе с диапазонами рабочих температур от -60 до +175°C для защитно-декоративной окраски изделий авиационной техники на основе фторсодержащих сополимеров. Данные материалы обладают высокой адгезией к поверхностям из алюминиевых сплавов и ПКМ, высокой твердостью и стойкостью к рабочим жидкостям и действию УФ излучения, выдержали натурные испытания, в том числе в условиях влажных тропиков и пустыни, и рекомендованы для применения на авиационных изделиях всеклиматического исполнения.

Свойства эмалей ВЭ-69 и ВЭ-71 в сравнении с импортным аналогом

Наименование свойств	ВЭ-69	ВЭ-71	Эмаль фирмы АкзоНобель
Адгезия, балл	1	1	1-2
Потеря блеска покрытия при воздействии УФ в аппарате «Атлас» в течение 1000 ч, %	5	12	25
Стойкость к рабочим жидкостям, топливам, маслам (Твердость при царапании по ИСО 1518):			
- исходная, нагрузка, г	1500	1500	1400
- после воздействия, нагрузка, г	1400	1400	1200

Разработанные лакокрасочные материалы и покрытия на их основе превосходят импортные аналоги производства AkzoNobel и PPG по атмосферостойкости, грибостойкости и прочностным характеристикам [5]. Лаборатория занимается развитием данного направления, в частности сотрудниками синтезируются новые фторсодержащие пленкообразующие, противокоррозионные пигменты, разрабатываются составы с улучшенной эрозионной стойкостью, грязеотталкивающими свойствами и пр.

С целью снижения токсичности лакокрасочных материалов и соблюдения требований экологической безопасности все большее внимание уделяется разработке и применению материалов, не содержащих токсичные пигменты, в том числе хроматов. ФГУП «ВИАМ» разработаны



бесхроматные грунтовки ВГ-37, ВГ-40 и ВГ-41. Грунтовка ВГ-37 успешно прошла общую квалификацию (паспортизацию) и рекомендована для защиты алюминиевых сплавов и ПКМ в системах с эпоксидными, акриловыми, полиуретановыми и фторполиуретановыми эмалями, обеспечивает защиту от коррозии, старения и биоповреждения изделий АТ во всеклиматическом исполнении.

Грунтовки ВГ-36 и ВГ-40 рекомендуются в качестве самостоятельных двухслойных покрытий для защиты внутренней поверхности кессон-баков взамен грунтовки ЭП-0215, отличаются повышенной стойкостью к топливу, высокой адгезией к ПКМ [6, 7].

Для защиты от коррозии крепежных соединений (титановых, алюминиевых, стальных), в том числе в воздушных отсеках и топливных кессон-баках, контактных пар комбинированных конструкций, например композиционных материалов на основе углепластика и металлической подложки, разработаны эластичный полимерный антикоррозионный состав ВЗП-1 и паста ВП-1.

Состав ВЗП-1 отличается пониженным содержанием токсичных хроматных соединений и, при совместном применении с грунтовками ВГ-40 или ВГ-37, обеспечивает надежную эксплуатацию АТ, в том числе в экстремальных условиях климата Латинской Америки и Кубы [8, 9].

ФГУП «ВИАМ» разработаны системы лакокрасочные материалы и покрытия на основе термостойких кремнийорганических ЛКМ для защиты поверхностей из металлических сплавов и ПКМ – эмали КО-5189, КО-856, КО-818, КО-811, КО-819, а также кремнийорганические шпатлевки КО-0070, КО-0067. Данные материалы выпускаются по ТУ с использованием исключительно отечественного сырья. Системы ЛКП с применением кремнийорганических лакокрасочных материалов, производства ФГУП «ВИАМ», обладают рабочей температурой от -60 до +600°C, высокой влагостойкостью, требуемой радиопрозрачностью, повышенной адгезией к

покрываемым поверхностям. На базе данных ЛКМ разработаны системы покрытий для спасательных средств для применения в Арктике, стойкие к воздействию открытого пламени в течение 10–20 минут [10].

На сегодняшний день лаборатория «Лакокрасочные материалы и покрытия» ФГУП «ВИАМ» полностью переоснащена современным оборудованием для производства лакокрасочных материалов, контроля качества покрытий на их основе, для испытаний на стойкость к воздействиям внешней среды, а также для наукоемких исследований. В арсенале лаборатории оборудование для получения нанодисперсных лакокрасочных материалов, исследования кислородопроницаемости и влагопроницаемости пленок, исследования дисперсий полуфабрикатов эмалей и определение влияния степени дисперсности на конечные свойства ЛКП. Оборудование для ускоренных климатических испытаний и типовых испытаний на соответствие ГОСТ и ASTM позволяет прогнозировать эксплуатационные свойства ЛКП в различных климатических зонах. Научный и производственный потенциал, партнерство с ведущими конструкторскими бюро и производителями специальных ЛКМ, позволяют ФГУП «ВИАМ» ставить перед собой задачи по созданию высокоэффективных атмосферостойких, термо-, износо-, эрозионностойких полимерных лакокрасочных материалов, обеспечивающих повышение стойкости к внешним воздействующим факторам, защиту от коррозии и декоративной окраски изделий во всеклиматических условиях эксплуатации.

### **Заключение**

Ключевые тенденции развития ЛКМ и покрытий на их основе, используемых в авиастроении, включают экологическую привлекательность, эффективное функционирование и эстетичность. Задачи, стоящие перед разработчиками лакокрасочных покрытий ФГУП «ВИАМ» в ближайшей перспективе, являются: разработка частично

сmyваемых систем покрытий и экологически безопасных водоразбавляемых ЛКМ на основе новых пленкообразующих полимеров для окраски металлов и ПКМ, обеспечивающих защитные свойства и стойкость покрытий к агрессивным средам (топлива, масла), к циклическим перепадам температур, влажности, воздействию УФ. Создание ультрагидрофобных покрытий для снижения лобового сопротивления ВС и противообледенительных покрытий; расширение ассортимента лакокрасочных материалов, импортозамещение применяемых на сегодняшний день материалов зарубежных производителей – PPG, AkzoNobel, Henkel, Sherwin-Williams, DuPont Mankiewicz, Mараго и пр. Разработка покрытий со специальными свойствами, в том числе с регулируемым временем высыхания, функцией самозалечивания, с низким содержанием летучих органических соединений (ЛОС), разработка УФ-отверждаемых и смарт-покрытий, снижающих лобовое сопротивление авиационной техники.

### Литература

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России. // Интеллект и технологии, 2016. № 2 (14). С. 16–21.
2. Лакокрасочные покрытия. История авиационного материаловедения: ВИАМ – 75 лет поиска, творчества, открытий / Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука. 2007. С. 326
3. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Еськов А.А., Лебедева Т.А. Комплексные системы лакокрасочных покрытий для защиты металлических полимерных композиционных материалов, а также их контактных соединений от воздействия агрессивных факторов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2016. №6. С. 34–37.

4. Каблов Е.Н. Материалы для авиакосмической техники // Все материалы. Энциклопедический справочник, 2007. №5. С.7–27.

5. Нефедов Н.И., Семенова Л.В., Кузнецова В.А., Веренинова Н.П. Лакокрасочные покрытия для защиты металлических и полимерных композиционных материалов от старения, коррозии и биоповреждения // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 393-404. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-393-404.

6. Еськов А.А., Лебедева Т.А., Белова М.В. Лакокрасочные материалы с пониженным содержанием летучих веществ (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №6. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.09.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-6-8-8.

7. Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Кондрашов Э.К., Лебедева Т.А. Лакокрасочные материалы с пониженным содержанием вредных и токсичных компонентов для окраски агрегатов и конструкций из ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №8 Ст. 05 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.09.2018).

8. Кузнецова В.А., Железняк В.Г., Силаева А.А. Влияние механических характеристик грунтовочных покрытий на устойчивость систем эрозионностойких дисперсно-армированных покрытий к циклическим механическим нагрузкам // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №6. Ст.07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.10.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-6-59-67.

9. Кузнецова В.А., Кузнецов Г.В. Тенденции развития в области топливостойких лакокрасочных покрытий для защиты топливных кессон-баков летательных аппаратов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №11. Ст.08. URL: <http://www.viam-works.ru> <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.10.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-11-8-8.

10. Кондрашов Э.К. Термостойкие кремнийорганические шпатлевки // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №10. Ст.07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.10.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-10-7-7.

УДК: 678.01.53:537.87:623.62:620.22:661.66

## **Исследование адгезии льда к наномодифицированным полиуретановым покрытиям**

Кондрашов С.В.<sup>1</sup>, к.ф.-м.н.; Соловьянчик Л.В.<sup>1</sup>; Пыхтин А.А.<sup>1</sup>, к.т.н.;  
Ведникова В.С.<sup>1</sup>; Бадамшина Э.Р.<sup>2</sup>; Джалмуханова А.С.<sup>2</sup>; Карпов С.В.<sup>2</sup>

kompozity@inbox.ru

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

<sup>2</sup>*«Институт проблем химической физики РАН». 142432, Московская область, г. Черноголовка*

### **Аннотация:**

*Разработка материалов, предотвращающих обледенение различных конструкций, является одной из актуальных задач современной полимерной промышленности. В настоящей работе проведены исследования адгезионных характеристик льда к покрытиям на основе полиуретанов различных марок: полипропиленгликоль, полибутиленадипинат, поликапролактондиол, фторсодержащий олигодиол марки «МАОК», в том числе модифицированных углеродными нанотрубками «Таунит-МД». Проведены исследования зависимости динамического модуля упругости полимерных матриц от температуры.*

*Показано, что модуль упругости исследованных покрытий лежит в диапазоне от 116 до 297 МПа. Величина адгезии льда к исследуемым покрытиям составляет от 40 до 210 КПа. Введение в состав исходных полиуретановых композиций углеродных нанотрубок приводит к снижению температуры стеклования покрытий. Установлено, что величина адгезии льда к исследуемым покрытиям определяется толщиной покрытия, плотностью сетки поперечных химических сшивок, а также структурой физической сетки зацепления.*

### **Ключевые слова:**

*адгезия льда, обледенение, полиуретановые покрытия, антиобледенительные покрытия, функциональные покрытия.*

## **Вводная часть**

В настоящее время одной из самых актуальных задач, в частности для авиастроения, является предотвращения обледенения различных конструкций [1, 2], которое происходит в результате понижения температуры в условиях повышенной влажности, оседания тумана, дождя или брызг. Нарастание льда на проводах линий электропередач (ЛЭП), контактных сетей железнодорожного и городского электротранспорта может достигать 20 см [3], что приводит к обрыву проводов, обрушению опор и человеческим жертвам. Образование сосулек на наклонных крышах, козырьках и навесах в регионах наступает одновременно и массово, чтобы предотвратить это явление необходимы значительные капиталозатраты и энергозатраты. Обледенение лопастей ветровых электрогенераторов [4], морских нефтедобывающих платформ [5] и корабельных надстроек [6] неизбежно приводит к разрушению конструкций, ухудшению их характеристик и, как следствие, существенным финансовым потерям. Наиболее остро проблема обледенения стоит для воздушных судов, особенно так называемое «топливное обледенение», которое может возникнуть при положительных температурах, даже при  $+15^{\circ}\text{C}$ . Обледенение несущих плоскостей летательных аппаратов, хвостового оперения, передней кромки крыла, воздухозаборника двигателя, лопасти винтов [7] приводит к увеличению сопротивления, падению скорости полета, ухудшению устойчивости и управляемости летательного аппарата, что является частой причиной аварий, неминуемо приводящей к гибели всех пассажиров.

Новые и традиционные способы борьбы с обледенением, такие как ультразвуковая очистка, омический нагрев, механическое удаление льда, требуют усложнения конструкции, больших трудо- и энергетических затрат. Использование антиобледенительных реагентов на основе солей и летучих компонентов не гарантируют отсутствие обледенения, а лишь

замедляют скорость нарастания льда, кроме того, они являются кратковременным решением. Применение таких веществ также может приводить к возникновению экологических проблем [8–10].

Существенно увеличить эффективность работы систем, предотвращающих обледенение, позволяет использование антиобледенительных покрытий, обладающих малой адгезией льда к поверхности. Именно этим объясняется пристальный интерес исследователей к разработке материалов такого типа [11, 12].

В качестве антиобледенительных покрытий могут быть использованы сверхгидрофобные и «slip» поверхности, покрытия на основе органогелей, а также кремнийорганических олигомеров [13], которые за счет малого контакта капли с поверхностью позволяют увеличить задержку времени замерзания капель воды, а также повысить их транспортную способность. Эффективность таких покрытий доказана не только лабораторными измерениями, но и экспериментами, моделирующими натурные условия эксплуатации [14, 15]. Ряд авторов связывают малую адгезию льда с низкой поверхностной энергией покрытий на основе полидиметилсилоксана и его фторсодержащих блок сополимеров [16–20].

Однако недавние исследования, проведенные авторами работ [19, 26, 27], позволяют предположить, что малая адгезия льда определяется не только величиной поверхностной энергией, но и в той же степени, деформативной способностью таких покрытий. Это обстоятельство открывает подход к поиску новых полимерных матриц для антиобледенительных покрытий, обладающих большей стойкостью к воздействию эксплуатационных факторов, в частности, к истиранию.

Цель настоящей работы заключается в исследовании адгезионных характеристик льда к полиуретановым покрытиям, в том числе модифицированных углеродными нанотрубками.



Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 15. «Наноструктурированные, аморфные материалы и покрытия» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

### **Материалы и методы исследования**

В качестве полимерной матрицы исследуемых покрытий были использованы полиуретаны различных марок, которые широко используют в промышленности: полипропиленгликоль (ППГ), полибутиленадипинат (ПДЭГА), поликапролактондиол (ПКЛ) и фторсодержащий олигодиол марки «МАОК» синтезированные по методике описанной в работе [28].

Для модификации данных составов были использованы углеродные нанотрубки (УНТ) марки Таунит – МД (производства ООО «НаноТехЦентр»).

Для дезагрегации нанотрубок они подвергались ультразвуковой обработке в полиуретановой дисперсии в присутствии поверхностно-активного вещества TW-80. Содержание нанотрубок составляло 0,5% масс.

Как исходные, так и наполненные нанотрубками, дисперсии полиуретанов наносились на подложки из полиамида с адгезионным подслоем методом полива. Полученные покрытия выдерживались 1 сутки при комнатной температуре, после чего еще сутки при температуре 60°C.

Для измерения величины модуля упругости использовали прибор фирмы Mettler-Toledo DMA 861. Температурный диапазон от минус 50 до + 100°C. Скорость нагрева 5 С/мин. Амплитуда деформации 5 микрон, сила нагружения 13 N. Частота нагружения 1 Гц. Режим деформации – сдвиг. Температура измерения минус 15 °С.

Необходимо отметить, что использованная методика измерения дает эффективное значение величины модуля сдвига

$$E = G/h, \quad (1)$$

где  $G$  – истинное значение модуля, а  $h$ -толщина покрытия.

На рисунке 1 приведены типичные кривые зависимости модуля сдвига от температуры для покрытий на основе полиуретана марки МАОК и МАОК с УНТ. Как видно из приведенных кривых при данной температуре покрытия находятся в стеклообразном состоянии. Повышение значения модуля сдвига перед «расстекловыванием» полимерной матрицы, вероятно, связано с увеличением площади контакта при нагревании покрытия.

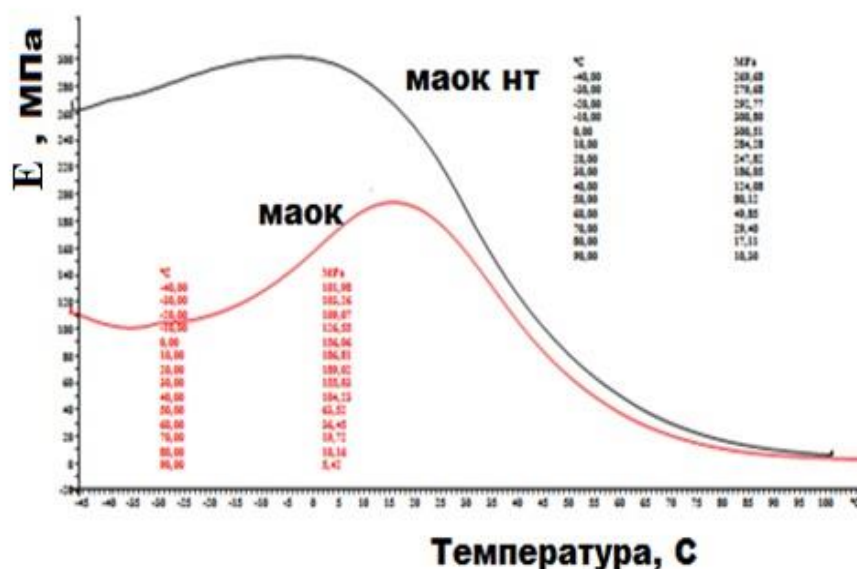


Рис. 1 – Типичные кривые температурной зависимости модуля сдвига от температуры для покрытий на основе исходного МАОК и МАОК, модифицированного УНТ (МАОК НТ)

Краевой угол определяли при помощи установки ОСА 15. Угол оттекания покрытий определяли по форме капли объемом 20 мкл.

Для измерения адгезии льда к поверхности покрытия на его поверхность «примораживали» часть батистовой ленты размером 20×20 мм, которую перед тем обильно смачивали дистиллированной водой. Перед испытанием образцы термостатировали при минус 15°С в течение 12 часов. Подложку с покрытием и свободный (не смоченный) конец ленты закрепляли в зажимах разрывной машины. Для испытаний

использовали разрывную машину Zwick/Roell Z 100, снабженную холодильной камерой. Скорость движения зажимов 10 мм/мин. Температура проведения испытаний минус 15°C. За величину адгезии принимали нагрузку в момент отрыва ленты от покрытия нормированную на площадь контакта ленты с покрытием.

На рисунке 2 приведены зависимости напряжения от деформации в ходе испытаний для покрытий на основе исходного МАОК и МАОК, модифицированного УНТ.

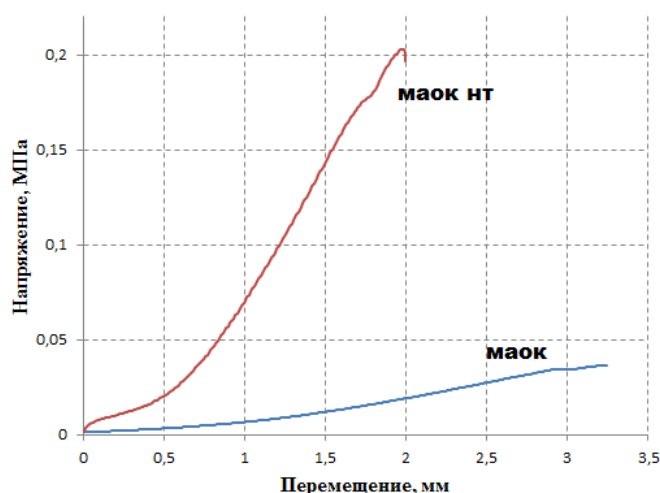


Рис. 2 – Типичная зависимость напряжения от деформации для покрытий на основе исходного МАОК и МАОК, модифицированного УНТ (МАОК НТ)

Как видно из представленных на рисунке 2 графиков, величина напряжения для исследуемых покрытий нелинейно возрастает с увеличением деформации. Необходимо отметить, что подобный характер зависимости напряжения от деформации, наблюдался для всех исследованных образцов.

### Экспериментальная часть

В таблице 1 приведены характеристики исследованных полиуретановых покрытий динамический модуль сдвига  $E$  (при температуре минус 15°C), адгезия льда  $A$ , температура стеклования  $T_g$ , угол оттекания  $\theta_{rec}$ , краевой угол смачивания  $\varphi$ , толщина покрытия  $h$ ).

Таблица 1

## Характеристики полиуретановых покрытий.

Тип покрытия	Динамический модуль сдвига, Е, МПа	Адгезия льда к покрытию, А, КПа	Температура стеклования, $T_g$ , °С	Угол оттекания, $\theta_{rec}$ , градус	Угол смачивания, $\varphi$ , градус	Толщина покрытия, $h$ , мм
ПКЛ	149	140	26,43	34	67,6	0,56
ПКЛ с УНТ	139	80	5,07	30	67,6	0,21
ПДЭГА	250	160	29,64	29	65,09	0,68
ПДЭГА с УНТ	135	70	28,48	31	66,78	0,46
ППГ	211	190	29,83	19	46,2	0,47
ППГ с УНТ	200	140	28,28	22	47,4	0,51
МАОК	116	40	21,28	20	57,29	0,75
МАОК с УНТ	297	210	7,95	31	56,56	0,40

Как видно из приведенных в таблице 1 данных эффективный модуль упругости исследованных покрытий лежит в диапазоне от 116 до 297 МПа. При этом величина адгезии увеличивается от 40 до 210 КПа. Введение в состав исходных композиций УНТ приводит к снижению температуры стеклования покрытий. Однако, если в случае покрытий на основе ПДЭГ и ПКЛ уменьшение температуры стеклования составляет  $(1,1-1,5)^\circ\text{C}$ , то в случае покрытий на основе «МАОК» и ПКЛ температура снижается существенно в большей мере на  $(13-21)^\circ\text{C}$ . Механизм данного эффекта требует дальнейшего исследования.

Величина угла оттекания исследованных покрытий лежит в интервале от 19 до 34 градусов, что не может объяснить существенного изменения величины адгезии льда к покрытиям [21]. Все исследованные покрытия являются гидрофильными. Величина краевого угла смачивания изменяется от 46 до 67 градусов. Введение в состав покрытия УНТ не приводит к заметным изменениям краевого угла смачивания.

На рисунке 3 приведена зависимость величины адгезии льда к исследованным покрытиям от величины эффективного модуля сдвига в логарифмических координатах.

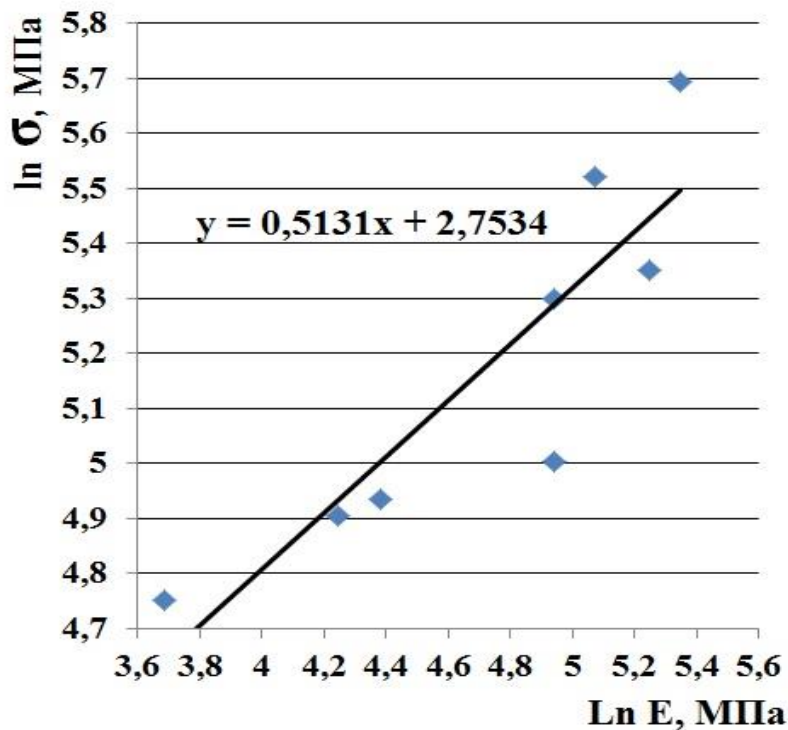


Рис. 3 – Зависимость величины адгезии льда к исследованным покрытиям от величины эффективного модуля сдвига в логарифмических координатах

Как видно из данных, приведенных на рисунке 3, в логарифмических координатах экспериментальная зависимость хорошо аппроксимируется линейной функцией с тангенсом угла наклона (0,51), таким образом, величина адгезии оказывается пропорциональной  $\sqrt{E}$ .

### Обсуждение результатов

Из результатов, приведенных в таблицы 1 следует, что все исследования покрытия имеют температуру стеклования выше, чем температура испытаний по определению адгезии, т.е. все покрытия во время испытаний находились в стеклообразном состоянии. В этом случае величина модуля упругости  $E$  определяется не только толщиной покрытия и плотностью сетки поперечных химических сшивок, но и (возможно в

большей степени) структурой физической сетки зацепления. Вероятно это обстоятельство объясняет факт того, что величина модуля для образцов покрытий на основе ПДЭГА с УНТ и ППГ, имеющих практически одинаковую толщину и температуру стеклования, существенно различаются, кроме того отсутствует корреляция между температурой стеклования и величиной  $E$ .

По той же причине утверждение авторов работы [25] о том, что адгезия льда к покрытию определяется лишь плотностью химических сшивок матрицы является не корректным без указания её температуры стеклования и толщины покрытия.

Исследования влияния характеристик смачивания поверхности (краевой угол смачивания и гистерезис смачивания) на величину адгезии льда проводили в работах [28–30]. Авторы [29] установили, что соотношение между углом оттекания  $\theta_{rec}$  и величиной адгезии льда к смачиваемой поверхности выражается в виде полуэмпирической зависимости:

$$\tau = (340 \pm 40 \text{ KPa})(1 + \cos\theta_{rec}) \quad (2)$$

Однако простые оценки, выполненные в [25], показали, что данное соотношение может быть использовано лишь в случае «жесткой» высокомодульной подложки и оказывается некорректным для эластичных, например кремнийорганических, покрытий. Причиной является изменение механизма удаления льда [31], что авторы работ [32, 33] связали с реализацией высокоэластических свойств покрытий в процессе отслаивания.

Так, авторы работы [33] предположили, что величина адгезии при отрыве «жесткого» тела от высокоэластичной подложки определяется с экстракцией из объема и распрямлением сегментов полимерных цепей эластомера рисунке 4.

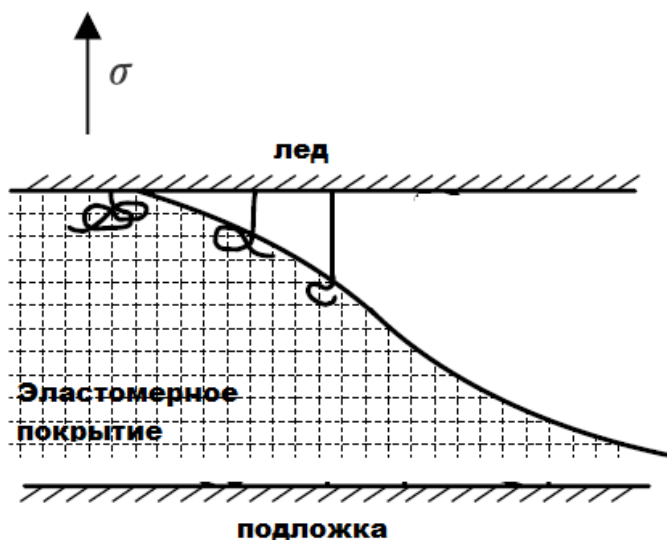


Рис. 4 – Механизм влияния высокоэластических свойств эластичного покрытия на адгезию льда в соответствии с [24]

В этом случае величина адгезии ( $\sigma$ ) будет определяться выражением:

$$\sigma = \rho \cdot \sqrt{\gamma k T}, \quad (3)$$

где  $\rho$  – плотность химических сшивок в эластомере,  $\gamma$  – удельная энергия необходимая для образования поверхности с площадью  $a^2$  ( $a$  – размер сегмента полимерной цепи,  $\gamma = kT/a^2$ ),  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – абсолютная температура. Учитывая, что величина модуля упругости  $G$  связана с плотностью химических сшивок соотношением  $G = RT\rho$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная, на основании соотношения 2 можно сделать вывод о том, что  $\sigma \sim G$ .

Другой подход к решению данной задачи продемонстрировали авторы работы [33], по их мнению, величина адгезии определяется напряжением, при котором происходит изменение формы поверхности эластомерного покрытия в результате развития деформаций сжатия и/или развития эластичной неустойчивости (рисунок 5).

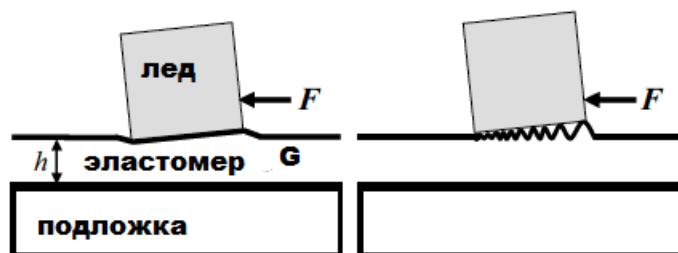


Рис. 5 – Механизм влияния деформационной способности полимерного покрытия на адгезию льда в соответствии с данными авторов [26]

В этом случае величина адгезии определяется выражением:

$$\sigma = \sqrt{\frac{G \cdot W}{h}}, \quad (4)$$

где  $W$  – работа адгезии,  $G$  – модуль сдвига,  $h$  – толщина покрытия.

Поскольку функциональная зависимость  $\sigma(G)$ , полученная эмпирически, близка к зависимости  $\sigma \sim \sqrt{G}$ , можно предположить, что отрыв льда от поверхности полимерного покрытия происходит по механизму, который предполагает изменение формы поверхности покрытий при воздействии внешних сдвиговых напряжений.

Таким образом, из представленных экспериментальных данных и теоретических моделей следует, что величина  $\sigma$  определяется не только величиной поверхностной энергии, которая определяет работу адгезии, но и в той же степени эффективным модулем упругости покрытия.

### Выводы

В ходе данной работы были исследованы адгезионные характеристики льда к покрытиям на основе полиуретанов различных марок: полипропиленгликоль (ППГ), полибутиленадипинат (ПДЭГА), поликапролактондиол (ПКЛ) и фторсодержащий олигодиол марки «МАОК».

Исследованные покрытия являются гидрофильными. Угол оттекания воды от покрытия изменяется в пределах 15 градусов.



Установлено, что модуль сдвига исследованных покрытий лежит в диапазоне от 116 до 297 МПа. Изменение модуля сдвига определяется не только толщиной покрытия и плотностью сетки поперечных химических сшивок, но и структурой физической сетки зацепления.

Определены значения адгезии льда к поверхности исходных и модифицированных углеродными нанотрубками полиуретановых покрытий. Зависимости напряжений, прикладываемых к образцам, от деформации полимерного покрытия имеют нелинейный вид, характерный для всех исследованных систем. Полученные данные, представленные в логарифмических координатах, хорошо аппроксимируется линейной функцией с тангенсом угла наклона (0,51), что говорит о пропорциональной зависимости величины адгезии льда от  $\sqrt{E}$ .

На основании литературных данных и результатов экспериментов было установлено, что величина  $\sigma$  определяется не только величиной поверхностной энергии, которая определяет работу адгезии, но и в той же степени эффективным модулем упругости покрытия.

Именно сочетание этих двух качеств позволит создавать полимерные лакокрасочные покрытия с пониженной адгезией льда и повышенными эксплуатационными характеристиками. С этой точки зрения, наиболее перспективными направлениями в разработке таких материалов являются:

- синтез полимерных матриц с оптимальной структурой, которая обеспечивает минимально значение модуля сдвига при отрицательных температурах;
- использование сегрегирующихся композиций полиуретана с кремнийорганическими соединениями;
- использование в полиуретановых матрицах наполнителя с привитыми функциональными группами, обеспечивающими высокую подвижность проходных цепей.

## 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. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Yurkov G.Y. Prospects of using carbonaceous nanoparticles in binders for polymer composites // Nanotechnologies in Russia. 2013. Vol. 8. No. 3–4. P. 163–185.
3. Каблов Е.Н. Конструкционные и функциональные материалы - основа экономического и научно-технического развития России // Вопросы материаловедения. 2006. №1. С. 64–67.
4. Юрков Г.Ю., Кондрашов С.В., Краев И.Д. Нанокompозиты на основе полиэтилена высокого давления и наночастиц кобальта: синтез, структура и свойства // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S2. С. 29–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-S2-29-33.
5. Чайникова А.С., Орлова Л.А., Попович Н.В., Лебедева Ю.Е., Солнцев С.С. Функциональные композиты на основе стекло/стеклокристаллических матриц и дискретных наполнителей: свойства и области применения (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S6. С. 52–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-S6-52-58.
6. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Петрова Г.Н., Мекалина И.В. Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения с функциональными свойствами // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 405–419. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-405-419.
7. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные

материалы и технологии, 2018. №2. С. 47-58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-10-74-82.

8. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Шведкова А.К., Николаев Е.В. Исследование влияния климатических факторов и механического нагружения на структуру и механические свойства ПКМ // Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 41–45.

9. Laforte J. L., Allaire M. A., Laflamme J. State-of-the-art on power line de-icing // Atmospheric Research. – 1998. – Т. 46. – №. 1-2. – С. 143–158.

10. Laakso, T., Holttinen, H., Ronsten, G., Tallhaug, L., Horbaty, R., Baring-Gould State-of-the-art of wind energy in cold climates // IEA annex XIX. – 2003. – Т. 24.

11. Ryerson C. C. Ice protection of offshore platforms // Cold Regions Science and Technology. – 2011. – Т. 65. – №. 1. – С. 97–110.

12. Dehghani-Saniij, A. R., Dehghani, S. R., Naterer, G. F., & Muzychka, Y. S. Marine icing phenomena on vessels and offshore structures: Prediction and analysis // Ocean Engineering. – 2017. – Т. 143. – С. 1–23.

13. Cao Y., Tan W., Wu Z. Aircraft icing: an ongoing threat to aviation safety // Aerospace Science and Technology. – 2018.

14. Wang Y., Xu Y., Huang Q. Progress on ultrasonic guided waves de-icing techniques in improving aviation energy efficiency // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – Т. 79. – С. 638-645

15. Jiang W., Huang Y., Sha A. A review of eco-friendly functional road materials // Construction and Building Materials. – 2018. – Т. 191. – С. 1082–1092.

16. Fakorede, O., Feger, Z., Ibrahim, H., Ilinca, A., Perron, J., & Masson, C. (2016). Ice protection systems for wind turbines in cold climate: characteristics, comparisons and analysis // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2016. – Т. 65. – С. 662–675.

17. Kreder, M. J., Alvarenga, J., Kim, P., & Aizenberg, J. Design of anti-icing surfaces: smooth, textured or slippery? //Nature Reviews Materials. – 2016. – Т. 1. – №. 1. – С. 15003.

18. Соловьянчик Л.В., Кондрашов С.В., Нагорная В.С., Мельников А.А. Особенности получения антиобледенительных покрытий. Труды ВИАМ. 2018. №6. (66). С. 77–98. DOI 10.18577/2307-6046-2018-0-6-77-98.

19. Liu, Y., Ma, L., Wang, W., Kota, A. K., Hu, H. An experimental study on soft PDMS materials for aircraft icing mitigation //Applied Surface Science. – 2018. – Т. 447. – С. 599–609.

20. Yeong, Y. H., Milionis, A., Loth, E., & Sokhey, J. Self-lubricating icephobic elastomer coating (SLIC) for ultralow ice adhesion with enhanced durability //Cold Regions Science and Technology. – 2018. – Т. 148. – С. 29-37.

21. Liu, J., Wang, J., Mazzola, L., Memon, H., Barman, T., Turnbull, B. Development and evaluation of poly (dimethylsiloxane) based composite coatings for icephobic applications //Surface and Coatings Technology. – 2018. – Т. 349. – С. 980–985.

22. Li H. et al. Icephobicity of polydimethylsiloxane-b-poly (fluorinated acrylate) //Thin Solid Films. – 2014. – Т. 573. – С. 67–73.

23. Wang H., He G., Tian Q. Effects of nano-fluorocarbon coating on icing //Applied surface science. – 2012. – Т. 258. – №. 18. – С. 7219–7224.

24. Li X. et al. Self-crosslinking coatings of fluorinated polysiloxanes with enhanced icephobicity //Thin Solid Films. – 2017. – Т. 639. – С. 113–122.

25. Wang Y. et al. The icephobicity comparison of polysiloxane modified hydrophobic and superhydrophobic surfaces under condensing environments //Applied Surface Science. – 2016. – Т. 385. – С. 472–480.

26. Valentini L. et al. Nitrile butadiene rubber composites reinforced with reduced graphene oxide and carbon nanotubes show superior mechanical, electrical and icephobic properties //Composites Science and Technology. – 2018

27. Golovin K. et al. Designing durable icephobic surfaces //Science Advances. – 2016. – Т. 2. – №. 3. – С. e1501496
28. Santamaria-Echart A. et al. Synthesis of waterborne polyurethane-urea dispersions with chain extension step in homogeneous and heterogeneous media // Journal of Colloid and Interface Science. – 2016. – Т. 476. – С. 184–192.
29. Zou M. et al. Effects of surface roughness and energy on ice adhesion strength //Applied Surface Science. – 2011. – Т. 257. – №. 8. – С. 3786–3792.
30. Meuler A. J. et al. Relationships between water wettability and ice adhesion //ACS applied materials & interfaces. – 2010. – Т. 2. – №. 11. – С. 3100–3110.
31. Bharathidasan T. et al. Effect of wettability and surface roughness on ice-adhesion strength of hydrophilic, hydrophobic and superhydrophobic surfaces //Applied Surface Science. – 2014. – Т. 314. – С. 241–250.
32. Léger L., Creton C. Adhesion mechanisms at soft polymer interfaces //Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2008. – Т. 366. – №. 1869. – С. 1425–1442.
33. Chaudhury M. K., Kim K. H. Shear-induced adhesive failure of a rigid slab in contact with a thin confined film //The European Physical Journal E. – 2007. – Т. 23. – №. 2. – С. 175–183

УДК 691.175.2

**Новые нетоксичные биоцидные добавки  
для полимерных материалов различного назначения**

Куренков В.В.<sup>1</sup>; Сивов Н.А.<sup>1</sup>, к.х.н.; Герасин В.А.<sup>1,2</sup>, к.х.н.

viktorkur@yandex.ru, sivov@ips.ac.ru, gerasin@ips.ac.ru

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва

***Аннотация:***

*Предложены новые биоцидные добавки для полимерных материалов различного назначения – высокомолекулярные гуанидиновые соединения, иммобилизованные на неорганическом слоистом носителе. Разработанные добавки нетоксичны и эффективны против широкого спектра микроорганизмов.*

***Ключевые слова:***

*полимер, композит, биоцид.*

## **Вводная часть**

Биологическая коррозия является важным фактором деструкции полимерных композиционных материалов, особенно в условиях жаркого и важного климата: развитие микроорганизмов, колонизирующих поверхности полимерных изделий, способствует деградации материала из-за воздействия продуктов метаболизма микроорганизмов. Во избежание биологической коррозии в полимерные материалы вводятся биоцидные добавки [1–3]. Кроме того, при использовании полимерных материалов и покрытий с биоцидными свойствами в местах общественного пользования может быть ограничено распространение различных патогенов, что будет способствовать улучшению санитарно-эпидемиологической обстановки [2]. При этом особенно важно обеспечить безопасность биоцидных добавок для человека.

В настоящее время на рынке представлен ряд биоцидных добавок на основе неорганических и металлоорганических соединений (наночастицы серебра и других тяжелых металлов, триалкиловохлориды и др.), а также низкомолекулярных органических веществ (хиноны, фталимиды, салициланилид и др.). У известных низкомолекулярных биоцидных добавок есть ряд недостатков: токсичность (особенно для частиц и ионов тяжелых металлов), ограниченный период действия, возможность адаптации микроорганизмов к воздействию биоцидов постоянного состава. Большинство применяемых биоцидов производятся иностранными компаниями (Preventol компании LANXESS, Mergal компании TROY и др.). Известные высокомолекулярные биоциды – соли полигексаметиленгуанидина – имеют небольшую молекулярную массу, отличаются сравнительно невысокой эффективностью биоцидного действия и непригодны для применения в качестве добавок для полимерных материалов.

В ИНХС РАН разрабатываются новые биоцидные добавки – высокомолекулярные гуанидиновые соединения, получаемые радикальной

полимеризацией/сополимеризацией мономеров на основе метакрилоилгуанидина [4, 5]. Было показано, что высокомолекулярные гуанидины нетоксичны (в отличие от низкомолекулярных гуанидинов) и при этом эффективны против широкого спектра микроорганизмов. Широкое молекулярно-массовое распределение сополимеров и различные последовательности мономеров в статистическом сополимере затрудняют адаптацию микроорганизмов к действию биоцидных добавок.

Экспериментально установлено, что различные полимеры и сополимеры гуанидинов обладают биоцидным действием по отношению к грамположительным и грамотрицательным бактериям, а также микроскопическим грибам, в том числе штаммам *Yarrowia lipolytica*, *Candida albicans*, *Penicillium funiculosum*, *Aspergillus Niger*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Echerihia coli*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*. Разработана достаточно широкая номенклатура виниловых мономеров с гуанидиновой группой, что позволяет модифицировать состав биоцида (как следствие – регулировать эффективность против тех или иных групп микроорганизмов) в зависимости от конкретной задачи.

Низкая токсичность разработанных гуанидинсодержащих полимеров доказана испытаниями на тестовых организмах *Daphnia magna* Strauss, а также испытаниями с применением клеточной линии человека НЕК 293Т.

Сополимеры метакрилоилгуанидина являются полярными водорастворимыми соединениями, поэтому затруднительно их непосредственное применение в качестве биоцидных добавок. Предложенное решение заключается в создании комплексных наполнителей – иммобилизации биоцидных полимеров на наноразмерном неорганическом носителе [6]. В качестве носителя выбран монтмориллонит – слоистый силикат группы смектитов. Гуанидиновые полимеры являются электролитами и устойчиво адсорбируются на поверхности монтмориллонита по ионообменному механизму.



В настоящей работе представлены некоторые результаты разработки полимерных композиционных материалов с биоцидными свойствами для различных областей применения (на примере термопластичных полимерных матриц – полиэтилена и сэвилена).

### Материалы и методы исследований

В качестве биоцидных высокомолекулярных соединений использовались полимеры и сополимеры метакрилоилгуанидиновых мономеров. Названия и структурные формулы гуанидиновых соединений представлены в табл. 1. Разработанные методики синтеза новых гуанидиновых мономеров и полимеров представлены в работах [4–6].

Таблица 1

Высокомолекулярные гуанидинсодержащие соединения, использованные в работе в качестве биоцидов

Название	Формула элементарного звена
Полиметакрилат гуанидин (ПМАГ)	$\text{---}(\text{CH}_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{COO}^{\ominus}\text{NH}_2\text{=C}(\text{NH}_2)_2}{\text{C}}}\text{---})_n\text{---}$
Полиметакрилоилгуанидин гидрохлорид (ПМГГХ)	$\text{---}(\text{CH}_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O=C---NH---C---NH}_2}{\text{C}}}\text{---})_n\text{---}$ $\text{NH}_2^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$
Полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ)	$\text{---}(\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array} \text{---})_n\text{---}$ $\text{H}_3\text{C} \begin{array}{c} \oplus \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{Cl}^{\ominus}$
Сополимер МГГХ и ДАДМАХ, m:n = 78:22 (МГГХ-ДАДМАХ)	$\text{---}(\text{CH}_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O=C---NH---C---NH}_2}{\text{C}}}\text{---})_m\text{---}(\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array} \text{---})_n\text{---}$ $\text{NH}_2^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus} \quad \text{H}_3\text{C} \begin{array}{c} \oplus \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{Cl}^{\ominus}$
Сополимер МАГ и ДАДМАХ, m:n = 74:26 (МАГ-ДАДМАХ)	$\text{---}(\text{CH}_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{COO}^{\ominus}\text{NH}_2\text{=C}(\text{NH}_2)_2}{\text{C}}}\text{---})_m\text{---}(\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array} \text{---})_n\text{---}$ $\text{H}_3\text{C} \begin{array}{c} \oplus \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{Cl}^{\ominus}$

В качестве неорганического носителя гуанидиновых соединений при получении биоцидных добавок (комплексных наполнителей) использовали натриевый монтмориллонит марки Cloisite Na<sup>+</sup> (Southern Clay, США).

Комплексные наполнители (биоцидные полимеры, иммобилизованные на монтмориллоните) были получены по методике, описанной в работе [6]. Содержание органической фазы в комплексных наполнителях составило 85–87 % мас.

В качестве полимерной матрицы при получении композиционных материалов с биоцидными свойствами использовались термопластичные полимеры: полиэтилен высокого давления марки ПЭ-158 (ПАО «Казаньоргсинтез», Россия); сополимер этилена и винилацетата марки сэвилен-117 (ПАО «Казаньоргсинтез», Россия).

Структуру полученных композитов оценивали по данным рентгеноструктурного анализа с применением рентгеновской установки ДРОН-3 (СССР) с модернизированной коллимацией.

Механические свойства оценивали методом одноосного растяжения при температуре 20°C с применением разрывной машины Tiratest 2000 (скорость деформации 20 мм/мин).

Исследования биоцидного действия полученных полимерных нанокомпозитов проводили в *Институте микробиологии* им. С.Н. Виноградского *РАН* по стандартной методике ISO 22196. Исследовали стойкость образцов к действию следующих культур: микроскопические грибы *Yarrowia lipolytica* (дрожжи обыкновенные); грамотрицательные бактерии *Pseudomonas aeruginosa* (синегнойная палочка); грамположительные бактерии *Staphylococcus aureus* (стафилококк золотистый). Результат испытания – оценка стойкости образца к биообрастанию (в процентах):

- > 80 % – нет биоцидного действия;
- 15...80 % – ингибирующее действие;
- < 15 % – биоцидное действие.

## Экспериментальная часть

### *Композиты на основе полиэтилена*

Полиэтилен ПВД–158 (производства ОАО «Казаньоргсинтез», Республика Татарстан, РФ) — базовая марка полиэтилена, одна из наиболее широко применяемых в России марок полиэтилена высокого давления. Полиэтилен ПВД-158 применяется для изготовления пленочных изделий, детских игрушек, изделий медицинского назначения и т. д.

Были получены полимерные композиты с биоцидными добавками – комплексными наполнителями, содержащими гуанидиновые полимеры МАГ-ДАДМАХ, ПДАДМАХ и ПМАГ. Для обеспечения совместимости неполярного полимера ПВД–158 и гидрофильных комплексных наполнителей в композиты вводили компатибилайзер – Метален F-1018 (АО «МЕТАКЛЭЙ», РФ). Содержание компатибилайзера в композитах было равно содержанию комплексного наполнителя. Структура композитов представлена на рис. 1.

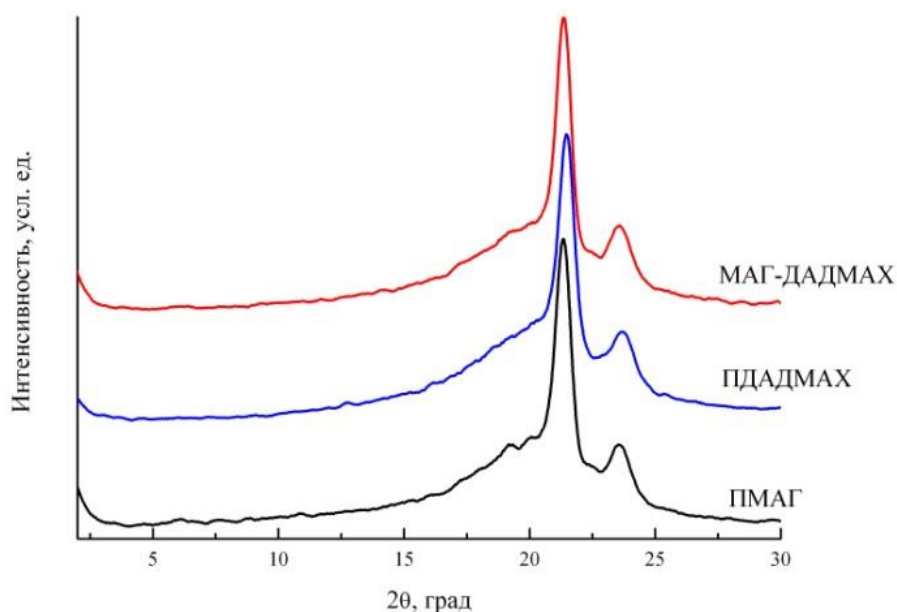


Рис. 1 – Дифрактограммы композитов на основе ПЭ, содержащих комплексные наполнители с биоцидными полимерами МАГ-ДАДМАХ, ПДАДМАХ и ПМАГ (содержание комплексного наполнителя 5 % мас.)

В диапазоне углов  $2-7^\circ$  на дифрактограммах не наблюдается выраженных пиков — базальные рефлексы глины отсутствуют, что свидетельствует о формировании эксфолиированных нанокмполитов. Таким образом, при использовании выбранного компатибилизера обеспечивается полное диспергирование комплексных наполнителей в неполярном полимере.

Испытания механических свойств показали, что при использовании оптимально выбранного модификатора можно обеспечить удовлетворительные механические свойства композитов с биоцидными добавками. В качестве примера в табл. 2 представлены результаты механических испытаний образцов композитов с ПМАГ.

Таблица 2

Механические характеристики композитов на основе ПЭ и комплексных наполнителей с биоцидным полимером ПМАГ

Характеристика	Содержание комплексного наполнителя, % мас.				
	0	5	10	15	20
Модуль упругости, МПа	72±11	124±21	125±23	129±26	144±15
Предел текучести, МПа	8,6±0,3	9,1±0,3	9,3±0,2	9,3±0,1	9,4±0,3
Прочность, МПа	15,3±1,3	11,6±1,8	10,6±1,2	9,4±0,6	8,8±0,5
Деформация, %	680±70	515±90	395±115	285±90	105±50

В результате испытаний полученных композитов на стойкость к биообрастанию (табл. 3) установлено, что уже при введении 5% комплексного наполнителя с биоцидным полимером ПМАГ обеспечивается биоцидное действие композита по отношению к грамположительным и грамотрицательным бактериям, а также грибам.

Таблица 3

Показатели эффективности биоцидного действия материалов на основе ПЭ  
(биоцидный полимер – ПМАГ)

Полимерный материал	<i>Y. lipolytica</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>S. aureus</i>
ПЭ-158	100	100	100
ПЭ-158 + Метален® F-1018	54	30	21
ПЭ-158 + Метален® F-1018 + комплексный наполнитель	0	0	0
<i>Примечание:</i>			
– биоцидное действие		– ингибирующее действие	– нет биоцидного действия

Особый интерес представляет оценка пролонгированного действия биоцидных добавок в составе полимерных материалов. Поэтому были проведены испытания на биообрастание композитов (на основе полиэтилена с комплексными наполнителями) после ускоренного старения в климатической камере «ПАТРИОТ КХТВ-100-МО» (условия ускоренного старения: температура 35°C, относительная влажность 80 %, продолжительность 270 ч). Некоторые результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Показатели эффективности биоцидного действия композитов на основе ПЭ,  
содержащих комплексные наполнители с биоцидным полимером МГГХ-ДАДМАХ

Содержание наполнителя, % мас.	<i>Y. lipolytica</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>S. aureus</i>
До искусственного старения			
5	4	35	0
10	48	42	0
После искусственного старения			
5	4	9	0
10	0	0	0

Из данных табл. 4 следует, что биоцидное действие композитов, содержащих комплексные наполнители с биоцидом МГГХ-ДАДМАХ, сохраняется и после ускоренного старения образцов (или даже несколько

увеличивается – предположительно вследствие увеличения доступности биоцида, изначально адсорбированного в межслоевом пространстве ММТ).

Таким образом, при введении разработанных добавок в композиты на основе полиэтилена обеспечивается биоцидное действие композита, в том числе после ускоренного старения, при удовлетворительных механических свойствах.

По результатам разработок биоцидных композиций на основе полиэтилена получен патент РФ [7].

### ***Композиты на основе сэвилена***

Сэвилен-177 – распространенная марка сополимера этилена и винилацетата, используется в качестве компонента клеев-расплавов, для ламинирования картона и пергамента и т. д. На основе этого материала были получены высоконаполненные композиты с содержанием комплексных наполнителей 30%. Результаты механических испытаний этих композитов сведены в табл. 5.

Таблица 5

Механические характеристики композитов на основе сэвилена и комплексных наполнителей с биоцидными полимерами ПДАДМАХ, МГГХ-ДАДМАХ

Содержание наполнителя, % мас.	Биоцидный полимер	Модуль упругости E, МПа	Предел текучести $\sigma_T$ , МПа	Прочность $\sigma_p$ , МПа	Разрывная деформация $\epsilon_p$ , %
0	Нет	11,6±1,4	1,7±0,1	3,6±0,4	906±46
30	МАГ-ДАДМАХ	21,8±4,3	3,3±0,2	2,6±0,1	275±40
	ПДАДМАХ	17,2±1,2	3,2±0,1	3,9±0,4	509±56
	МГГХ-ДАДМАХ	29±3,0	3,8±0,2	3,5±0,2	101±37

Из данных табл. 5 очевидно, что, как и следовало ожидать, механические свойства композитов существенно зависят от природы использованного биоцидного полимера. В целом введение значительного количества комплексного наполнителя закономерно приводит к

ухудшению механических свойств материалов, однако при выборе ПДАДМАХ в качестве биоцидного полимера обеспечивается сохранение прочности материала и увеличение модуля упругости при удовлетворительной эластичности.

Данные о биоцидной эффективности этих композитов приведены в табл. 6.

Таблица 6

Показатели эффективности биоцидного действия композитов на основе сэвилена

Содержание наполнителя, % мас.	Биоцидный полимер	<i>Y. lipolytica</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>S. aureus</i>
0	–	100	100	100
30	МАГ-ДАДМАХ	120	63	119
	ПДАДМАХ	0	12	0
	МГГХ-ДАДМАХ	0	24	0

Выбор ПДАДМАХ в качестве высокомолекулярного биоцида в составе комплексного наполнителя позволяет обеспечить высокую эффективность биоцидного действия получаемого композита по отношению к различным микроорганизмам, при этом достигаются также приемлемые механические характеристики.

Таким образом, при оптимальном выборе состава комплексного наполнителя можно добиться удовлетворительного комплекса свойств материала и высокой эффективности биоцидного действия даже при необходимости использования высоких степеней наполнения композита.

По результатам разработок биоцидных композиций на основе сэвилена получен патент РФ [8].

### ***Композиты на основе других полимерных матриц***

В работе были рассмотрены в качестве примера композиты на основе крупнотоннажных термопластичных полимеров, перерабатываемых методом экструзии или литья. Однако предложенный подход –

применение в качестве биоцидных добавок нетоксичных полигуанидинов, иммобилизованных на неорганическом носителе – достаточно универсален и позволяет получать (при условии оптимального выбора структуры полигуанидина, типа и содержания компатибилайзера, условий смешения) биоцидные композиции на основе разнообразных полимерных матриц, перерабатываемых с применением широкой номенклатуры оборудования. В частности, были получены биоцидные композиты на основе 1,4-транс-полиизопрена – синтетической гуттаперчи, применяемой для изготовления бандажей и других изделий медицинского назначения; были получены образцы ПВХ-пластизоля с биоцидными свойствами (путем УЗ-диспергирования комплексных наполнителей в пластификаторе с последующей желатинизацией) – такие материалы могут быть полезны, например, при производстве кожзаменителя для обивочных материалов; возможно введение полигуанидинов в нетканые волокнистые материалы, применяемые для изготовления воздушных фильтров индивидуальной и коллективной защиты, и так далее. Единственным принципиальным ограничением для применения полигуанидинов в полимерных материалах является температура переработки композита, которая не должна превышать 200–220°C в связи с недостаточной стойкостью гуанидиновых групп.

### **Выводы**

Рассмотрены результаты исследований, направленных на разработку новых нецитотоксичных биоцидных добавок для полимерных материалов различного назначения. Показано, что применение разработанных комплексных наполнителей (нетоксичных биоцидных полигуанидинов, иммобилизованных на неорганическом носителе) позволяет обеспечить высокую биоцидную эффективность композита, в том числе и после искусственного старения, в сочетании с удовлетворительными физико-механическими характеристиками.



Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

### Литература

1. D'Arcy N. Antimicrobials in plastics: a global review // *Plastics, Additives and Compounding*. V. 3. I. 12. 2001. P. 12–15.
2. Jones A. Choosing antimicrobial additives for plastics // *Plastics, Additives and Compounding*. V. 11. I. 4. 2009. P. 26–28.
3. Gu Ji-Dong. Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances // *Int. Biodeterior. Biodegrad.* V. 52. I. 2. 2003. P. 69-91.
4. Сивов Н.А. Азотсодержащие соединения. Синтез, структура, свойства, биологическая активность. LAP Lambert Academic Publishing. 2014. 260 с. ISBN 978-3-659-10604-0.
5. Menyashv M.R, Martynenko A.I., Popova N.I., Kleshcheva N.A., Sivov N.A. Guanidine methacrylate and methacryloyl guanidine hydrochloride: Synthesis and polymerization // *Polym. Sci. Ser. B Polym. Chem.* 2016; 58(5): 556–563.
6. В. А. Герасин, Д. И. Менделеев, В. В. Куренков, М. Р. Меняшев. Гуанидинсодержащие органоминеральные комплексы как биоцидные добавки для полимерных композитов // *Журнал прикладной химии*. 2018. Т. 91, № 7. С. 1139–1147.
7. Пат. РФ № 2 679 804<sup>(13)</sup> С1. Нанокпозиционный полимерный биоцидный материал и способ его получения / В.А. Герасин, Н.А. Сивов, М.Р. Меняшев, В.В. Куренков, А.В. Яковлева, Д.В. Сердюков. Опубл. 13.02.2019. Бюл. № 5.
8. Пат. РФ № 2 679 147<sup>(13)</sup> С1. Нанокпозиционный биоцидный материал / В.А. Герасин, Н.А. Сивов, М.Р. Меняшев, Д.И. Менделеев, А.В. Яковлева, Д.В. Сердюков. Опубл. 6.02.2019. Бюл. № 4.

УДК 678.744.3

## **Климатическая стойкость авиационных органических стекол**

Мекалина И.В.<sup>1</sup>, к.т.н.; Айзатулина М.К.<sup>1</sup>;

Сентюрин Е.Г.<sup>1</sup>, к.т.н.; Попов А.А.<sup>1</sup>

glass627@viam.ru

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

### **Аннотация:**

*В работе исследовано влияние атмосферных факторов на свойства полиметилметакрилатных, сополимерных органических стекол и поликарбоната после старения в различных климатических зонах. Проведена оценка физико-механических, оптических характеристик, «серебростойкости», температуры размягчения органических стекол после старения в условиях ГЦКИ, Аризона (США), Флорида (США). Рассмотрены основные особенности климатического старения оргстекла частично сшитой структуры: полиметилметакрилатных СО-120С и сополимерных ВОС-1, ВОС-2 в ориентированном и неориентированном состояниях, а также поликарбоната марки ВТП-8/ПК-ЭА-7,0. Проведен сравнительный анализ полученных данных с серийно применяемыми оргстеклами СО-120А, АО-120 и Э-2.*

### **Ключевые слова:**

*органические стекла, полиметилметакрилат, сополимер, поликарбонат, «серебростойкость», климатическое старение, атмосферостойкость, механические характеристики, коэффициент пропускания, эксплуатация, остекление.*

## **Введение**

В условиях эксплуатации детали остекления изделий авиационной техники наряду с воздействием эксплуатационных нагрузок подвергаются воздействию атмосферных факторов - солнечной радиации, влаги, озона, тепла, кислорода воздуха и т.д. Поэтому при оценке эксплуатационной надежности материалов остекления на основе органических стекол большое внимание уделяется их атмосферостойкости [1–2]. Стабильность свойств во времени при воздействии атмосферных факторов – одно из основных требований, предъявляемым к органическим стеклам для остекления самолетов.

На протяжении многих лет применения органических стекол в деталях остекления отечественных самолетов систематизированы данные по исследованию атмосферостойкости в различных климатических зонах (средняя полоса, тропики, субтропики, север) серийных органических стекол линейного строения марок СО-120, АО-120, Э-2, эксплуатирующихся в деталях остекления самолетов [2–4]. Опыт проведения длительных испытаний оргстекол в различных климатических зонах, результаты длительной эксплуатации оргстекол линейного строения на самолетах показали, что для изделий авиации атмосферостойкость органических стекол является одной из важнейших характеристик для прогнозирования ресурса их эксплуатации. Для оценки ресурсных характеристик вновь разработанных модифицированных оргстекол частично сшитой структуры СО-120С и сополимерных оргстекол ВОС-1 и ВОС-2 в неориентированном и ориентированном состоянии требуется получение аналогичных данных по их климатической стойкости в различных климатических зонах: с умеренным теплым климатом приморской зоны ГЦКИ, пустынного (Аризона) и субтропического (Флорида) климата США.

Требования высокой атмосферостойкости авиационных органических стекол предъявляются и зарубежными производителями авиационной техники. Квалификационные испытания оргстекол по

стандартам США требуют проверки стабильности свойств стекол после открытой экспозиции в Южной Флориде в течение 6<sup>ти</sup> месяцев, по стандарту Великобритании необходима проверка состояния оргстекол после экспозиции во влажном жарком климате Квинселенда Австралии в течение 6<sup>ти</sup> месяцев.

В 1967 году во ФГУП «ВИАМ» совместно с ЦАГИ было разработано «Директивное указание о порядке проектирования, изготовления, испытания и эксплуатации фонарей с остеклением из органических стёкол». Документ до сегодняшних дней во многом не потерял актуальности. Изложенный в директивном указании порядок гарантировал длительность эксплуатации деталей остекления из неориентированных стекол в течение 5 и более лет, деталей из ориентированного стекла в течение 10 и более лет [5–7].

Разработанная отечественная система создания авиационных органических стекол и деталей остекления на их основе основывается на рекомендациях паспортов ВИАМ на конкретные марки органических стекол на стадии их опытного освоения. Для серийного производства руководящими документами являются ГОСТ, технологический регламент на изготовление, технические условия, технологические рекомендации и производственные инструкции на технологию переработки, эксплуатации и ремонта [8–10].

Паспорта ВИАМ на конкретные марки органических стёкол являются главными документами, которые определяют условия их применения и на первой стадии ориентировочные сроки эксплуатации. Выбор материалов остекления для конкретных изделий авиационной техники осуществляется в материальных спецификациях, согласованных с ВИАМ.

Особенностью отечественного производства деталей остекления авиационной техники является то, что в большинстве они изготавливаются непосредственно в цехах авиационных заводов одновременно с изготовлением самолётов и вертолётот.

Оценка зарубежных органических стекол основывается на системе стандартов по типам материалов, независимо от конкретных марок и особенностях их составов. Применяемые акрилатные стёкла США должны отвечать требованиям стандартов - спецификаций MIL.

За рубежом детали остекления изготавливают на специализированных предприятиях, отдельно от основных авиационных изделий. Однако в стандартах на исходные акриловые материалы содержатся требования по характеристикам для обеспечения эксплуатационной надёжности деталей остекления: длительное водопоглощение, искусственное и естественное старение, коэффициент роста трещин, «серебростойкость» под нагрузкой при действии химических реагентов, которые реально могут действовать на поверхность оргстекла в эксплуатации (изопропиловый спирт, смесь толуола и изобутилацетата).

В работе исследовано влияние атмосферных факторов на свойства полиметилметакрилатных, сополимерных органических стекол и поликарбоната после старения в различных климатических зонах. Проведена оценка физико-механических и оптических характеристик органических стекол после старения в условиях МЦКИ, ГЦКИ, Аризона (США), Флорида (США).

### **Материалы и методы**

Объектами исследования в работе являлись оргстекла частично сшитой структуры: полиметилметакрилатные СО-120С, АО-120С и теплостойкие сополимерные ВОС-1, ВОС-2, ВОС-2АО в неориентированном и ориентированном состоянии, оптически прозрачный поликарбонат марки ВТП-8/ПК-ЭА-7,0 в сравнении с серийными полиметилметакрилатными оргстеклами СО-120А и АО-120.

Старение органических стекол проводилось по СТП 1-595-20-376-2005, ГОСТ 9.708-83, ГОСТ 9.906-83 на открытых атмосферных стендах. Стойкость к климатическому старению оргстекла оценивалась по изменению характеристик: удельная ударная вязкость по ГОСТ 4647-80,

серебростойкость по ПИ 1.2А515-98, температура размягчения по ГОСТ 15088-2014, коэффициент светопропускания по ГОСТ Р 8.829-2013, коэффициент желтизны коэффициент желтизны стекол определялся по формуле (ТУ 2216-474-000208947-2006, изм. №2):

$$K_{\text{ж}} = \frac{\tau_{680} - \tau_{420}}{\tau_{560}} * 100 \%$$

где  $\tau_{420}$ ,  $\tau_{560}$ ,  $\tau_{680}$  – коэффициенты пропускания при длинах волн 420, 560, 680 нм.

## Результаты

Результаты исследования свойств полиметилметакрилатных оргстекел линейной, частично сшитой структуры и сополимерных оргстекел после старения в условиях с умеренным теплым климатом приморской зоны ГЦКИ, пустынного (Аризона) и субтропического (Флорида) климата США представлены в таблицах №1–№5.

Таблица 1

Сохраняемость свойств органического стекла СО-120А после экспозиции

Зона экспозиции	Продолжительность экспозиции, год	Наименование характеристики, НД					
		Удельная ударная вязкость, $a_n$ , кДж/м <sup>2</sup>		Серебростойкость, мин	Температура размягчения, °С	Коэффициент светопропускания, %	Коэффициент желтизны, %
		облученная сторона	необлученная сторона				
Исходное значение*	-	21,0/19,0-21,9		не менее 3	119,0	92,0	3,1
ГЦКИ	1	20,5/20,0-21,6	21,0/20,0-22,3	не менее 3	119,0	91,6	5,9
Аризона (США)	1	18,0/17,5-18,6	21,0/20,2-22,2	не менее 3	119,0	91,2	6,0
	3	21,9/19,9-24,3	23,3/20,9-26,1	не менее 3	119,	90,1	9,7
Флорида (США)	1	19,9/19,4-20,3	20,8/20,5-20,9	не менее 3	119,0	90,7	7,0
	3	20,8/20,5-21,1	20,5/19,8-21,5	не менее 3	119,0	89,4	10,8
Куба морская станция	1	19,0	20,5	не менее 3	119,0	90,6	-
г. Батуми	1	18,0	18,0	не менее 3	119,0	90,4	

Таблица 2

Сохраняемость свойств органического стекла АО-120 после экспозиции

Зона экспозиции	Продолжительность экспозиции, год	Наименование характеристики, НД					
		Удельная ударная вязкость, $a_n$ , кДж/м <sup>2</sup>		Серебростойкость, мин	Температура размягчения, °С	Коэффициент светопропускания, %	Коэффициент желтизны, %
		облученная сторона	необлученная сторона				
Исходное значение*	-	42,5/39,5-44,5		не менее 3	118,0	90,5	2,2
ГЦКИ	1	44,2/38,7-49,3	44,8/39,0-44,6	не менее 3	118,0	90,5	2,1
Аризона (США)	1	47,1/42,8-49,3	47,1/42,8-49,3	не менее 3	118,0	91,3	2,0
	3	37,3/31,7-40,2	38,3/30,3-41,5	не менее 3	118,0	90,4	3,5
Флорида (США)	1	33,9/33,8-34,0	33,9/33,8-34,0	не менее 3	118,0	91,0	2,0
	3	38,7/31,7-41,9	40,2/35,9-42,4	не менее 3	118,0	85,9	6,9
Куба морская станция	1	42,5	42,5	не менее 3	118,0	91,2	-
г. Батуми	1	41,0	40,0	не менее 3	118,0	91,0	-

Таблица 3

Сохраняемость свойств органического стекла АО-120С после экспозиции

Зона экспозиции	Продолжительность экспозиции, год	Наименование характеристики, НД					
		Удельная ударная вязкость, $a_n$ , кДж/м <sup>2</sup>		Серебростойкость, мин	Температура размягчения, °С	Коэффициент светопропускания, %	Коэффициент желтизны, %
		облученная сторона	необлученная сторона				
Исходное значение*	-	38,7/26,3-42,1		не менее 20	122,0	90,0	2,1
ГЦКИ	1	44,0/43,6-45,0	44,0/43,0-45,6	не менее 20	122,0	89,8	2,2
Аризона (США)	1	43,8/39,9-49,4	41,2/39,7-43,7	не менее 20	122,0	90,4	2,0
	3	47,6/42,6-53,4	51,6/49,5-53,4	не менее 20	122,0	89,9	3,3
Флорида (США)	1	44,8/42,8-45,9	41,8/35,9-45,8	не менее 20	122,0	90,4	2,0
	3	35,5/30,7-40,4	36,3/32,7-37,3	не менее 20	121,0	88,8	5,8

Таблица 4

## Сохраняемость свойств органического стекла ВОС-1 после экспозиции

Зона экспозиции	Продолжительность экспозиции, год	Наименование характеристики, НД					
		Удельная ударная вязкость, $a_n$ , кДж/м <sup>2</sup>		Серебростойкость, мин	Температура размягчения, °С	Коэффициент светопропускания, %	Коэффициент желтизны, %
		облученная сторона	после термообработки 160°С - 1 час				
Исходное значение*	-	25,0/22,5-26,0		не менее 20	130,0	91,0	4,5
ГЦКИ	1	15,3/14,1-16,1	23,5/23,3-24,3	не менее 20	127,0	88,9	9,0
Аризона (США)	1	5,6/5,0-6,5	18,8/17,3-20,0	не менее 20	125,0	87,3	8,9
	3	4,7/4,0-5,5	16,0/15,3-18,0	не менее 20	123,0	86,3	10,0
Флорида (США)	1	5,4/5,0-6,0	18,0/17,0-19,9	не менее 20	122,0	86,9	9,0
	3	4,0/3,0-6,0	14,8/13,6-17,0	не менее 20	120,0	86,0	20,0

Таблица 5

## Сохраняемость свойств органического стекла ВОС-2АО после экспозиции

Зона экспозиции	Продолжительность экспозиции, год	Наименование характеристики, НД					
		Удельная ударная вязкость, $a_n$ , кДж/м <sup>2</sup>		Серебростойкость, мин	Температура размягчения, °С	Коэффициент светопропускания, %	Коэффициент желтизны, %
		облученная сторона	после снятия поверхностного слоя				
Исходное значение*	-	25,0/23,0-26,7		не менее 20	147,0	90,4	7,8
ГЦКИ	1	5,1/3,1-3-6,20	32/28,1-34,8	не менее 20	142,5	86,0	19,8
	3			не менее 20			
Аризона (США)	1	3,3/3,0-3,4	38,5/37,0-39,0	2 секунды	142	87,1	25,0
	3	3,8/3,0-5,3	35,1/26,8-39,0	в трещинах «серебра» после экспозиции	после снятия поверхностного слоя 141	86,1	30,0
Флорида (США)	1	2,6/2,5-2,7	38,5/37,0-39,0	в трещинах «серебра» после экспозиции	после снятия поверхностного слоя 141	86,7	26,0
	3	3,6/3,1-3,9	34,1/27,8-42,9	в трещинах «серебра» после экспозиции	после снятия поверхностного слоя 140	86,0	35,0



Анализ полученных данных по естественному атмосферному старению полиметилметакрилатных оргстекел линейной структуры СО-120А и АО-120, частично сшитой структуры АО-120С показал, что свойства исследованных оргстекел сохраняются практически на исходном уровне не зависимо от климатической зоны старения материала.

Установлено, что климатическое старение сополимерных оргстекел ВОС-1 и ВОС-2АО проходит одинаково. Ударная вязкость оргстекел снижается с  $25 \text{ кДж/м}^2$  до  $5 \text{ кДж/м}^2$ , после термообработки выше температуры размягчения оргстекла ВОС-1 при температуре  $160^\circ\text{C}$  показатель ударной вязкости восстанавливается до значения  $15\text{--}18,5 \text{ кДж/м}^2$ , следовательно, степень необратимых деструктивных процессов в оргстеклах после атмосферного старения не критична, потеря прочности зависит только от фотохимической деструкции поверхности оргстекла под действием солнечной радиации, так же, что удаление деструктивного поверхностного слоя оргстекла ВОС-2АО восстанавливает механические свойства практически до исходных значений. Аналогичное снижение происходит для показателя «серебростойкости» и температуры размягчения. Коэффициент светопропускания изменяется в пределах 5%. Коэффициент желтизны увеличивается в 4 раза.

Проведенные исследования показали, что атмосферостойкость органических стекел зависит от их химической природы, закономерности влияния условий климатических станций практически не прослеживается. Полиметилметакрилатные стекла, как линейной структуры, так и сшитой при климатическом старении во всех исследованных зонах сохраняют свои свойства практически на исходном уровне. У сополимерных оргстекел независимо от климатической зоны старения происходит фотохимическая деструкция поверхностного слоя, удаление этого поверхностного слоя восстанавливает механические свойства до исходных значений. Физико-химические процессы, протекающие в материале при старении, вызывают

необратимые изменения в облучаемой поверхности и практически отсутствуют в необлучаемой поверхности и объеме образцов. Под воздействием внешней среды образуется тонкий деструктивный поверхностный слой, являющийся главной причиной ухудшения комплекса прочностных показателей вследствие изменения характера разрушения от вязкого в хрупкому. Удаление дефектного слоя, восстанавливает оптические и механические свойства стекла практически до исходного уровня.

Проведены сравнительные исследования оптических и механических характеристик после ускоренных (УФ-облучение, камера светопогоды) и натуральных климатических воздействий разработанного атмосферостойкого оптически прозрачного поликарбоната марки ВТП-8/ПК-ЭА-7,0 и оргстекла АО-120. Оргстекло марки АО-120, является основным материалом для всех отечественных самолетов и вертолетов на протяжении 50 лет, срок эксплуатации оргстекла более 10 лет. Данные представлены в таблице №6.

Таблица 6

Сравнительные показатели свойств атмосферостойкого оптически прозрачного поликарбоната марки ВТП-8/ПК-ЭА-7,0 и оргстекла АО-120 после климатических воздействий

Вид воздействия	Атмосферостойкий оптически прозрачный поликарбонат			Оргстекло АО-120		
	Коэффициент светопропускания, %	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Коэффициент светопропускания, %	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
Исходное	88,0	67,0	89,0	91,0	80,0	12,0
УФО – 50 ч.	84,5	71,0	94,0	86,7	56,0	8,4
Камера светопогоды Suntes - 1000 ч.	85,0	66,0	82,0	90,0	67,0	9,0
ГЦКИ – 12 мес.	82,2	69,0	93,0	88,5	79,0	11,0
МЦКИ – 12 мес.	85,4	68,0	90,0	88,6	78,0	11,0

В результате проведенных исследований установлено, что коэффициент светопропускания, прочность и относительное удлинение у разработанного поликарбоната остаются на исходном уровне – коэффициент сохранения свойств 0,93–1,06, у оргстекла АО-120 происходит снижение прочности и относительного удлинения на 15–30% после воздействия искусственных климатических факторов, после естественного старения характеристики сохраняются на исходном уровне – коэффициент сохранения 0,92-0,98.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 15.4: Оптические материалы и материалы остекления. («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [11–14].

#### **Обсуждения и заключение**

На основании анализа полученных данных по естественному атмосферному старению в условиях умеренного теплого климата приморской зоны ГЦКИ, пустынного (Аризона) и субтропического (Флорида) климата США полиметилметакрилатных оргстекол линейной структуры марок СО-120, АО-120, частично сшитой структуры марки СО-120С и теплостойких сополимерных оргстекол частично сшитой структуры ВОС-1 и ВОС-2 можно сделать выводы:

– полиметилметакрилатные оргстекла линейной структуры СО-120 и АО-120 и частично сшитой структуры АО-120С имеют высокую атмосферостойкость, по сравнению с сополимерными оргстеклами ВОС-1 и ВОС-2АО. Полиметилметакрилатные оргстекла СО-120, АО-120 и СО-120С в ориентированном и неориентированном состоянии обладают высокой атмосферостойкостью при старении в условиях ГЦКИ, Аризона (США), Флорида (США), а серийные оргстекла СО-120 и АО-120 также при ранее проведенном старении в г. Батуми, и Республики Куба. Высокая

атмосферостойкость оргстекло обеспечивает эксплуатационную живучесть деталей остекления самолетов на основе оргстекло СО-120А и АО-120 в течение 5–10 лет и более.

– ориентированное оргстекло АО-120 имеет преимущество по атмосферостойкости в сравнении с неориентированными оргстеклами, что подтверждается также ранее проведенными испытаниями ориентированных оргстекло в естественных и искусственных условиях и эксплуатационной живучестью деталей остекления на их основе в течение 10 и более лет при применении на самолетах.

– при атмосферном старении сополимерных оргстекло ВОС-1, ВОС-2АО происходит снижение ударной прочности и повышение коэффициента желтизны только с облученной стороны, высокотемпературный отжиг, удаление поверхностного слоя приводит к повышению данных характеристик, т.к. потеря прочности и пожелтение зависит только от фотохимической деструкции поверхностного слоя оргстекла под действием солнечной радиации. Аналогичное старение сополимерных оргстекло происходит в условиях ГЦКИ, Аризона (США), Флорида (США).

– характер снижения физико-механических и оптических свойств теплостойких сополимерных оргстекло ВОС-1 и ВОС-2 аналогичен поведению ранее разработанных теплостойких оргстекло (2-55, Т2-55, Э-2) [15]. При эксплуатации деталей остекления на основе оргстекло ВОС-1 и ВОС-2 предусмотрено зачехление и профилактические работы по ремонту в межполетный период.

– при применении теплостойких сополимерных оргстекло ВОС-1, ВОС-2 необходимо учитывать склонность их к пожелтению, фотодеструкции поверхностного слоя и устанавливать ресурс в соответствии с условиями применения конкретного изделия, предусматривающими зачехление деталей остекления в межполетный

период для исключения воздействия солнечной радиации.

– в настоящее время оргстекло ВОС-2 в ориентированном состоянии (ВОС-2АО) внедрено и эксплуатируется в фарах подсвета крыла на изделии ИЛ-96-300 в течение 3 лет без замечаний.

Проведенные сравнительные исследования оптических и механических характеристик после ускоренных и натуральных климатических воздействий разработанного оптически прозрачного поликарбоната марки ВТП-8/ПК-ЭА-7,0 и оргстекла АО-120 показали, что поликарбонат обладает высокой атмосферостойкостью в части сохранения механических и оптических свойств, для повышения абразивостойкости поликарбоната необходимо применять защитные покрытия.

#### Литература

1. Сентюрин Е.Г., Куклина Л.С., Тригуб Т.С., Пашкова Т.В. Влияние атмосферостойкости на эксплуатационную надежность оргстекла // Авиационная промышленность. 1984. - №5. С. 56–58.

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. Трещины серебра на органическом стекле. – М.: ЦИПКК АП, 1997. 260 с.

4. Гудимов М.М., Перов Б.В. Органическое стекло – М. Химия. 1981. 215 с.

5. 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.

6. Павлюк Б.Ф. Основные направления в области разработки полимерных функциональных материалов. // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.

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

8. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С.349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.

9. Луценко А.Н., Одинцев И.Н., Гриневич А.В., Северов П.Б., Плугатарь Т.П. Исследование процесса деформации материала оптико-корреляционными методами // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S4. С. 70–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s4-70-86.

10. Яковлев Н.О. Исследование и описание релаксационного поведения полимерных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S4. С. 50–54. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s4-50-54.

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

12. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.

13. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем. // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. УрО РАН, 2016. С.25–26.

14. 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

15. Акользин С.В., Фролков А.И. Восстановление работоспособности теплостойкого авиационного остекления при ремонте и в эксплуатации // Авиационная промышленность. 2014. №1. С. 41–44.

УДК 681.7.064.454, 681.7.064.455

## **Прозрачные электропроводящие антиотражающие покрытия на основе ИТО, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>**

Мельников А.А.<sup>1</sup>, к.т.н.; Щур П.А.<sup>1</sup>

glass627@viam.ru

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

### ***Аннотация:***

*Разработаны и изготовлены прозрачные электропроводящие антиотражающие покрытия с высокой равномерностью покрытия на крупногабаритных подложках (до 350×500 мм). Для покрытий на силикатных стеклах достигаются следующие характеристики: коэффициент пропускания  $T > 93\%$ , коэффициент отражения  $R < 1\%$ , поверхностное сопротивление  $R_{пов} < 20$  Ом/кв. Показаны натурные эксперименты по электронагреву указанных покрытий.*

### ***Ключевые слова:***

*оптические покрытия, антиотражающие покрытия, электропроводящие покрытия, просветляющие покрытия, электронагрев.*



В настоящее время многослойные материалы остекления со специальными оптическими покрытиями обеспечивают высокую прозрачность, удельную ударную прочность, защиту экипажа от воздействия избыточных потоков теплового солнечного излучения, защиту летательного аппарата от радиолокационных станций, а также электромагнитную совместимость авионики [1–4]. Для нанесения оптических покрытий на материалы остекления в основном применяют методы магнетронного и электронно-лучевого распыления [5–8]. В состав специальных оптических покрытий, как правило, входят тонкие слои фторидов и оксидов металлов. Метод реактивного магнетронного распыления позволяет получать покрытия высокого качества при высокой производительности и низкой энергоемкости процесса, что объясняет большой интерес исследователей к нему [9–23].

Покрытия из оксида индия, легированного оловом (ITO) зарекомендовали себя как прозрачные электропроводящие покрытия с хорошими электрофизическими свойствами и стойкостью к воздействию окружающей среды, и в настоящее время широко распространены на рынке. Однако, показатель преломления ITO в видимом диапазоне больше показателя преломления повсеместно используемых оптических подложек (на длине волны 550 нм у ITO  $n \sim 2.1$ , у силикатного, органического стекла и поликарбоната  $\sim 1.52$ , у полиэтилентерефталатной (ПЭТФ-) пленки  $\sim 1.65$ ), поэтому светопропускание подложки и одним слоем ITO ограничено ввиду существенного отражения света в видимом диапазоне. В частности на силикатном стекле толщиной 1 мм при изготовлении ITO покрытия с поверхностным сопротивлением ниже 15 Ом/кв интегральный коэффициент отражения  $R$  составляет не менее 11% (на чистом силикатном стекле около 8%). Вследствие этого актуальным является использование антиотражающих/просветляющих покрытий в одном стэке с покрытием ITO.

В настоящей работе представлены результаты по разработке и изготовлению ITO покрытий на различных подложках, покрытий ITO с однослойным антиотражающим покрытием (AR1)  $\text{SiO}_2$  и с трехслойным антиотражающим покрытием (AR3)  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ . Показано, что на силикатных стеклах возможно изготовление стэка покрытий на основе ITO,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , обеспечивающих поверхностное сопротивление не более 20 Ом/кв, интегральный коэффициент отражения R не более 1%, коэффициент пропускания не менее 93%.

Прозрачные электропроводящие покрытия изготавливались на силикатных стеклах и полимерных материалах в вакуумной установке УНИП-900П, оснащенной планарными магнетронами с мишенями 737x74x6 мм, схема которой приведена на рисунке 1.

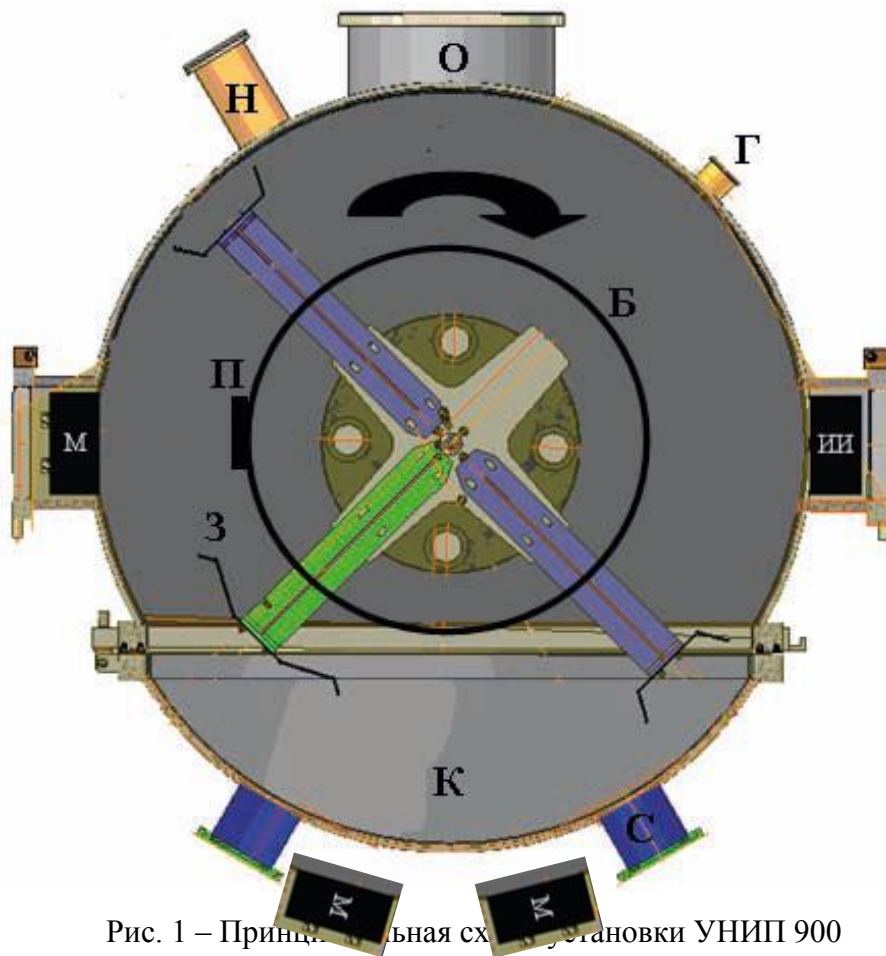


Рис. 1 – Принципиальная схема установки УНИП 900

М – магнетрон; ИИ – ионный источник; З – заслонка; Б – вращающийся барабан; О – откачной порт; С – смотровое окно; Н – клапан напуска воздуха; К – крышка вакуумной камеры; Г – клапан подачи газа; П – подложка, закрепленная на барабане

На силикатных стеклах и поликарбонате были также изготовлены антиотражающие покрытия на основе  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ . Покрытия изготавливались при начальном давлении не более 0,002 Па методом реактивного магнетронного распыления при отработанных технологических режимах изготовления каждого слоя покрытий ITO,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ .

Спектры пропускания и отражения в видимом диапазоне 380-780 нм подложек с нанесенными покрытиями получали с помощью спектрофотометра Cary 5000. При расчете интегральных коэффициентов использовалась нормировка на стандартный излучатель С и наблюдатель СIE 1964 Международной Комиссии по Освещению. Толщину покрытий оценивали по экстремумам спектров отражения спектрофотометрическим методом.

Для определения температур на поверхности подложек, противоположной поверхности с нанесенным электропроводящим покрытием, использовали тепловизор с чувствительностью 7,5-14 мкм, разрешением матрицы 640x480р, частотой съемки 30 Гц. Поверхностное сопротивление  $R_{пов}$ , Ом/кв, оценивали по электрическому сопротивлению покрытия  $R_{изд}$ , Ом, между двумя нанесенными медными шинами (электродами) с учетом отношения длины к ширине

$$R_{пов} = R_i \frac{w}{L} \quad (1)$$

где  $w$  – длина шины, м;  $L$  – расстояние между шинами, м.

На рисунке 2 представлены отработанные стэки электропроводящих антиотражающих покрытий и их характеристики на силикатном стекле. Наиболее простой является схема изготовления одного слоя ITO на подложку (Рисунок 2а, 2г). При этом оптические и электрофизические свойства покрытия являются взаимосвязанными с возможностью смещения баланса в сторону увеличения интегрального коэффициента

пропускания  $T$  или уменьшения  $R_{\text{пов}}$  корректировкой толщины и параметров процесса изготовления покрытий. Например, на силикатных стеклах возможно изготовление ИТО с  $R_{\text{пов}} < 25 \text{ Ом/кв}$  и  $T > 86 \%$  и  $R_{\text{пов}} < 13 \text{ Ом/кв}$  и  $T > 83 \%$ . Интегральный коэффициент отражения  $R$  приводится для отражения от всех граней подложки.

Для увеличения  $T$  и снижения  $R$  поверх покрытия ИТО может быть нанесено однослойное (AR1, слой  $\text{SiO}_2$ ) или трехслойное антиотражающее (AR3,  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ ) покрытие (Рисунок 2б, 2в), позволяющее увеличить  $T$  до 90% и снизить  $R$  до 5% и интегральный коэффициент отражения от грани стекла с нанесенным покрытием до 0,5%. В случае использования изделия в условиях воздушной среды с обеих сторон стекла, целесообразным будет двустороннее нанесение покрытий, позволяющее еще в большей степени улучшить оптические характеристики (Рисунок 2д, 2е).

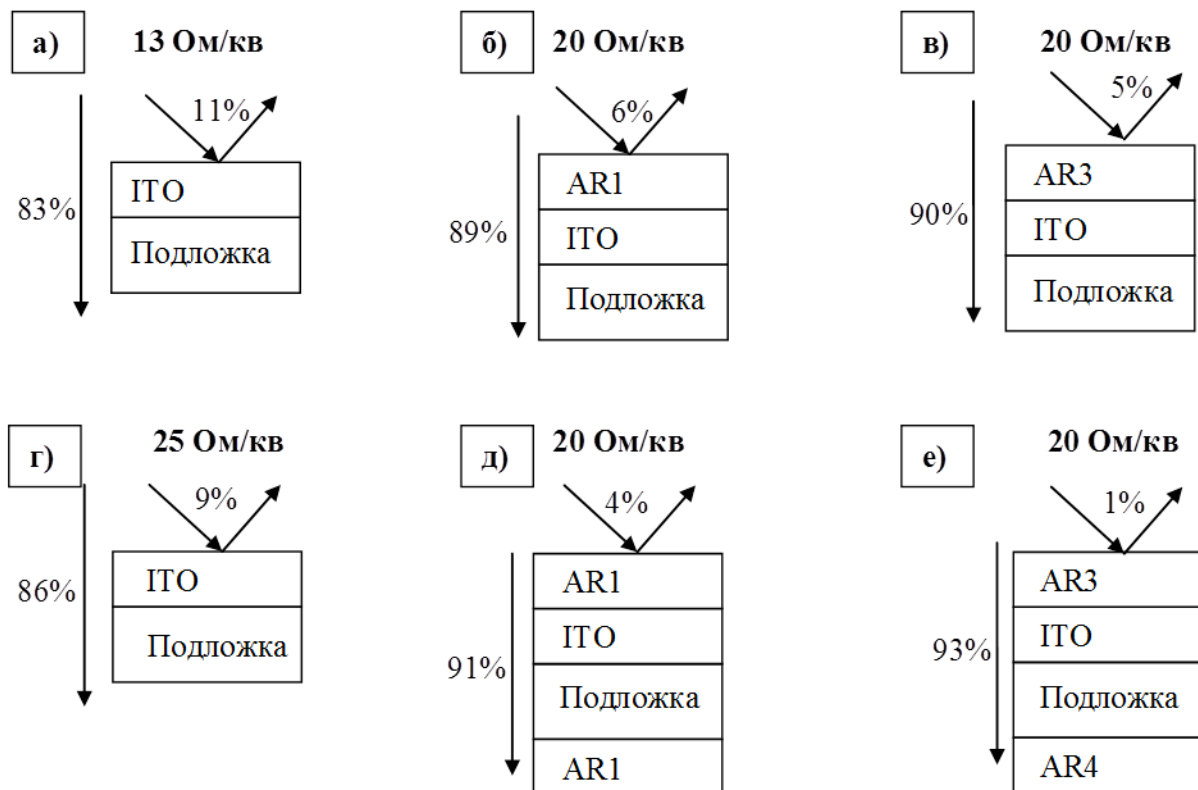


Рис. 2 – Схемы возможного изготовления покрытий и их характеристики на силикатном стекле

В настоящее время разработаны составы покрытий и технология их изготовления на силикатных стеклах с  $R_{\text{пов}} = 20$  Ом/кв. При этом при нанесении покрытий на обе грани стекла  $R < 1$  %, а  $T > 93$  %. Для меньших величин поверхностного сопротивления значения оптических характеристик будут хуже. Ведутся работы по изготовлению аналогичных стэков покрытий на полимерных материалах, в частности на ПЭТФ-пленке и поликарбонате, в настоящее время отработаны режимы нанесения только ИТО покрытия. Стоит отметить, что в виду особенностей процесса изготовления ИТО покрытий, при значении  $T$  аналогичным покрытию на силикатном стекле,  $R_{\text{пов}}$  на полимерных материалах будет в 2–2,5 раза больше.

Особенностью используемой технологии изготовления покрытий является легкая масштабируемость и большой объем загрузки подложек в виду использования планарной схемы расположения магнетронов. Так, за одну загрузку может быть изготовлено до  $0,9 \text{ м}^2$  ИТО покрытия, при этом процесс изготовления ограничивается по времени в основном откачкой вакуумной камеры, и в настоящее время составляет 4–6 ч. В представленной работе удалось получить покрытия ИТО на подложках с размерами до  $500 \times 350$  мм с относительным отклонением по оптической толщине,  $T$  и  $R$  не более 5%. Предел габаритов одного изделия на имеющейся оснастке –  $500 \times 500$  мм и может быть увеличен до  $600 \times 600$  мм. Также планируются работы по изготовлению оптических покрытий реактивным магнетронным распылением с использованием имеющегося оборудования рулонного типа с высотой рулона 600 мм.

На рисунке 3 представлены типичные спектральные характеристики пропускания и отражения ИТО покрытий различной толщины. Также показана спектральная чувствительностью человеческого глаза. Интерференционная картина в спектрах пропускания и отражения зависит от дисперсии и толщины покрытия, последнее из которых легко

варьируется в процессе нанесения для попадания максимумов  $T$  в область наибольшей чувствительности человеческого глаза. Покрытия с представленными характеристиками могут быть получены на силикатном стекле с электропроводностью более  $3000 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  и низким коэффициентом поглощения.

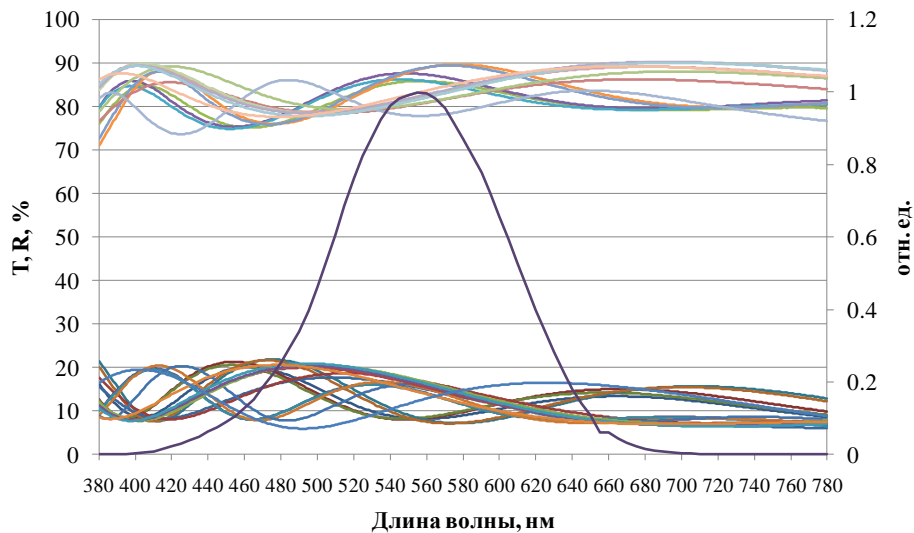


Рис. 3 – Типичные спектры пропускания и отражения ИТО покрытий и чувствительность человеческого глаза в видимом диапазоне

На рисунке 4 представлены спектральные характеристики пропускания и отражения покрытий ИТО с AR3, нанесенного с одной стороны (Рисунок 2в). Толщины слоев проводящего и антиотражающего покрытия рассчитаны так, чтобы образовывать полку максимумов  $T$  в наиболее чувствительном для человеческого глаза диапазоне 450-650 нм. Интегральные  $T$  и  $R$  составили более 90 % и менее 5% соответственно при  $R_{\text{пов}} 20 \text{ Ом/кв}$ .

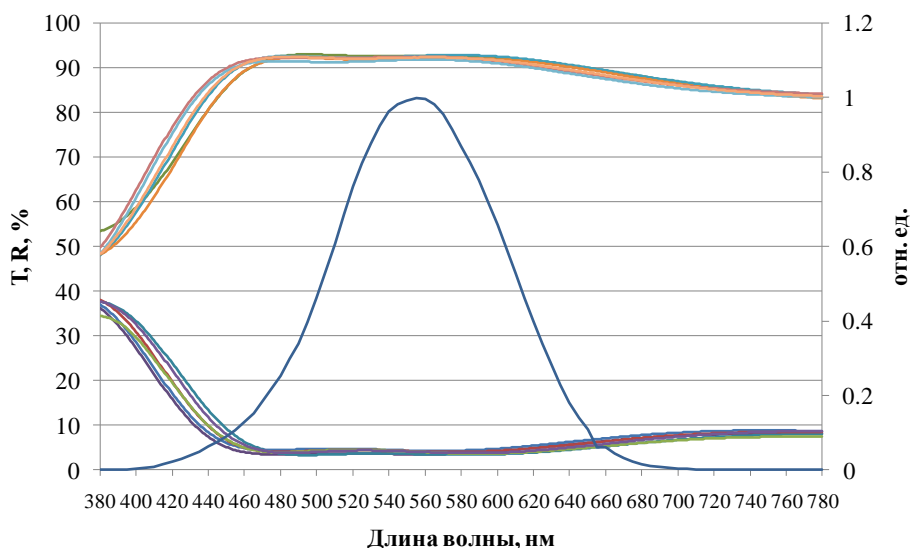


Рис. 4 – Типичные спектры пропускания и отражения электропроводящих антиотражающих покрытий ITO+AR3 на силикатном стекле и чувствительность человеческого глаза в видимом диапазоне

На рисунке 5 представлен эффект схождения запотевания силикатного стекла под действием резистивного нагрева электропроводящего антиотражающего покрытия. Стекло размером  $210 \times 165 \times 1,5$  мм с нанесенным наполовину покрытием с поверхностным сопротивлением  $20 \text{ Ом/кв}$  помещалось в морозильную камеру, затем после образования наледи подключалось к лабораторному источнику питания постоянного тока. Стекло с нанесенным покрытием прогревалось до температуры  $45^\circ\text{C}$  за 1,5 мин при потребляемой мощности  $\sim 30 \text{ Вт}$ , при этом наледь и запотевание устранялись. В свою очередь чистое стекло не избавилось от запотевания по истечении 9 мин.



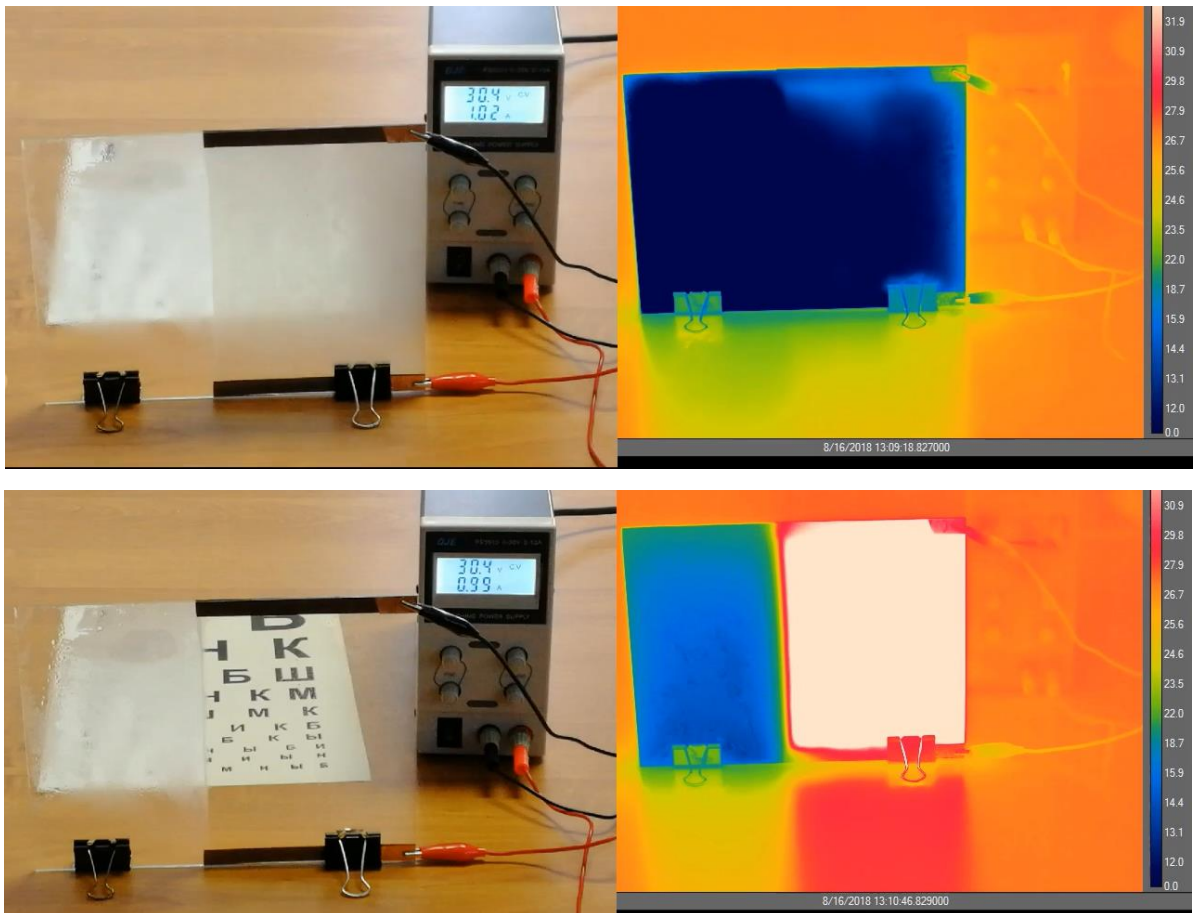


Рис. 5 – Демонстрация устранения запотевания резистивным нагревом прозрачного электропроводящего покрытия на силикатном стекле

На рисунке 6 представлен эффект электронагрева аналогичного силикатного стекла размером  $345 \times 455 \times 6$  мм с покрытием, запитанным от трансформатора 110 В (переменный ток).



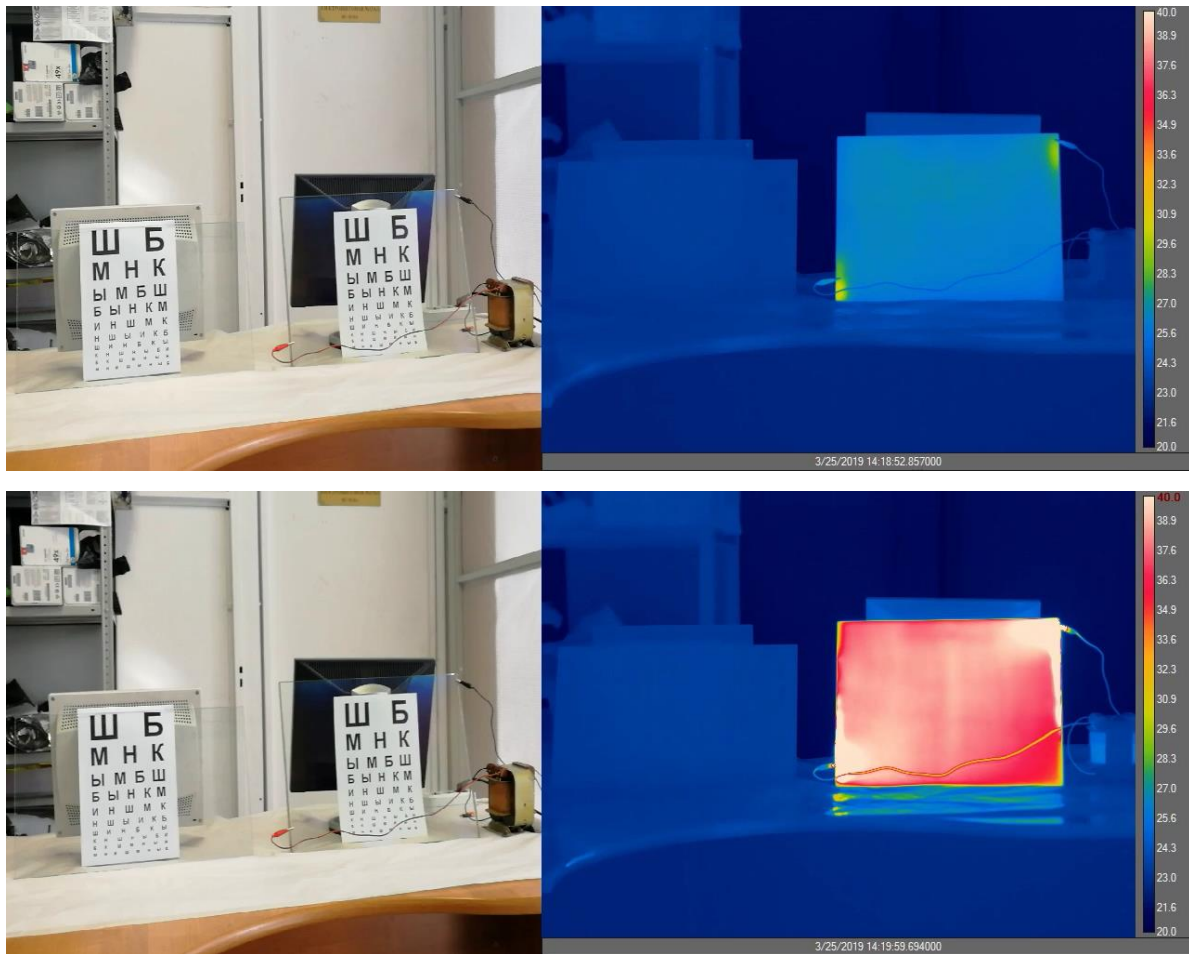


Рис. 6 – Электронагрев силикатного стекла с прозрачным электропроводящим покрытием

На рисунке 7 представлен эффект уменьшения интенсивности отражения с образца стекла с нанесенным электропроводящим и антиотражающим покрытием ( $R \sim 8\%$  для чистого стекла и  $R \sim 4\%$  для стекла с покрытием).

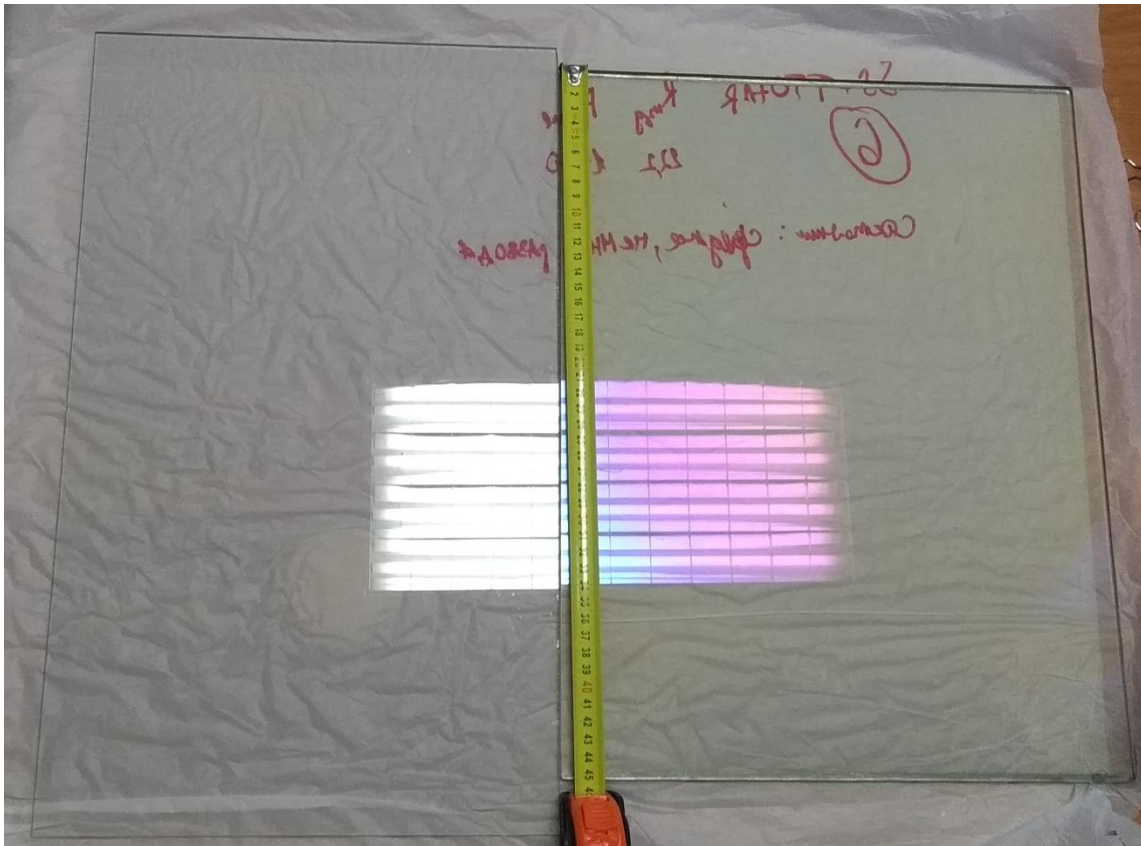


Рис. 7 – Эффект снижения интенсивности отраженного света на образце стекла с нанесенным электропроводящим антиотражающим покрытием

На рисунке 8 представлен образец ПЭТФ пленки размером  $430 \times 300 \times 0.075$  мм с нанесенным ИТО покрытием с поверхностным сопротивлением  $\sim 18$  Ом/кв и  $T \sim 78\%$ .

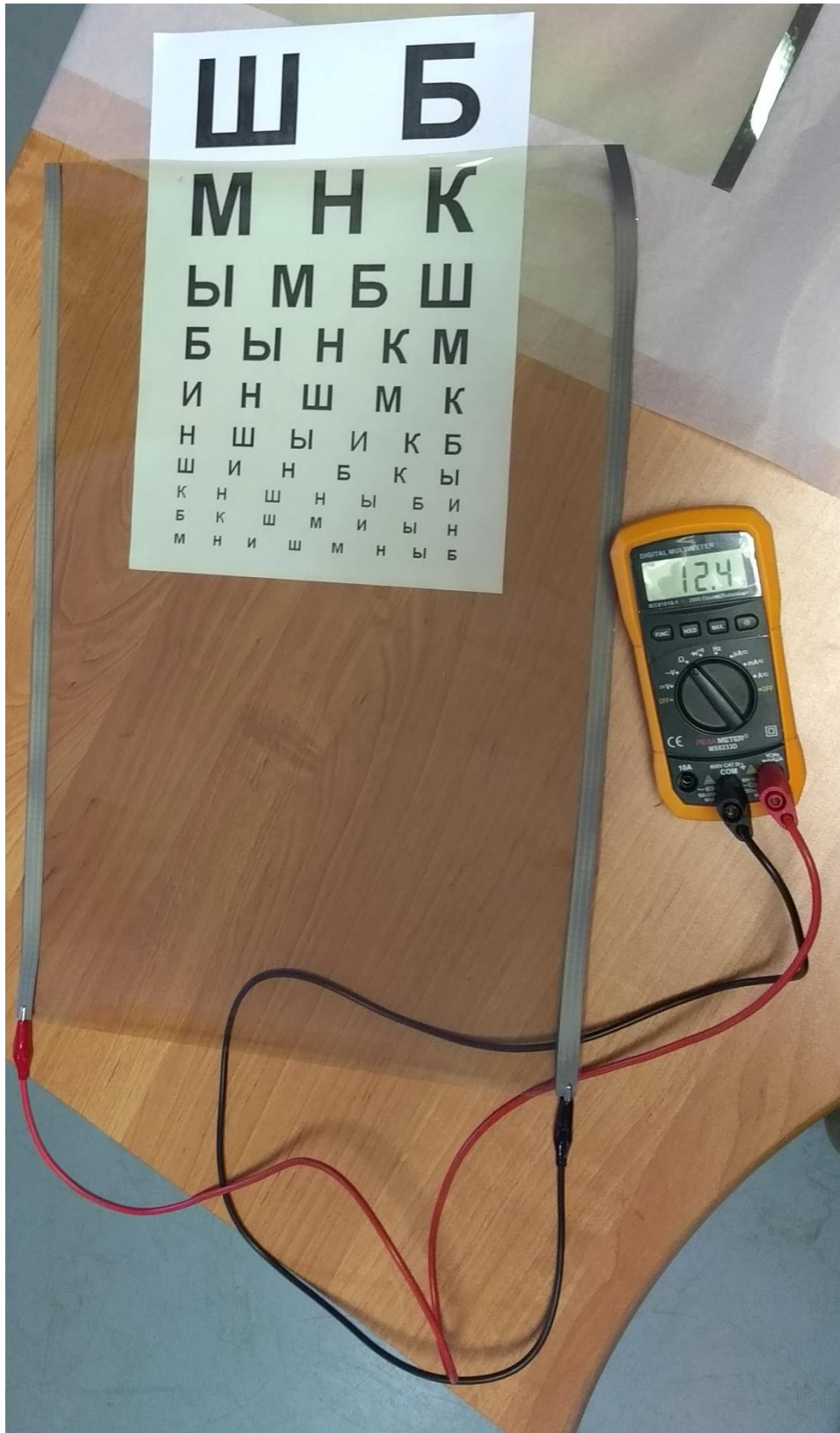


Рис. 8 – Образец ПЭТФ пленки с нанесенным ITO покрытием

На рисунках 9 и 10 представлен эффект нагрева ПЭТФ пленки



размером  $320 \times 610 \times 0.075$  и  $430 \times 300 \times 0.75$  мм с ITO покрытием в плоском и в частично свернутом состоянии соответственно. Показано, что эффект нагрева осуществляется в обоих случаях схожим образом. В отличие от нагрева покрытий на силикатном стекле, на ПЭТФ-пленке нагрев осуществляется не так равномерно, с центрами нагрева предположительно в местах дефектов пленки, при этом невооруженным глазом видимых механических дефектов выявлено не было. Поэтому при изготовлении прозрачных электропроводящих покрытий на полимерных материалах стоит особое внимание уделять технологической гигиене и обработке.

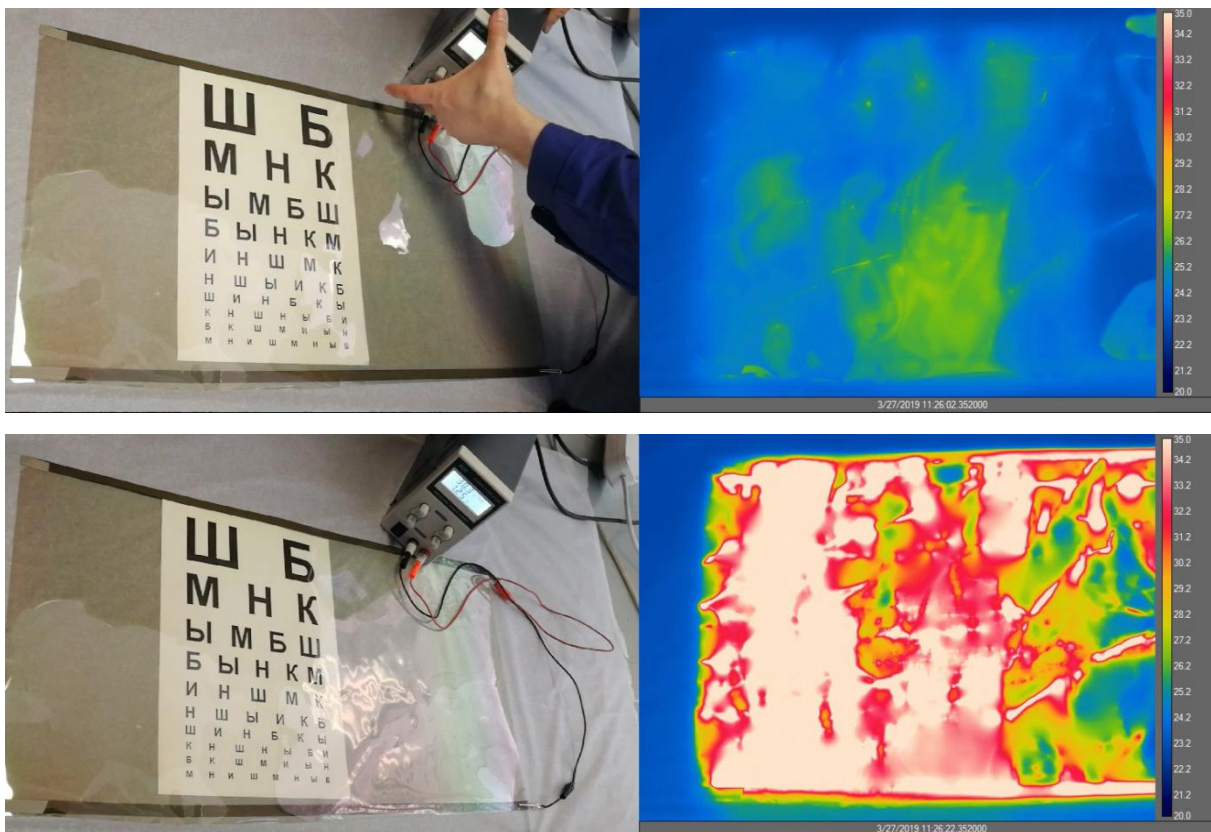


Рис. 9 – Электронагрев ПЭТФ пленки с ITO покрытием в плоском состоянии

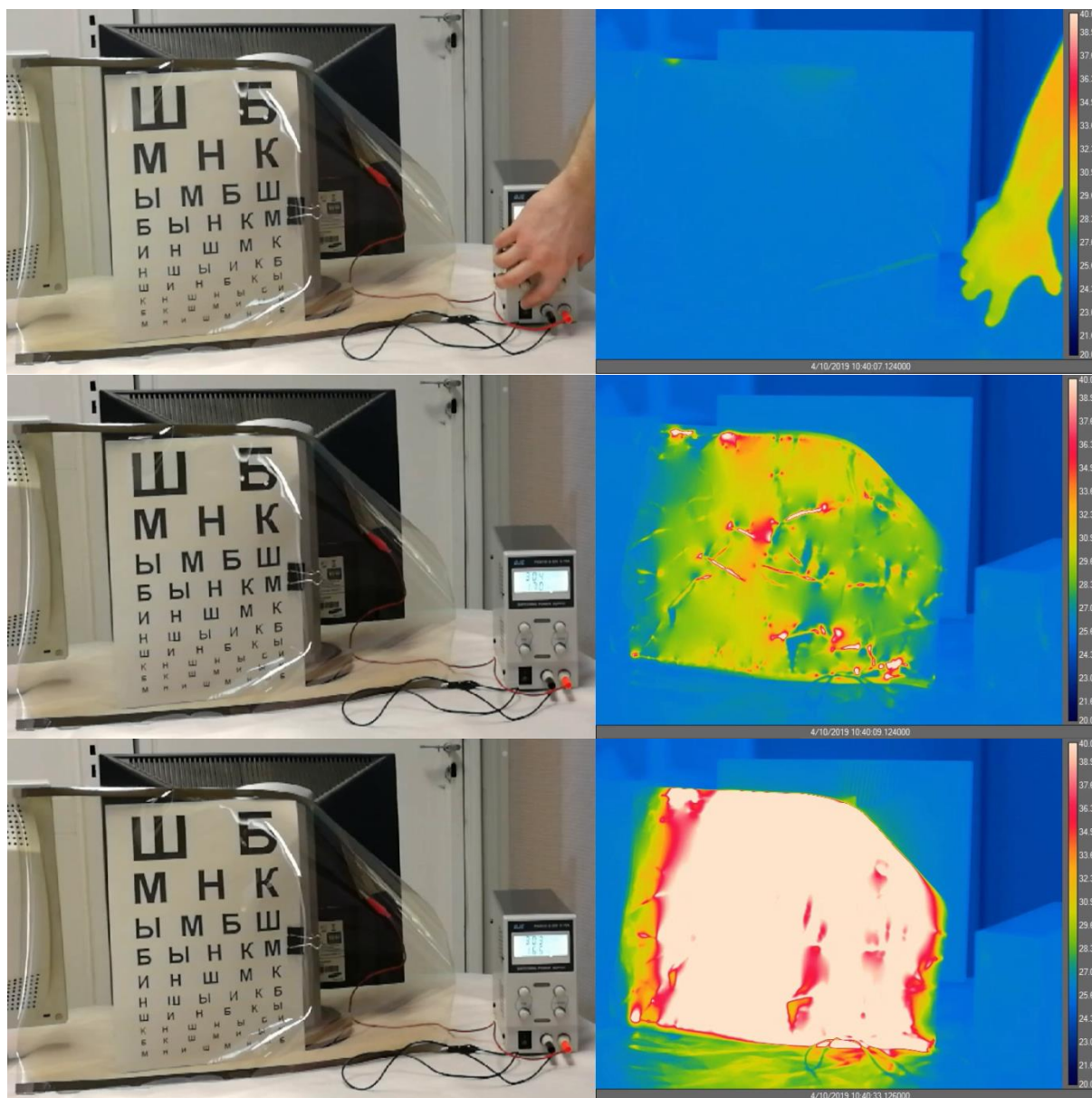


Рис. 10 – Электронагрев ПЭТФ пленки с ITO покрытием в частично свернутом состоянии

На рисунке 11 представлены временные зависимости температуры поверхности, противоположной поверхности с нанесенным ITO, силикатного стекла и ПЭТФ пленки. Показано, что электрической мощностью, потребляемой электропроводящим покрытием можно управлять скоростью нагрева подложки. Для тонких ПЭТФ-пленок (при отсутствии подложки) для нагрева на 15–30°C достаточно 200-400 Вт/м<sup>2</sup> удельной мощности. Для силикатных стекол аналогичная удельная мощность существенно выше ввиду большей теплоемкости и зависит от толщины стекла.

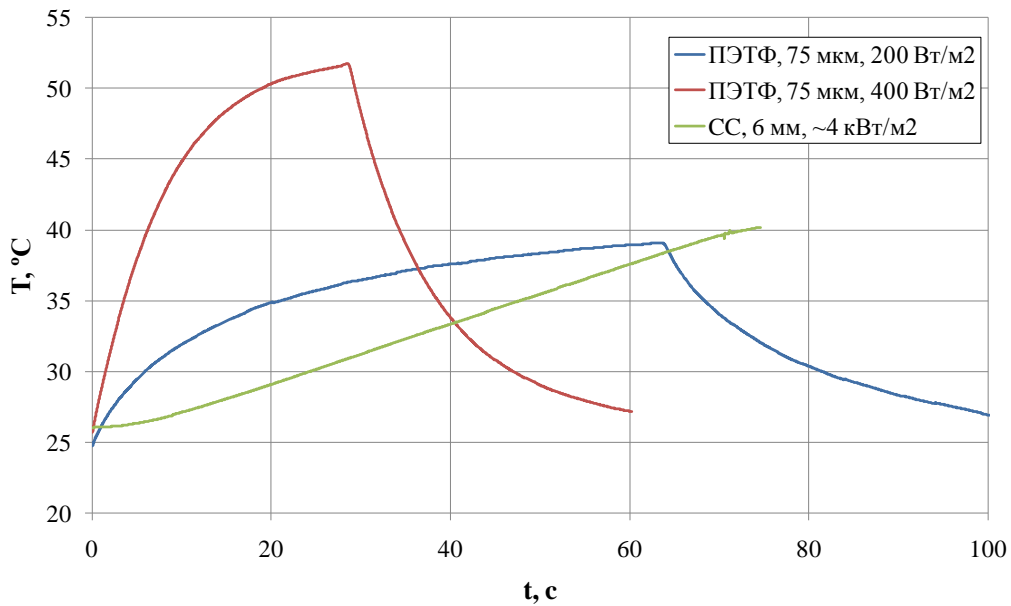


Рис. 11 – Временные зависимости температуры поверхности, противоположной поверхности с нанесенным ИТО, силикатного стекла и ПЭТФ пленки

Так как ИТО покрытия являются низкоэмиссионными и при протекании тока способны нагревать подложку, с их помощью можно регулировать яркостные температуры объекта в ИК-диапазоне, что продемонстрировано на рисунке 12.

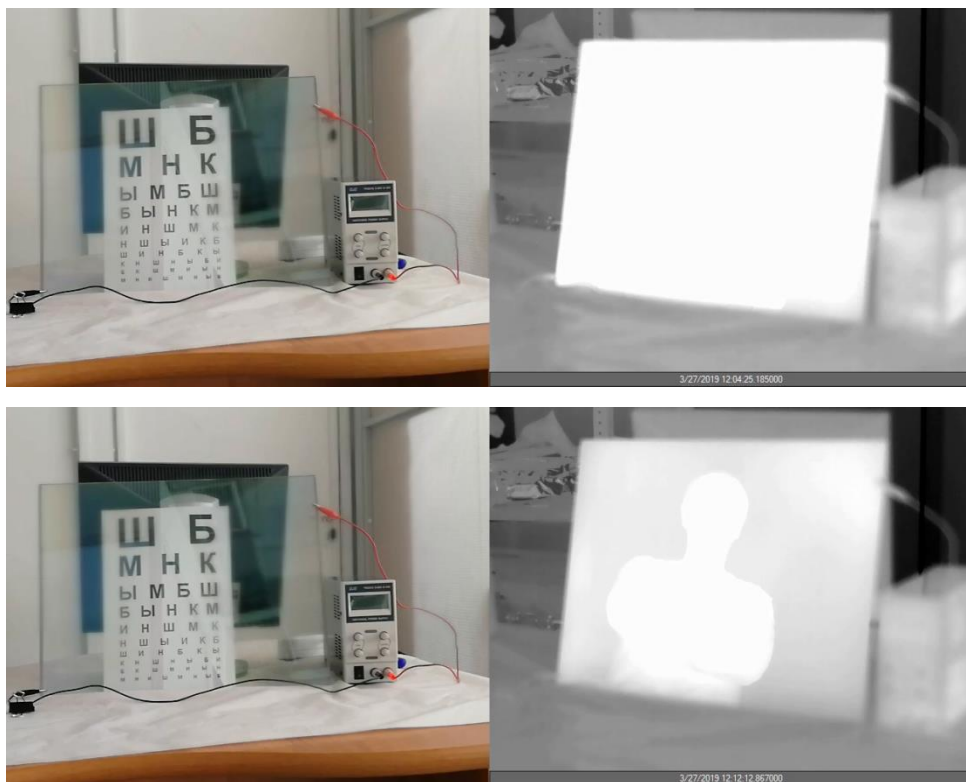


Рис. 12 – Эффект управления тепловой сигнатурой объекта с помощью прозрачного электропроводящего покрытия

В работе продемонстрирована возможность изготовления стэка прозрачных электропроводящих антиотражающих покрытий на крупногабаритных подложках (до 350x500 мм) с высокой равномерностью покрытия. Показаны натурные эксперименты по электронагреву силикатных стекол и ПЭТФ-пленок с покрытиями и эффект более быстрого схождения запотевания и оледенения при электронагреве.

#### Литература

1. Богатов В.А., Хохлов Ю.А. Многофункциональные оптические покрытия, получаемые методами плазменной технологии, и способы контроля их оптико-физических характеристик //Авиационные материалы и технологии. 2001. № 1. С. 93–99.

2. Богатов В.А., Кондрашов С.В., Хохлов Ю.А. Многофункциональные оптические покрытия и материалы // Авиационные материалы и технологии. 2012. № S. С. 343 – 348.

3. Крынин А.Г., Хохлов Ю.А., Богатов В.А., Кисляков П.П. Прозрачные интерференционные покрытия для функциональных материалов остекления //Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №11. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.09.2018).

4. Богатов В.А., Марахтанов М.К., Хохлов Ю.А. Многофункциональные оптические покрытия, получаемые методами плазменной технологии / Конверсия в машиностроении. 1999. № 2. С. 53.

5. Кузьмичев А.И. Магнетронные распылительные системы. Кн.1. Введение в физику и технику магнетронного распыления. /Киев: Аверс. 2008. – 244 с.

6. T.C. Gorjanca, D. Leonga, C. Py, D. Rotha. Room temperature deposition of ITO using r.f. magnetron sputtering. // Thin Solid Films. – 2002. – Vol. 413. – P. 181–185.



7. S.H. Jeong, J.W. Lee, S.B. Lee, J.H. Boo. Deposition of aluminum-doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties. //Thin Solid Films. – 2003. – Vol. 435. – P. 78–82.

8. Богатов В.А., Захаров С.С., Кисляков П.П., Крынин А.Г., Хохлов Ю.А. Влияние режимов магнетронного напыления на оптико-физические свойства медных нанопокровтий //Наноматериалы и нанотехнологии. 2011. №4. С. 45–53.

9. Kan Zhanga, M. Wena, G. Chengb, X. Lia, Q.N. Menga, J.S. Liana, W.T. Zhenga. Reactive magnetron sputtering deposition and characterization of niobium carbide films. Vacuum. V.99, 2014, P/ 233–241.

10. Ellmer K., Welzel T. Reactive magnetron sputtering of transparent conductive oxide thin films: Role of energetic particle (ion) bombardment //Journal of Materials Research. – 2012. – Т. 27. – №. 05. – С. 765–779.

11. Климович, И.М. Реактивное магнетронное нанесение твердых нанокompозитных покрытий TiAlN с использованием оптического метода контроля / И. М. Климович, В. В. Пилько, И. А. Романов // Новые направления развития приборостроения: материалы 7-й Международной студенческой научно-технической конференции, 23-25 апреля 2014 г. / редкол. О. К. Гусев [и др.]. – Минск, 2014. – С. 277.

12. Богатов В.А., Кондрашов С.В., Хохлов Ю.А. Получение градиентного покрытия оксинитрида алюминия методом реактивного магнетронного распыления //Авиационные материалы и технологии. 2010. №3. С. 19–21.

13. Кисляков П.П., Хохлов Ю.А., Крынин А.Г., Кондрашов С.В. Получение и применение полимерной пленки с прозрачным электропроводящим покрытием на основе оксида индия, легированного оловом // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №11. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.09.2018)



14. Комлев А.Е., Шаповалов В.И., Шутова Н.С. Магнетронный разряд в среде аргона и кислорода при осаждении пленки оксида титана. // ЖТФ. 2012. Т. 82. №7. С. 134–136.

15. Хохлов Ю.А., Крынин А.Г., Богатов В.А., Кисляков П.П.. Оптические константы тонких пленок оксида индия, легированного оловом, осажденных на полиэтилентерефталатную пленку методом реактивного магнетронного распыления (ближняя инфракрасная область спектра) //Авиационные материалы и технологии. 2013. № 1. С. 24–28.

16. P. Navabpoura, S. Ostovarpourb, J. Hampshirea, P. Kellyb, J. Verranb, K. Cookea. The effect of process parameters on the structure, photocatalytic and self-cleaning properties of TiO<sub>2</sub> and Ag-TiO<sub>2</sub> coatings deposited using reactive magnetron sputtering. Thin Solid Films. Volume 571, Part 1, 28 November 2014, Pages 75–83.

17. Juan J. Díaz Leóna, Matthew P. Garretta, Junce Zhanga, Nobuhiko P. Kobayashi. Aluminum titanium oxide alloys: Deposition of amorphous, transparent, corrosion-resistant films by pulsed DC reactive magnetron sputtering with RF substrate bias. Materials Science in Semiconductor Processing. Volume 36, August 2015, Pages 96–102.

18. G.E. Stana, M. Boteaa, G.A. Bonia, I. Pintiliea, L. Pintilie. Electric and pyroelectric properties of AlN thin films deposited by reactive magnetron sputtering on Si substrate. Applied Surface Science. Volume 353, 30 October 2015, Pages 1195–1202.

19. Fakhouri H. et al. Control of the visible and UV light water splitting and photocatalysis of nitrogen doped TiO<sub>2</sub> thin films deposited by reactive magnetron sputtering //Applied Catalysis B: Environmental. – 2014. – Т. 144. – С. 12-21.

20. Juškevičius K. et al. High-rate reactive magnetron sputtering of zirconia films for laser optics applications //Applied Physics A. – 2014. – Т. 116. – №. 3. – С. 1229–1240.

21. Солован М.Н., Брус В.В., Марьянчук П.Д. и др. Кинетические свойства тонких пленок TiN, полученных методом реактивного магнетронного распыления //Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – №. 11.

22. Иевлев В.М., Кущев С.Б., Латышев А.Н. и др. Спектры поглощения тонких пленок TiO<sub>2</sub>, синтезированных реактивным высокочастотным магнетронным распылением титана //Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48. – №. 7.

23. Быкова Ю.В., Морозова Н.С., Конищев М.Е. Исследование поверхностных свойств покрытий на основе оксинитридов титана, осажденных методом реактивного магнетронного распыления //XVIII международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии»/Сборник трудов в. – 2012. – С. 129–130.

УДК 621.762 + 678.027

## **Шнековые твердофазные технологии в производстве длинномерных изделий из полимерных материалов**

Перельман В.Е., д.т.н.<sup>1</sup>; Губенко Л.А.<sup>2</sup>

perelman@mail.ru, ahptlevg@bk.ru

<sup>1</sup>Российский технологический университет (МИРЭА)

<sup>2</sup>ООО «АВДТ»

### ***Аннотация:***

*Статья содержит теоретическое обоснование и описание твердофазной шнековой технологии получения длинномерных изделий из порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена GUR 4150 и высокодисперсных коксо-пековых композиций. Представлены результаты промышленного производства на шнековых прессах АВДТ 100 стержней, труб и листов и приведены механические свойства этих материалов в изделиях.*

### ***Ключевые слова:***

*шнековый пресс, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, коксо-пековый композит, стержень, труба, лист.*

Шнековые или ленточные прессы имеют простую конструкцию, надежны, просты в эксплуатации и относятся к классу непрерывно работающих и высокопроизводительных машин, которые естественно встраиваются в технологические линии производства длинномерных изделий, в частности, в полимерной и керамической промышленности.

Отличительной особенностью шнековой экструзии является то обстоятельство, что материал, который не переходит в расплав (вязкое текучее состояние) проходит шнековый тракт, имея форму винтовой ленты, и сохраняет эту форму и на выходе из прессы. Поэтому в центральной зоне вышедшей из прессы «гайки» материал даже при больших значениях противодавления остается рыхлым. Для уплотнения материала в этой зоне необходимо, как правило, обеспечить степени вытяжки (соотношение площади сечения шнекового тракта к площади сечения изделия) заготовки более 5 и только высокопластифицированные среды с низким уровнем сдвиговой прочности позволяют снизить этот уровень до 4. В производствах, в которых используются низкопластифицированные среды или среды с относительно высоким уровнем сдвиговой прочности, даже при вытяжках, равных 7, для многих видов сырья не удастся получить изделия без дефектов в их центральных зонах и на поверхностях контакта выходящих из прессы «винтовых лент». Практически, это означает, что диаметры получаемых на шнековых прессах цилиндрических заготовок должны быть в 2÷2,5 раза меньше диаметра шнекового тракта. Эта проблема не актуальна только при переработке на шнековых прессах вязкотекучих материалов, к которым относятся, например, расплавы полимеров.

Поэтому, даже имеющиеся в полимерной промышленности модернизированные шнековые агрегаты перерабатывают, в основном, композиции, в которых твердые составляющие входят как наполнители в количествах, не изменяющих агрегатное состояние материала. Для снятия

этого ограничения необходимо использовать технологию и оборудование для твердофазной шнековой переработки порошковых и гранулированных материалов, которое позволяет, не переводя эти среды в расплавы, создавать крупнотоннажные производства из них бездефектных длинномерных заготовок и изделий.

Известно [1], что для описания предельных свойства дискретных сред, т.е. характеристик, описывающих их переход из зоны упругих деформаций в остаточные, для плоских и осесимметричных схем нагружения целесообразно использовать критерий Кулона

$$\tau_n = \sigma_n \operatorname{tg} \rho + K, \quad (1)$$

где  $\mathbf{n}$  – индекс нормали к поверхности сдвига,  $\tau_n$  и  $\sigma_n$  – соответственно касательные и нормальные напряжения, действующие на этой поверхности;  $\operatorname{tg} \rho = \partial \tau_n / \partial \sigma_n$  – условный коэффициент «внутреннего трения»;  $\rho$  – угол внутреннего трения материала;  $K$  – коэффициент сцепления, равный сдвиговой прочности материала при  $\sigma_n = 0$ .

Из условия неразрывности деформаций в теле следует, что

$$\cos \rho (\partial V_n / \partial n) \pm \sin \rho (\partial V_t / \partial n) = 0, \quad (2)$$

где  $\partial V_n / \partial n$  – интенсивность приращения нормальной к поверхности сдвига деформации, которая описывает интенсивность приращений объема тела (разрыхление, уплотнение);  $\partial V_t / \partial n$  – интенсивность приращения сдвиговой деформации на поверхности сдвига. Согласно уравнению (2) на поверхностях сдвига величина приращений деформаций  $\partial V_n / \partial n$  зависит от величин сдвиговых деформаций и от величины угла внутреннего трения материала  $\rho$ . В структурно однородных средах, т.е., практически, не имеющих структурных отличий по всему объему тела, угол  $\rho$  равен нулю. В средах с явно выраженной неоднородностью механических свойств составляющих элементов структуры, в том числе свойств границ и пор между этими элементами, угол  $\rho$  может достигать величины  $45^\circ$ .

На основе результатов, полученных в опытах по исследованию сдвиговой прочности материалов, строятся диаграммы их деформаций, в которых, как показано на рис.1, можно выделить зону сочетаний нормальных  $\sigma_n$  и касательных  $\tau_n$  напряжений на поверхностях сдвига **ОВС**, в которой любые приращения этих напряжений и деформаций не приведут к развитию в материале деформируемых тел дефектов структуры (поры, микротрещины и т. д.). Наглядное представление о возможности блокировать разрушение тел при больших деформационных воздействиях дает рис. 2, на котором показан образец, полученный осадкой цилиндра косыми плитами в гидростатическом поле сжатия. Для каждого материала может быть построена такая диаграмма и установлена граница **ОВ** перехода от деформации с дилатансией к деформации с уплотнением.

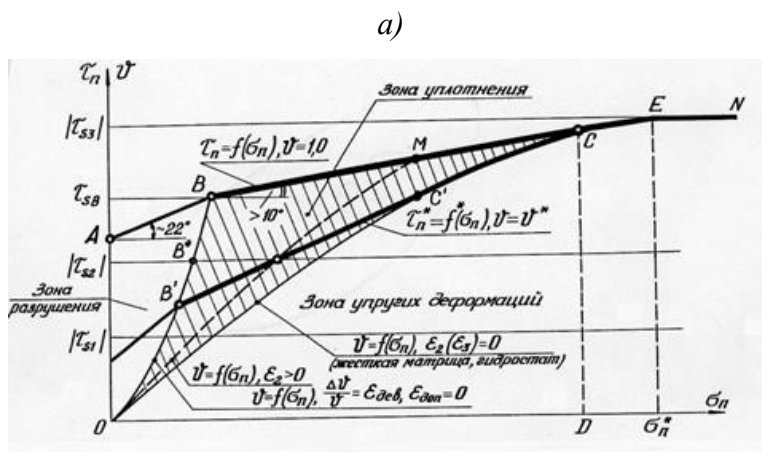


Рис. 1 – Диаграмма деформации порошковых и композиционных материалов

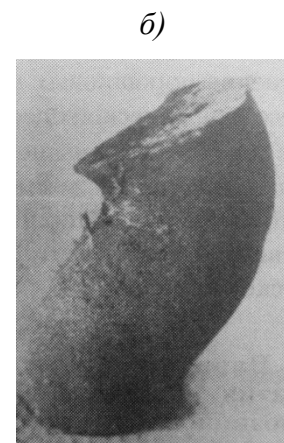
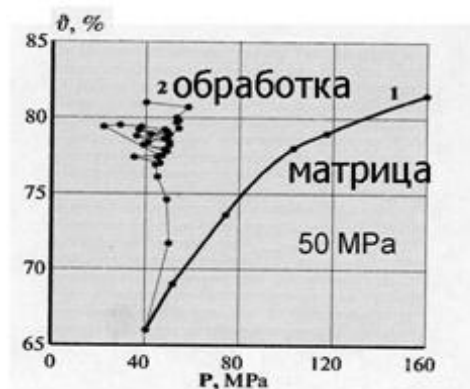
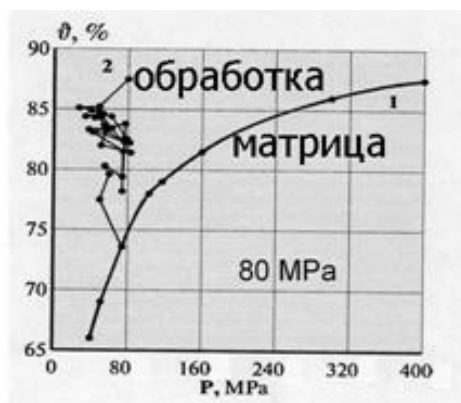


Рис. 2 – Осадка образца непараллельными плитами в гидростатическом поле сжатия.

На рис. 3 приведены, практически, компактные структуры прессовок из порошка железа, которые были получены при давлениях 75 ÷ 150 МПа, при сочетаниях  $\tau_n$  и  $\sigma_n$ , прилегающих в зоне **ОВС** (рис. 1) к границе **ОВ**, а также представлены компрессионные кривые порошка высокотемпературной сверхпроводящей керамики (ВТСП), полученные при циклической разнонаправленной осадке образцов, которая при

технически приемлемых давлениях прессования позволяет получать прессовки с плотностью больше 80%.

а)



б)

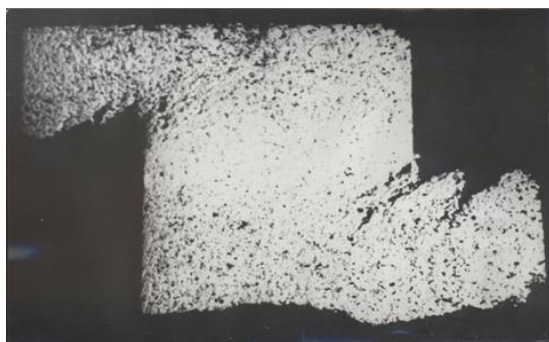


Рис. 3 – Прессование керамических и металлических порошков с наложением дополнительных сдвиговых деформаций на прессовку: а – керамический порошок высокотемпературной сверхпроводящей керамики; б – порошок железа

На основе этих данных в «АВДТ» была спроектирована и изготовлена установка для получения длиномерных стержней диаметром 30 мм из порошков высокопрочных и твердых материалов. На рис. 4 приведена зона локальной деформационной обработки материала шириной несколько миллиметров, через которую продавливался весь материал формуемого цилиндрического длиномерного стержня. На рисунке также приведены структуры материала (шлиф) на входе и выходе его из зоны деформационной обработки и полученные на растровом микроскопе снимки структур готового материала, отформованного из чешуйчатого



порошка Cr, содержащего до 0,5% O<sub>2</sub>. Из снимков следует, что сочетания различных по знаку и типу деформационных воздействий при больших степенях деформаций позволяют даже в процессах холодного прессования такого сложного в переработке и высокотвердого порошка окисленного хрома не только уплотнить его до компактного состояния, но и, что очень важно, на некоторых участках контактов между частицами порошка ликвидировать разделяющие их границы (рис. 4г).

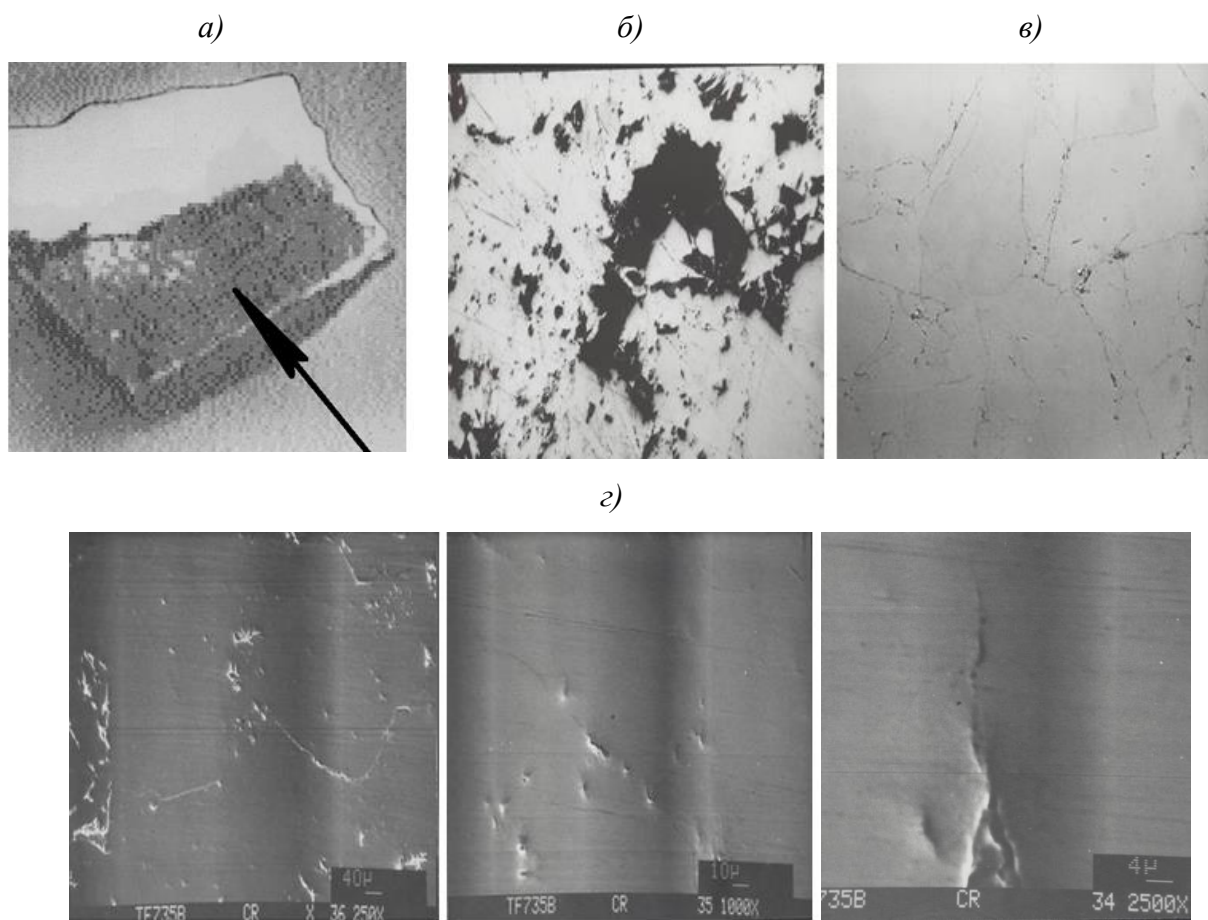


Рис. 4 – Зона сложной деформационной обработки прессуемого порошка хрома (O<sub>2</sub><0,5%) (а) и структуры материала на входе (б) и выходе (в, г) из зоны деформационной обработки

При разработке технологии твердофазной шнековой переработки материалов и соответствующей этой технологии конструкции шнековых прессов и оснасток к ним фирма «АВДТ» использовала приведенные выше



методы прессования, которые были освоены и отработаны в опытном производстве при изготовлении высокоплотных компактных заготовок из порошков твердых материалов и керамики, а также высокодисперсных порошков различных материалов.

В конструкцию разработанных шнековых прессов, отношение длины которых к диаметру шнекового тракта равна 8, встроены несколько деформирующих формуемый материал узлов, каждый из которых содержит по две зоны локальной деформационной обработки материала. В каждой из этих зон материал подвергается значительным по величине, комбинированным по типу и переменной по знаку деформациям при напряжении сжатия  $\sigma_n$  на поверхностях сдвига, обеспечивающих его прессование в зоне **ОВС** диаграммы (рис. 1). Такая интенсивная деформационная обработка повышает температуру материала в каждой локальной зоне на десятки градусов, переводит порошковый и гранулированный материал в компактное состояние уже в первой деформационной зоне, а при переработке сложных по составу шихт обеспечивает интенсивное перемешивание и перетирание входящих в шихту компонентов. Такая конструкция пресса обеспечивает при относительно малой длине шнекового тракта одинаковую температуру по всему объему материала, выходящего из пресса, которая достаточна для его дальнейшей переработки. На выходе из пресса нагретый материал подается в деформационную зону оснастки, имеющей профилированные рабочие поверхности. Материал, проходя через эту зону, получает, как и в прессе, комбинацию больших по величине разнонаправленных и разнознаковых деформационных воздействий, которые позволяют в следующей зоне оснастки формировать из него стержни диаметром от 60 до 120 мм, трубы с внутренним диаметром 100 и 105 мм и листы шириной 300 и 500 мм. Площади сечения этих изделий сопоставимы или больше

площади сечения шнекового тракта пресса, а длина изделий ограничивается только размерами цеха.

Выпуск в промышленных масштабах длинномерных стержней, труб, толстостенных втулок и листов на прессах диаметром 100 мм из коксопековых высокодисперсных композиций и порошков СВМПЭ GUR 4150 с молекулярной массой выше  $9,2 \cdot 10^6$  г/моль освоен на фирме «АВДТ».

На рис. 5 показаны образцы этих изделий.

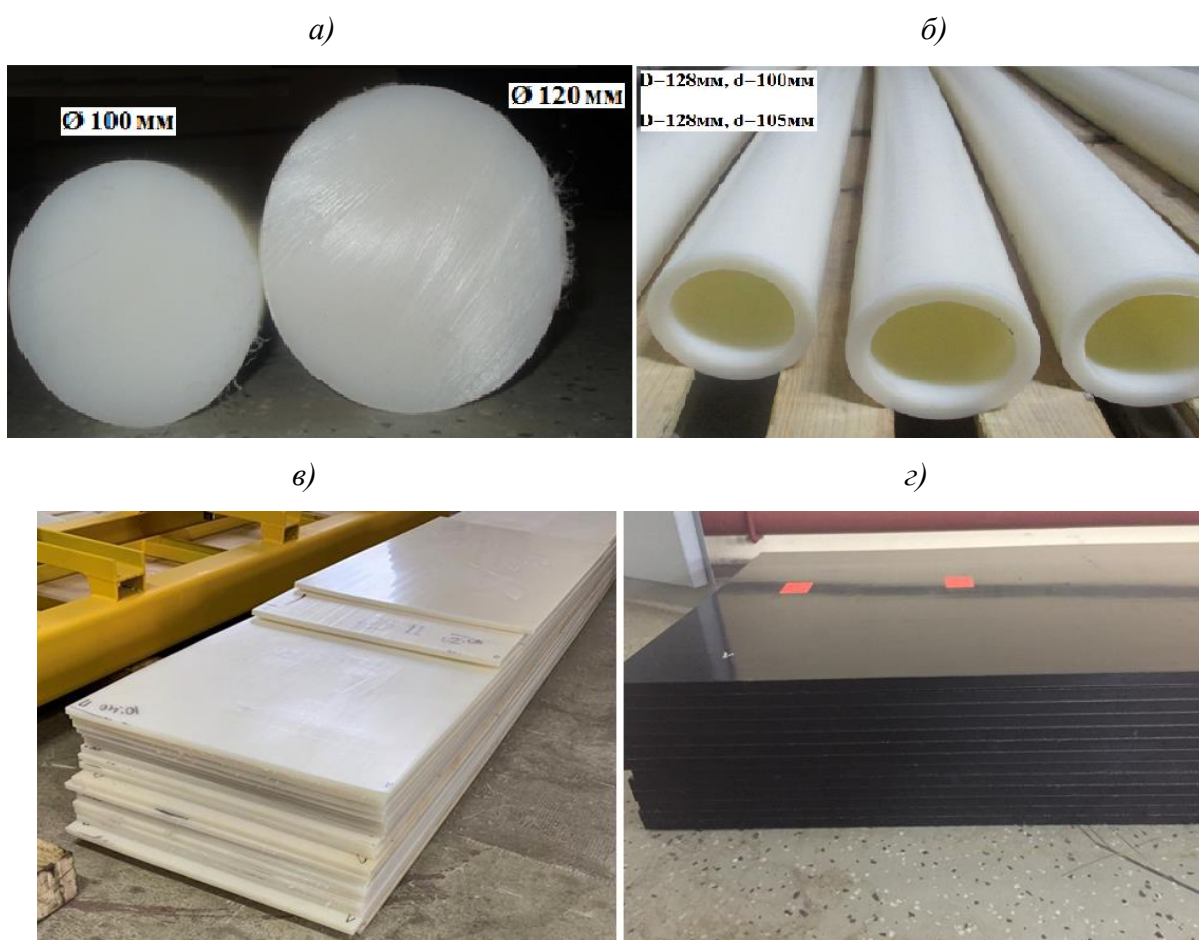


Рис. 5 – Изделия, полученные на прессе АВДТ 100 из порошка GUR4150:

- а – стержни, б – трубы, в – листы шириной 500мм,
- г – листы шириной 500мм (GUR4150 99% + графит1%)

На рис. 6 приведены снимки изломов типовых структур материалов изделий из СВМПЭ, полученных методом горячего прессования в матрице и на шнековом прессе АВДТ100. Отметим, что показанный на рис. 6г шов,

образованный на поверхностях контакта частиц СВМПЭ, имеет большую прочность, чем материал частиц, так как изломы, показанные на рис. 6в, прошли по частицам, а не по границам между ними.

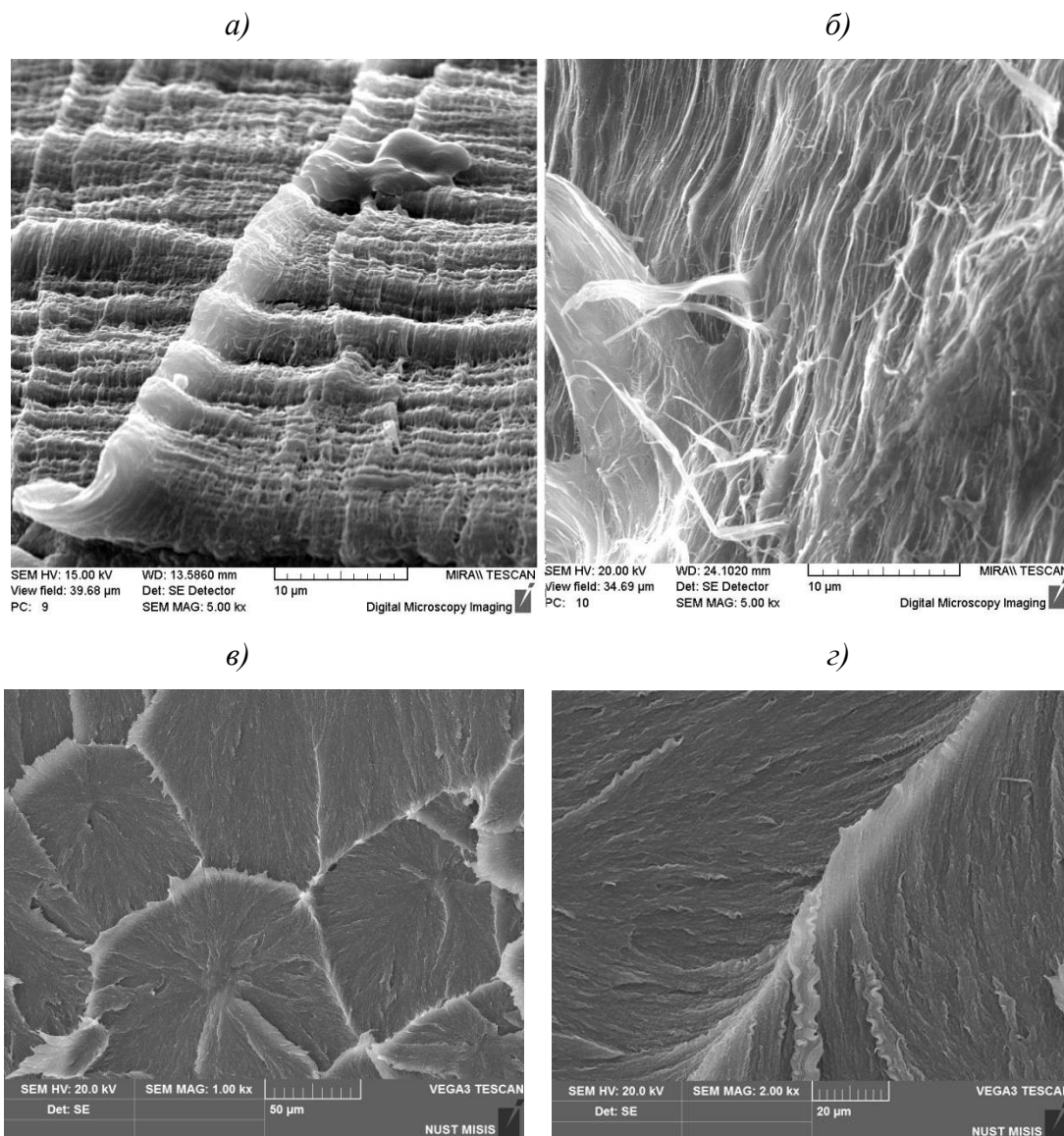


Рис. 6 – Изломы типовых структур материалов, полученных методом горячего прессования в матрице (а) и на шнековом прессе АВДТ 100 (б, в, г)

На рис. 7 приведены данные о механических свойствах: растяжение, ударная вязкость и износостойкость, – материалов, полученных на шнековом прессе и методом горячего прессования на фирме TICONA, производителя порошка GUR 4150. На всех видах испытаний экструдированный материал, как следует из рисунка, показал более высокие механические характеристики.

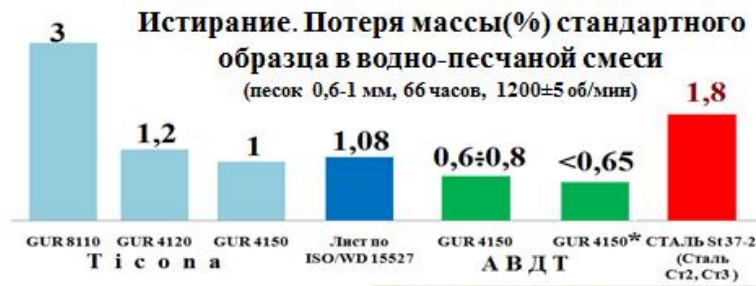
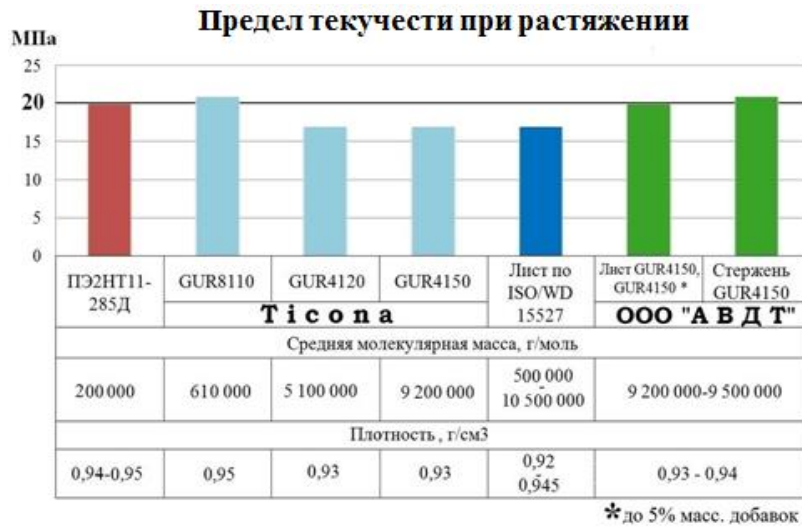


Рис. 7 – Механические свойства полимерных материалов



Получаемые из высокодисперсных коксо-пековых композиций изделия и структура (излом) полученного материала приведены на рис. 8. Особое внимание заслуживают тот факт, что в процессе прохождения через шнековый тракт прессы АДТ 100 механическая смесь высокодисперсных порошков кокса (<5 мкм) и пека ( $\approx 100$  мкм) была перемешана так, что, как показано на рис..., каждая частица кокса была обмотана слоем пека, что обеспечило плотность  $1,8 \text{ г/см}^3$  и высокую механическую прочность материала уже на стадии формования заготовок.

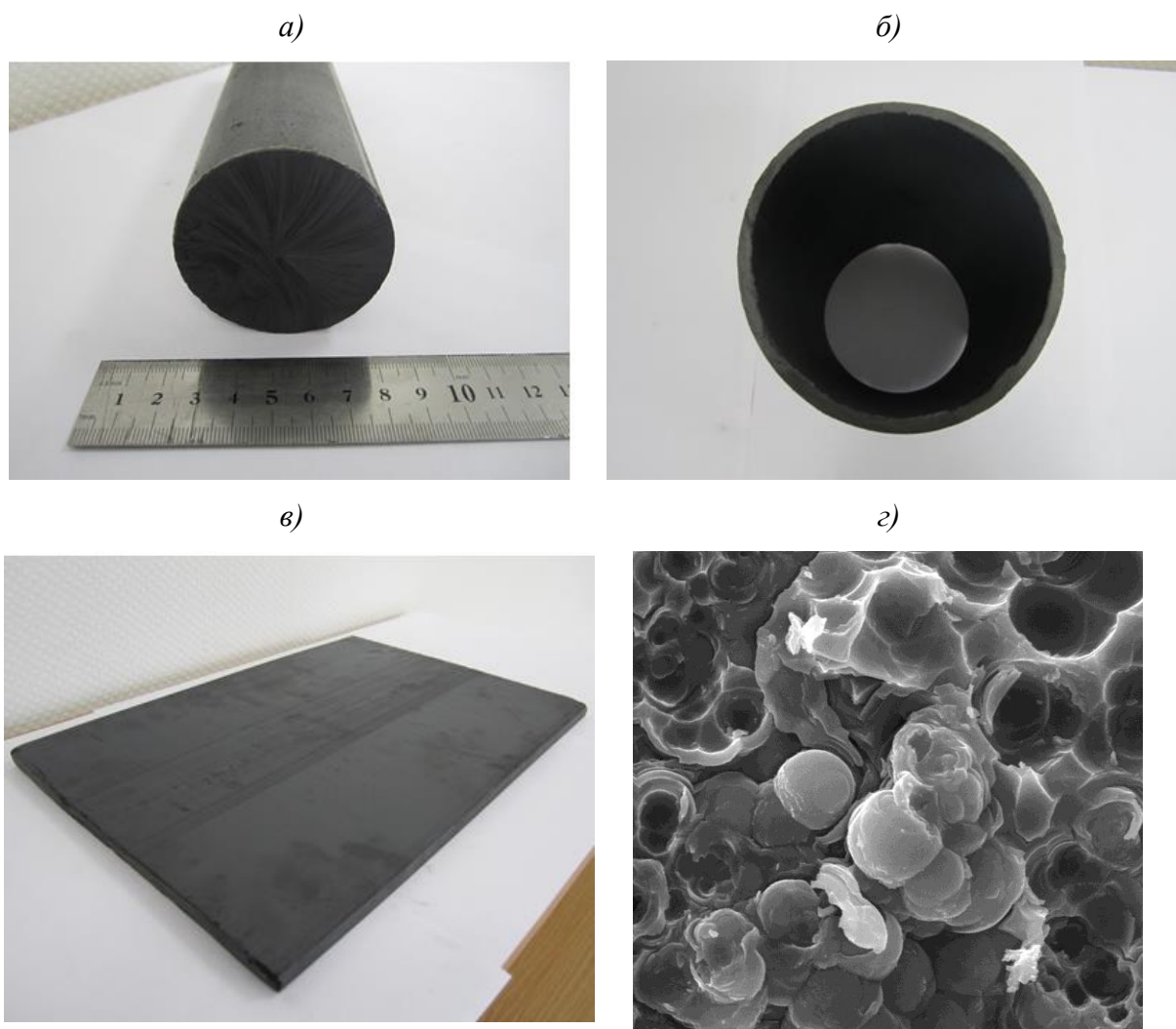


Рис. 8 – Изделия из высокодисперсной коксо-пековой композиции (пек 24%, кокс < 5мкм), полученные на шнековом прессе АДТ 100:  
а – стержень, б – труба, в – лист, г – излом

На рис. 9 приведены фотографии шнекового пресса АДТ 300 и оснастки к нему, спроектированной для производства труб, втулок и стержней с наружным диаметром 360 мм.



Рис. 9 – Шнековый пресс АДТ 300 и оснастка для формования крупногабаритных заготовок

### Литература

1. Анциферов В.Н., Перельман В.Е. Механика процессов прессования порошковых и композиционных материалов. М.: 2001. – 628 с.

УДК 621

## **Исследование полуфабриката для ПКМ на основе термопластичного связующего**

Бородулин А.С.<sup>1</sup>, к.т.н.; Терешков А.Г.<sup>1</sup>

asb@emtc.ru, atereshkov@emtc.ru

<sup>1</sup>*МГТУ им. Н.Э. Баумана*

<sup>1</sup>*Bauman Moscow State Technical University*

### ***Аннотация:***

*Определены технологические приемы применимые для производства полуфабриката для ПКМ на основе термопластичного связующего. Приведены результаты экспериментов по изготовлению образцов ПКМ на основе термопластичного связующего. Выбраны наиболее перспективный способ получения полуфабриката на основе результатов эксперимента.*

### ***Ключевые слова:***

*термопластичный полимер, композиционный материал, полуфабрикат, углеродная лента.*

### **Актуальность**

Традиционно при изготовлении изделий из ПКМ в качестве связующих используются реактопласты. В сравнении с реактопластами, термопласты обладают рядом преимуществ – сохранение физико-механических характеристик под действием влаги, высокая ударпрочность, инертность к агрессивным средам, низкая плотность материалов, неограниченный срок хранения, возможность вторичной переработки материала [1]. Лишь несколько зарубежных компаний обладают комплексными знаниями и технологиями, позволяющими изготавливать изделия на основе термопластов и непрерывного волокна. Значимость результатов позволит в дальнейшем определить возможность применения композиционных материалов на основе термопластов, армированных непрерывными волоконными наполнителями для изделий космической, авиационной, военной, медицинской, машиностроительной, электротехнической, нефтяной и газовой отраслей. Актуальность исследования подтверждается рыночной потребностью применения конструкционных и функциональных композиционных материалов на термопластичном связующем, имеющих повышенные физико-механические и технологические показатели по сравнению с аналогами на терморезактивном связующем [3]. Основным препятствием для применения термопластов в ПКМ является их высокая вязкость, вследствие чего традиционные технологии производства ПКМ трудно применимы [2]. В данной работе рассматривается технология производства полуфабриката, позволяющего производить его дальнейшую переработку в изделие традиционными способами.

В рамках данной работы была проведена проверка работоспособности разных технологических приемов в применении к термопластам и опробованы различные режимы формования. Также



разработана конструкция установки для производства полуфабриката по наиболее перспективному технологическому методу.

#### **Цель исследований:**

Разработка технологических процессов изготовления полуфабрикатов для ПКМ на основе углеродного наполнителя и термопластичного полимера.

#### **Задачи исследований:**

- 1) Определение состава и последовательности технологических операций
- 2) Определение основных параметров технологического процесса

#### **Объекты и методы исследований**

Объектами данного исследования являются образцы из следующих материалов:

Углеродная однонаправленная лента ЛУП-0,1

Углеродная однонаправленная лента 12К-300-230

Пленка полипропиленовая ВОРР (толщина 40 мкм)

Таблица 1

Физико-механические свойства объектов исследования

Объект исследования	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Теплостойкость, °С	Температура пластичности, °С	Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup>	Толщина, мм
ЛУП-0,1	1500	150	370	-	100	0,1
12К-300-230	2500	168	370	-	230	0,23
Пленка ВОРР	250	-	140	120	36,4	0,04

Для углеродных лент предел прочности и модуль упругости указаны в составе однонаправленного композиционного материала на основе связующего ЭД-20. Теплостойкость указана в присутствии кислорода.

При проведении исследований было задействовано следующее оборудование: Растровый электронный микроскоп Phenom.

## Результаты

В рамках данных исследований было изготовлено 5 образцов ПКМ на основе углеродной однонаправленной ленты и полипропиленовой пленки. Образцы изготавливались по разным технологиям: формование в печи под вакуумным мешком и прессование. Описание образцов приведено в таблице 2.

Таблица 2

Изготовленные образцы

№ образца	Материал армирующего наполнителя	Тип укладки	Технология
1	ЛУП-0,1	однонаправленная	формование в печи
2	12К-300-230	однонаправленная	формование в печи
3	12К-300-230	однонаправленная	прессование
4	12К-300-230	равнопрочная	прессование
5	ЛУП-0,1	равнопрочная	прессование

Использовалось следующее оборудование (рисунок 5): печь France Etuves XU112 G202 (далее печь), мобильная вакуумная ловушка и пресс Wabash MPI G100H-30-CE-X (далее пресс).

Формование в печи проводилось при температуре 180°C, скорость нагрева составила 120°C в минуту.

Формование в прессе проводилось при температуре 180°C, скорость нагрева составила 80°C в минуту, давление 10 МПа.

Далее приведено детальное описание изготовленных образцов и результаты их изучения на электронном микроскопе.

### Образец №1.

Изготовлен из углеродной ленты ЛУП-0,1 и полипропиленовой пленки в печи под вакуумным мешком.

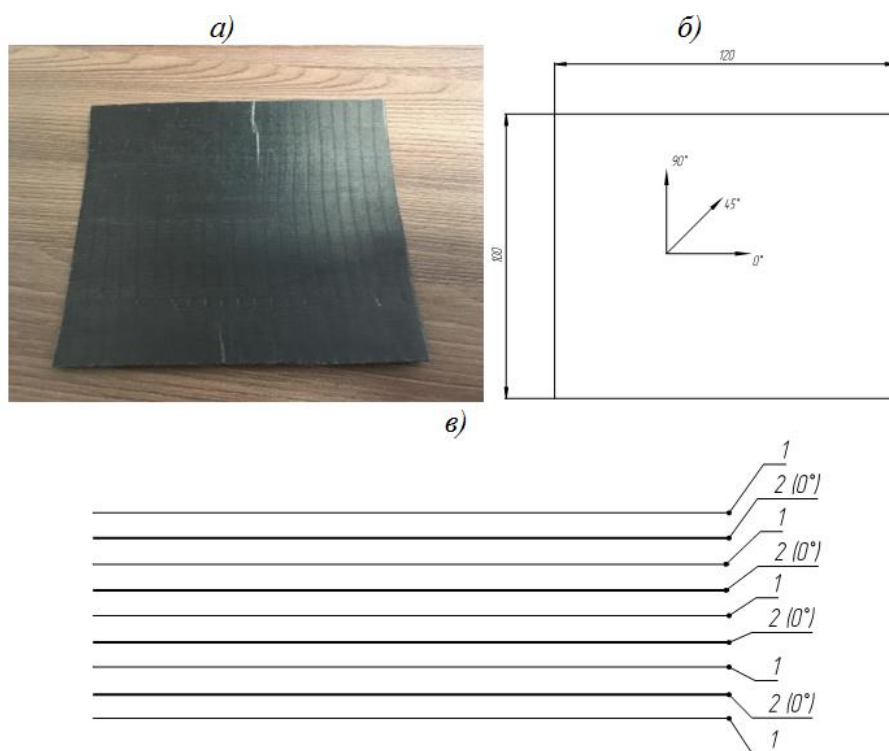


Рис. 1 – Фото (а), размеры (б) и схема укладки слоев (в) образца №1.

1 – полипропиленовая пленка, 2 – углеродная лента

Слои углеродной ленты в данном образце уложены в одном направлении. Толщина образца составила 0,6 мм.

Далее на рисунке 2 приведено фото образца №1 на растровом электронном микроскопе.

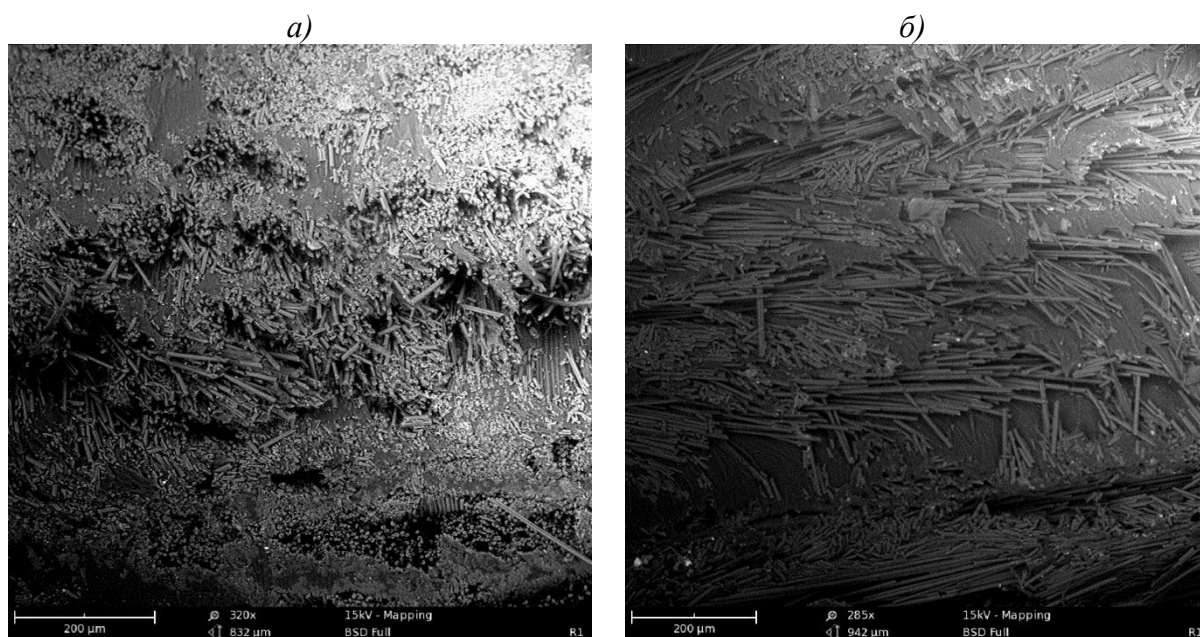


Рис. 2 – Фото структуры среза образца №1 поперек (а) и вдоль (б) направления укладки слоев

Видно, что структура слоев неравномерна и волокна формируют пучки, также можно заметить, что есть зоны непрочлея. Однако при данном способе отрезки образца (ножницами) срез может быть поврежден, что мешает достоверно оценить качество образца.

#### Образец №2.

Изготавливался из углеродной ленты 12К-300-230 и полипропиленовой пленки в печи под вакуумным мешком. Поскольку толщина применяемой ленты составляет 0,23 мм, пришлось увеличить количество слоев полипропиленовой пленки в два раза по сравнению с образцом №1. Размеры образца и схема укладки слоев показаны на рисунке 3.

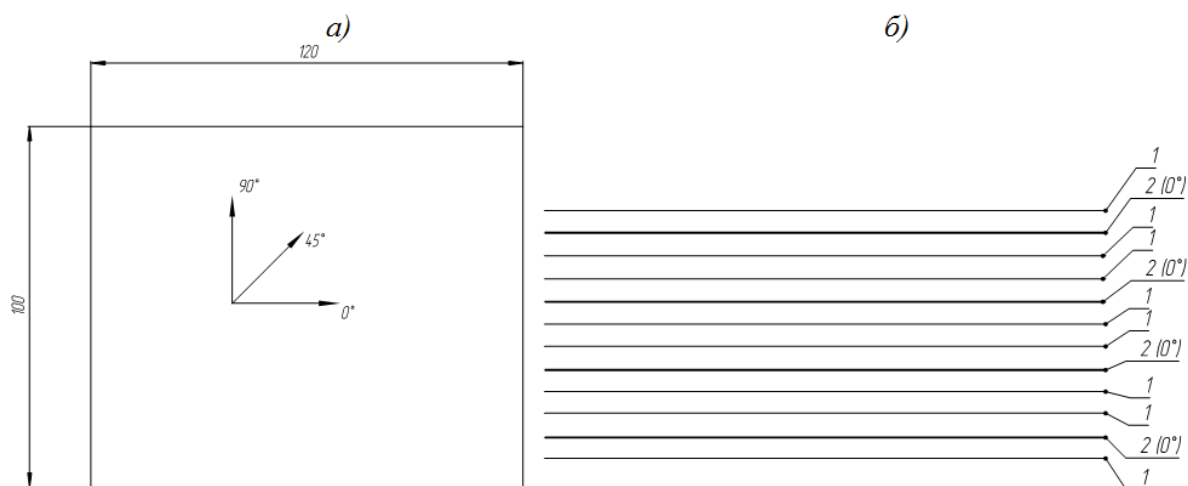


Рис. 3 – Размеры (а) и схема укладки слоев (б) образца №2.

1 – полипропиленовая пленка, 2 – углеродная лента

Слои углеродной ленты в данном образце уложены в одном направлении. Из-за большого количества слоев полипропиленовой пленки усилия, которое создает вакуумный мешок, оказалось недостаточно и его оторвало от подложки. Таким образом, метод изготовления изделий на термопластичных связующих в печи под вакуумным мешком показал свою несостоятельность.

В дальнейшем изготовление образцов проводилось в прессе.

## Образец №3.

Изготавливался из углеродной ленты 12К-300-230 и полипропиленовой пленки в прессе. Толщина образца составила 1,2 мм. Фото образца, размеры и схема укладки слоев указаны на рисунке 4.

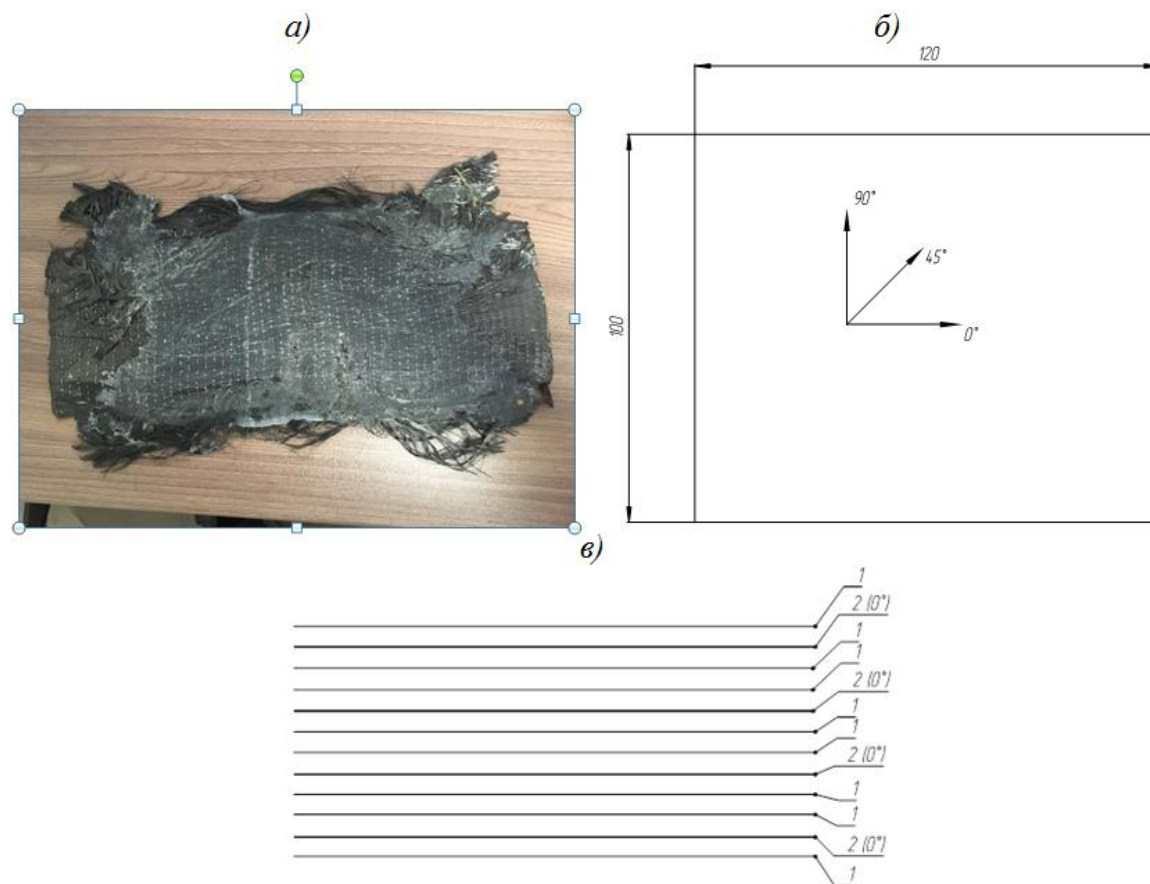


Рис. 4 – Фото (а), размеры (б) и схема укладки слоев (в) образца №3.

1 – полипропиленовая пленка, 2 – углеродная лента

Данный образец также получился неудачным, из-за того, что раскрытие плит пресса было произведено до остывания образца. В дальнейшем было установлено, что безопасный порог раскрытия плит пресса составляет 120°C. Все остальные образцы извлекались из пресса только после остывания до 120°C.

## Образец №4.

Изготавливался из углеродной ленты 12К-300-230 и полипропиленовой пленки в прессе. Толщина образца составила 1,2 мм. Фото образца, размеры и схема укладки слоев указаны на рисунке 5.

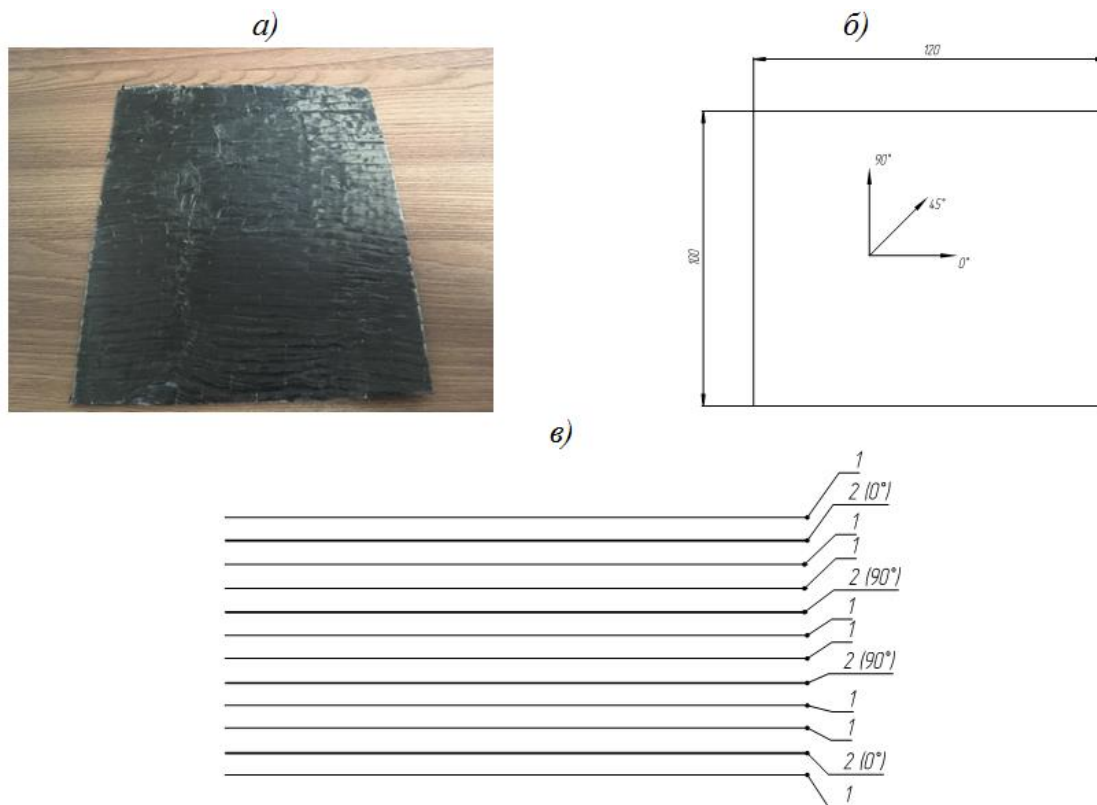


Рис. 5 – Фото (а), размеры (б) и схема укладки слоев (в) образца №4.

1 – полипропиленовая пленка, 2 – углеродная лента

Данный образец внешне получился довольно качественным. Однако явно заметен непрочлей, что видно из структуры среза образца.

Причем зоны непрочлей и расслоений существенно больше чем у образца №1 изготовленного из углеродной ленты ЛУП-0,1. Это обусловлено большей толщиной ленты 12К-300-230.

Далее на рисунке 6 приведено фото структуры среза образца №4 на растровом электронном микроскопе.



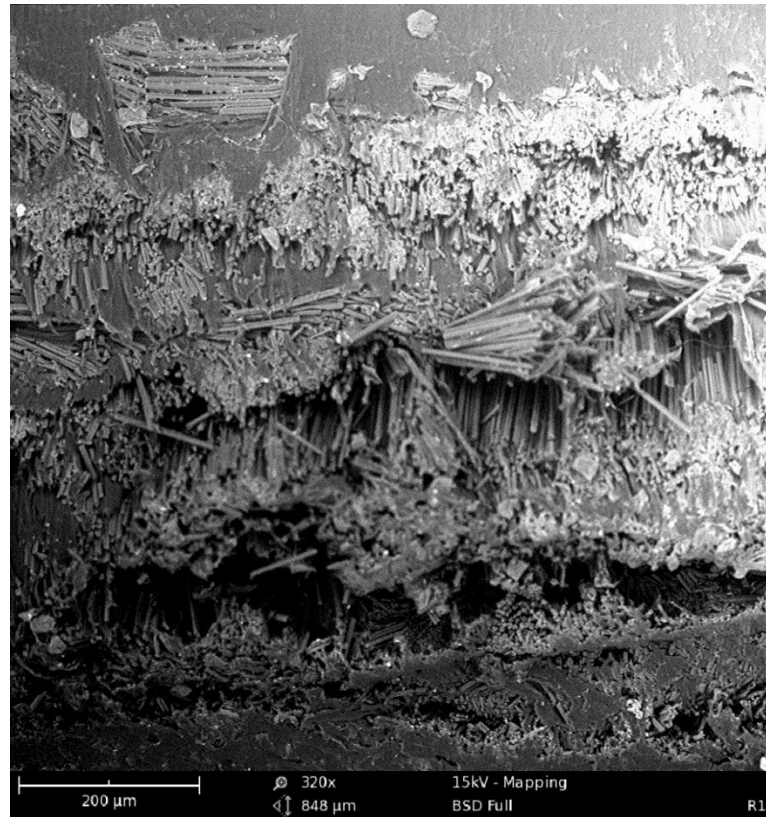


Рис. 6 – Фото структуры среза образца №4

Видно, что структура слоев более равномерна чем в образце №1, также можно заметить зоны непрочлея.

#### Образец №5.

Изготавливался из углеродной ленты ЛУП-0,1 и полипропиленовой пленки в прессе. Толщина образца составила 1,4 мм. Данный образец внешне получился довольно качественным. Однако явно заметен непрочлея, что видно из структуры среза образца.



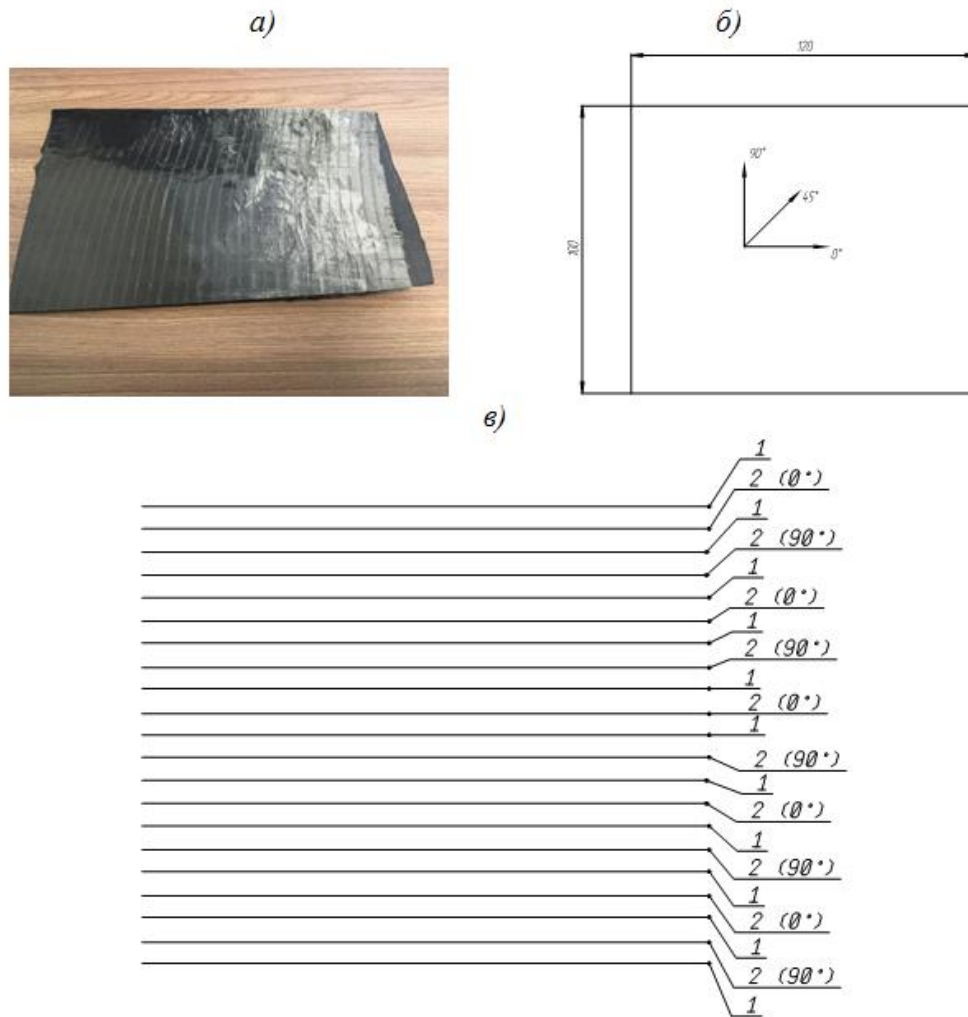


Рис. 7 – Фото (а), размеры (б) и схема укладки слоев (в) образца №5.  
1 – полипропиленовая пленка, 2 – углеродная лента

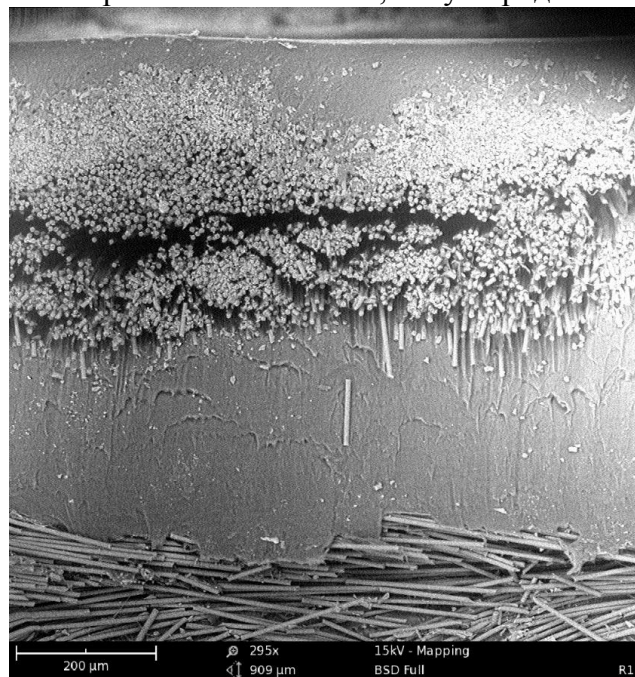


Рис. 8 – Фото структуры среза образца №5

Как видно из рисунка 8, четко прослеживается граница между слоями, внутри слоя присутствует непроклей. В данном образце использовались 10 слоев углеродной ленты и 11 слоев полипропиленовой пленки. Из всех изготовленных образцов данный получился наиболее качественным несмотря на большое количество слоев, наилучшая пропитка достигнута путем использования тонкой ленты ЛУП-0,1 и прессы, обеспечивающего высокое давление.

### **Выводы**

В результате экспериментальных исследований выявлено, что применение технологии формование в печи под вакуумным мешком для ПКМ на термопластичных связующих бесперспективно (кроме малых толщин – не более 0,5-0,6 мм). Также выявлено, что прессованием удастся получать изделия большой толщины, но не удастся избежать серьезных дефектов, таких как непроклеи и расслоение. Появление таких дефектов обусловлено высокой вязкостью связующего, которое даже при давлении прессования в 10 МПа не пропитывает ткань. Однако связующие склеивает слои между собой, таким образом можно сделать вывод о том, что адгезия между матрицей и наполнителем есть. Основная проблема получения качественных изделий из ПКМ на основе термопластов – обеспечить пропитку слоев, но ввиду высокой вязкости связующего этого сделать не удастся. По этому следующим логичным шагом будет уменьшение толщины материала наполнителя. В связи с этим наиболее логичным представляется изготовление полуфабриката для дальнейшей переработки путем пропитки отдельной нити наполнителя. Данный процесс можно реализовать разными способами, в работе рассмотрены два способа: пропитка нити наполнителя расплавом или раствором связующего и совмещение нити наполнителя с нитью связующего (подогретой до пластичного состояния). Для практической реализации предложенных технологий была разработана специальная установка.

### Литература

1. Алентьев А.Ю., Яблокова М.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов. Учебное пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы» // Москва, МГУ имени М. В. Ломоносова, 2010. – 69 с.
2. Баженов С.Л. Полимерные композиционные материалы / С.Л. Баженов, А.А. Берлин, А.А. Кульков, В.Г. Ошмян. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», – 2010. – 352 с.
3. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н. Термопластичные связующие для полимерных композиционных материалов // Труды виам – 2015. - №11.

УДК 678

**Новое поколение полуфабрикатов в виде термопластичных лент, армированных непрерывными волокнами, для высокоответственных изделий гражданского назначения**

Ушаков А.Е.<sup>1</sup>, д.т.н.; Кленин Ю.Г.<sup>1</sup>; Сорина Т.Г.<sup>1</sup>, к.т.н.;

Хруленко М.А.<sup>1</sup>, к.т.н.; Соловьёв А.С.<sup>1</sup>

mail@apatech.ru, klenin@apatech.ru, sorina@apatech.ru,  
m.a.khrulenko@apatech.ru, solalexser@mail.ru

<sup>1</sup>ООО НПП "АпАТЭК"

***Аннотация:***

*Результаты работы, изложенные в настоящей статье, направлены на решение комплексной проблемы, включающей разработку полуфабрикатов в виде термопластичных лент (ТП-лент), армированных непрерывными стеклянными, базальтовыми и углеродными волокнами, исследование их свойств, разработку элементов оборудования для производства ТП-лент, адаптации существующих технологических процессов переработки в изделия композитов на основе термореактивных систем к термопластичным композитам.*

***Ключевые слова:***

*термопластичная матрица, термопластичные ленты армированные непрерывными волокнами, термопластичная пултрузия.*

Термопластичные матрицы становятся конкурентно способными по отношению к термореактивным системам, используемым для создания конструкционных материалов, армированных непрерывными стеклянными, углеродными и органическими волокнами, что подтверждается инновационными проектами ведущих зарубежных компаний: Airbus (Germany), Stelia Aerospace (France), Groupe CTT (Canada), Porcher Industries (France), Sintex NP (France), Alstom Transport (UK), Magma Structures (UK) и др. К конструкторским преимуществам композитов на основе термопластичных связующих относят надежность изделий из них, достигаемую прежде всего вследствие низкого уровня остаточных напряжений, релаксирующих в термопластичной матрице в первые часы после формования изделий и отсутствием необходимости в длительном и энергозатратном процессе полимеризации.

Одним из важных промежуточных этапов производства изделий из конструкционных термопластичных материалов на основе непрерывных волокон является изготовление однонаправленных препрегов, используемых для выкладки, намотки и пултрузии, изготовления текстильных структур, которые отличаются от препрегов на основе термореактивных связующих высокой жизнеспособностью при хранении в условиях комнатной температуры.

Результаты работы, изложенные в настоящей статье, направлены на решение комплексной проблемы, включающей разработку полуфабрикатов в виде термопластичных лент (ТП-лент), армированных непрерывными стеклянными, базальтовыми и углеродными волокнами (рис. 1), исследование их свойств, разработку элементов оборудования для производства ТП-лент, адаптации существующих технологических процессов переработки в изделия композитов на основе термореактивных систем к термопластичным композитам

а)



б)

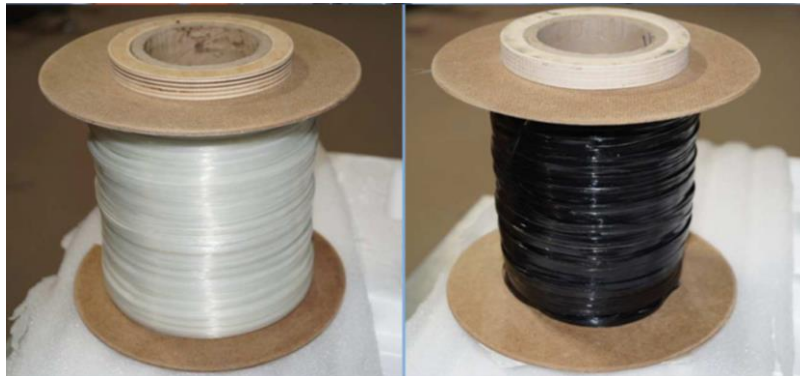


Рис. 1 а, б – (а – фрагмент установки для вытяжки ТП-ленты, б – внешний вид ТП-ленты компании «АпАТэйп»)

Выбранная ширина ТП-лент обеспечивает универсальность с точки зрения применения их в различных технологических процессах изготовления изделий сложной геометрии методами намотки, пултрузии и автоматизированной выкладки, показанные на рис. 1.



Номенклатура и Технические условия ТП-лент, выпускаемых ООО «АпАТэйп» (Россия), приведены в таблице 1.

Таблица 1

Номенклатура и Технические условия ТП-лент

наполнитель МАТРИЦА	Непрерывный стеклоровинг, поставщик: «СТЕКЛОВОЛКНО» Россия	Непрерывный базальтовый поставщик: «Каменный век» Россия	Непрерывное углеродное волокно, поставщик Zoltek, EU UMATEX, РФ
<b>Полиэтилен</b> Поставщик: «МЕТАКЛЭИ», Россия	ТУ 2259-027-93660864- 2017 (для намотки)	—	—
<b>Полипропилен</b> поставщик: «НИЖНЕКАМСК- НЕФТЕХИМ», Россия	ТУ 2247-024-93660864- 2016 (для пултрузии) ТУ 2247-025-93660864- 2016 (для намотки)	ТУ 2247-030-93660864- 2017 (для пултрузии)	ТУ 2259-028-93660864- 2017
<b>Полиамид</b> поставщик: DOMO Chemicals, EU ОАО "Гродно Азот"	ТУ 2259-026-93660864- 2017 (для пултрузии)	—	ТУ 2259-029-93660864- 2017

Для реализации поставленной задачи были выбраны термопластичные матрицы, широко применяющиеся в народном хозяйстве, на основе карбоцепных полимеров – модифицированного полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), полипропилена (ПП), и из гетероцепных – полиамида (ПА-6). Принимая во внимание инертность термопластичных матриц, для разработки полуфабрикатов в виде армированных непрерывными волокнами термопластичных лент (ТП-лент) проводился тщательный подбор армирующих наполнителей с учетом химической природы полимерной матрицы.

Производительность метода получения полуфабрикатов в виде непрерывно армированных волокном ТП-лент и композитов на их основе, определяемая скоростью происходящих в термопластичном связующем



физических и физико-химических процессов при переработке: плавления, кристаллизации, нагрева, охлаждения, релаксации учитывались при отработке режимов изготовления ТП-лент и переработке их в изделия.

Полнота и характер протекания этих процессов являются во многом определяющими факторами для качества готового изделия. Кроме того на качество ТП-лент влияют и деструктивные процессы в полимере, протекающие с повышенной скоростью в результате термических и механических воздействий на материал со стороны рабочих органов машин в процессе изготовления. С учетом выше перечисленных факторов, температуры плавления и показателя текучести расплавов, от которых зависит качество пропитки волокна, исследовался диапазон скоростей вытяжки ТП-лент для сочетания различных волокон и полимерных матриц, приведенный в таблице 3.

За качественные показатели, по которым делалась оценка принимались:

- геометрические размеры ТП-ленты (ширина, толщина);
- линейная плотность ТП ленты;
- содержание термопластичной матрицы в ТП ленте;
- пористость материала ТП ленты;
- внешний вид

Диапазон исследованных скоростей вытяжки ТП-ленты

Тип термопластичной ленты	Скорость вытяжки, м/мин	Сложность процесса пропитки
Полиэтилен / стеклоровинг	3...7	Средняя
Полипропилен / стеклоровинг	3...20	Лёгкая
Полипропилен / базальтовый ровинг	3...10	Лёгкая
Полипропилен / углеродный ровинг	3...5	Трудная
Полиамид / стеклоровинг	3...5	Средняя
Полиамид / углеродный ровинг	3...5	Трудная

Методом ДСК (рис. таблица) исследованы фазовые переходы в полипропиленовой матрице в составе термопластичной ленты. Наличие полной воспроизводимости температуры и площади пиков при первом и втором нагревании образцов полимерной матрицы и ТП-ленты на ее основе свидетельствует о том, что термопластичная матрица сохраняет свои свойства в процессе технологических переделов, что очень важно для последующей переработки термопластичного полуфабриката (в данном случае ТП-ленты) в изделия различными методами.

Характер взаимодействия поверхности армирующего наполнителя с термопластичной матрицей исследовался с помощью сканирующей электронной микроскопии на приборе Helios Nanolab 660. Для исследований готовились образцы поперечного и продольного сечений ТП-лент. Микроструктурные исследования показали, что полимерная термопластичная матрица в процессе инъекционной пропитки волокон формируется в виде тонкой пленки, распределенной между волокнами (оггибающей волокно, рис. 2), и связанной с поверхностью волокна. Наличие адгезионной связи между поверхностью волокна и полимерной матрицей идентифицируется при микроструктурном анализе продольного сечения ТП-лент (рис. 3).

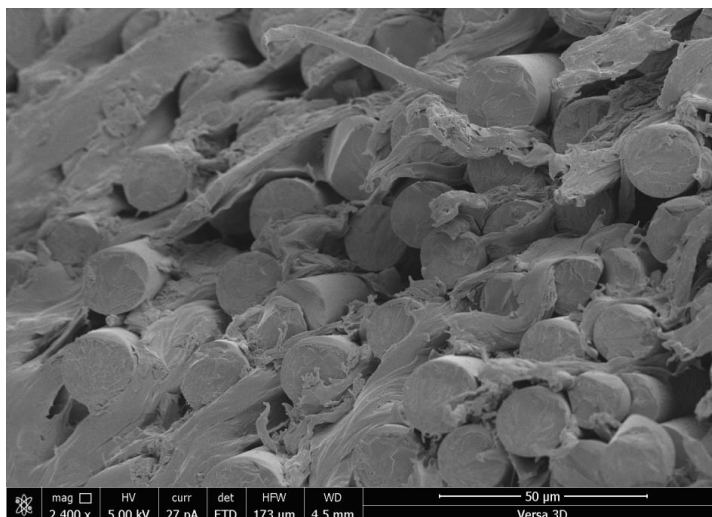


Рис. 2 –Типичная структура поперечного сечения ТП-лент

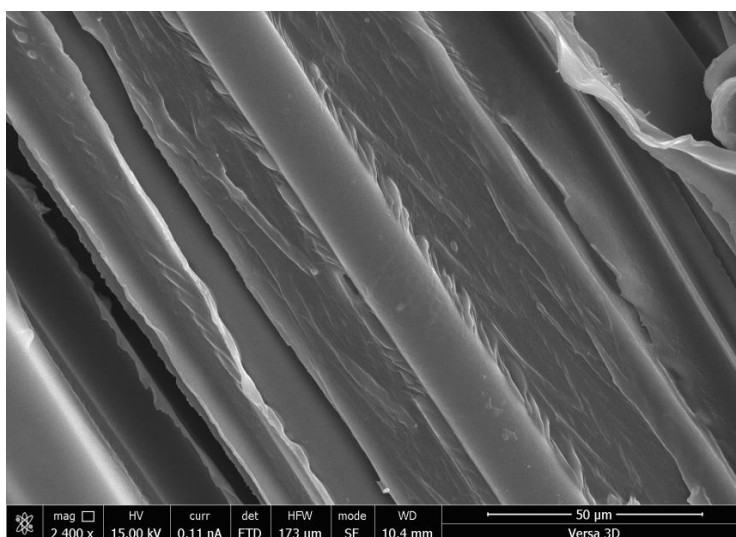


Рис.3 – Структура продольного сечения ТП-лент

Благодаря направленному регулированию свойств ТП-лент путем оптимального сочетания непрерывного армирующего наполнителя и рецептуры термопластичной матрицы, содержания матрицы и наполнителя, взаимодействия между ними на границе раздела фаз, ориентации наполнителя, разработана серийная технология изготовления ТП-лент, выпускаемых по Техническим условиям. В таблице приведено сравнение удельных прочностных и жесткостных характеристик ТП-лент с традиционными материалами. ТП-ленты на основе полипропилена в сочетании со стеклянным и базальтовым волокнами являются серийно выпускаемыми товарными продуктами.



Рис. 4 – Сравнение удельных упруго – прочностных характеристик ТП-лент с упруго – прочностными характеристиками традиционных материалов

На рис. 4 приведено сравнение упруго-прочностных удельных характеристик при растяжении ТП-лент в сравнении с аналогичными характеристиками традиционных материалов. В результате анализа гистограмм, приведенных на рис. 5, можно сделать вывод о том, что ТП-ленты на основе ПП, Па-6 и ПЭВД по своим удельным прочностным характеристикам превосходят алюминий и стеклопластик, уступая им незначительно по удельному модулю упругости. Аналогичная зависимость имеет место и для упруго – прочностных характеристик композитов, изготовленных методом выкладки ТП-ленты с последующим прессованием. Полученные результаты свидетельствуют о сохранении свойств термопластичной матрицы в процессе технологических переделов.

Эти результаты свидетельствуют о выигрыше весовых характеристик изделий, изготовленных из термопластичных композитов на основе ТП-

ленты по сравнению с аналогами из алюминия и стеклопластика на основе терморезактивной смолы.

а)



б)



Рис. 5 – Сравнительные упруго – прочностные характеристики при растяжении (а), при сжатии (б) композитов на основе ТП – лент в сравнении с упруго – прочностными характеристиками традиционных материалов

Полученные результаты послужили основанием для разработки технологических процессов изготовления изделий из ТП-лент методами пултрузии, намотки, и прессования.

### **Области применения термопластичной ТП-ленты**

Термопластичная лента является базовым материалом для разработки технологии изготовления пултрузионных термопластичных профилей. На рис. 6 дана фотография фрагмента пултрузионной установки, которой виден шпулярник с катушками ТП-ленты. В отличие от пултрузионной технологии, базирующейся на использовании термореактивных смол термопластичная пултрузия имеет следующие преимущества:

- экологическая чистота,
- отсутствие растворителей (стирола для полиэфирных и винилэфирных смол),
- возможность 100% рециклирования,
- высокая производительность за счет автоматизации процесса.



Рис. 6 – Фото пултрузионной установки для изготовления термопластичных профилей

На рис. 7 приведено сравнение физико-механических характеристик пултрузионных профилей их стеклопластиков на основе термореактивной смолы и термопластичных профилей, изготовленных из ТП-ленты.





Рис. 7 – Физико-механические характеристики пултрузионных профилей на основе эпоксидного связующего и полипропилена, армированных стеклянным волокном

Ранее показанные преимущества, получаемые при испытании термопластичных лент, реализованные при изготовлении материала прессовым методом, воспроизведены и в термопластичной пултрузии.

На рис. 8 показаны сечения пултрузионных термопластичных профилей, предназначенные для изготовления электроизоляционных лестниц, ограждений, элементов рефрижератора. Согласно результатам расчета весовой эффективности лестницы из термопластичных профилей по сравнению с лестницей из алюминиевых и стеклопластиковых профилей установлено, что выигрыш в весе составляет 29% и 19% соответственно.

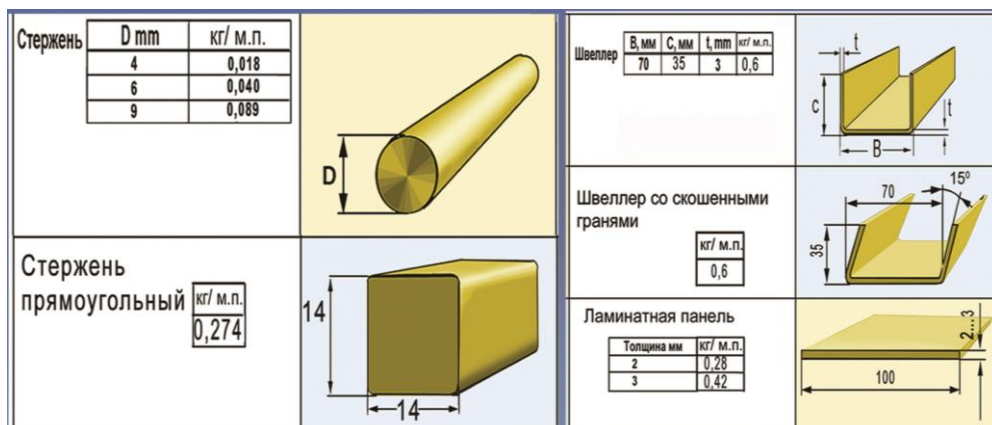


Рис. 8 – Сечения пултрузионных термопластичных профилей



Применение профилей из ТП-ленты позволило исключить металлический крепеж, заменив его сваркой в местах крепления ступеней к тетиве, и тем самым, снизить вес изделия в целом. Образцы лестниц и ограждений прошли испытания с положительным результатом.



Рис. 9 – Изделия, планируемые к использованию термопластичных пултрузионных профилей, изготовленных из ТП-ленты

В настоящее время компания ООО «НПП АпАТЭК» продвигает концепцию создания и организации серийного производства перспективных контейнеров-рефрижераторов High Cube из композиционных материалов, показанных на рис. 9. Планируется замена металлических деталей на детали из композиционных материалов, в том числе, и на основе термопластичной матрицы. Применение композитов в таком объекте позволит снизить вес на 1087 кг за счет применения полипропилена и полипропилена, армированного стекловолокном из них за счет применения углепластика 166 кг.

УДК 678

**Физико-механические характеристики ПКМ на основе термопластичных лент, армированных непрерывными волокнами**

Ушаков А.Е.<sup>1</sup>, д.т.н.; Кленин Ю.Г.<sup>1</sup>; Сорина Т.Г.<sup>1</sup>, к.т.н.;  
Хруленко М.А.<sup>1</sup>, к.т.н.; Соловьёв А.С.<sup>1</sup>

mail@apatech.ru, klenin@apatech.ru, sorina@apatech.ru,  
m.a.khrulenko@apatech.ru, solalexser@mail.ru

<sup>1</sup>ООО НПП "АнАТЭК"

***Аннотация:***

*Отработана технология изготовления полуфабриката – однонаправлено армированных стеклянным волокном лент на основе термопластичных матриц (ТП-лент) и впервые реализована переработка их в профили методом термопластичной пултрузии, исследованы характеристики ТП-лент и профилей, оценена реализация прочностных характеристик ТП-ленты в пултрузионных профилях.*

***Ключевые слова:***

*термопластичная лента; термопластичная пултрузия; профиль, упруго-прочностные свойства.*

Разработка технологии и наработка исходных полуфабрикатов – однонаправлено армированных непрерывным ровингом лент ОНТП-ПП-П-5x0,5/60%/2400 на основе термопластичных матриц, предназначенных для переработки методом термопластичной пултрузии в профили различного сечения выполнялась специалистами ООО "АпАТейп" Россия в содружестве с компанией "Pultrix Ltd" Англия.

В качестве базового материала для вытяжки пултрузионной полосы использовалась партия серийной ТП – ленты, изготовленная на установке компании ООО "АпАТЭК-Тейп". Термопластичной матрицей ТП-ленты служил полипропилен, модифицированный добавками, а в качестве армирующего наполнителя – стеклоровинг 2400ТЕХ. Структурные характеристики термопластичной ленты (ТП-ленты) приведенные в таблице 1, определялись по методике ГОСТ Р 56682-2015 [1].

Таблица 1

Структурные характеристики ТП-ленты

<b>Средняя плотность, г/см<sup>3</sup></b>	<b>Среднее массовое содержание связующего, %</b>	<b>Средняя пористость, %</b>	<b>Метод испытаний</b>
1,514	36,83	1,57	ГОСТ Р 56682-2015

В таблице 2 приведены физико-механические характеристики ТП-ленты, полученные при нормальной, повышенной и пониженной температурах.

## Упруго-прочностные характеристики ТП-ленты

	Плотность (линейная) [г/п.м]	Площадь (вычисленная) [мм <sup>2</sup> ]	Разрушающая нагрузка [кгс]	Предел прочности [МПа]	Модуль упругости [МПа]
Температура испытаний 23°C					
Среднее	3,611	2,250	193,5	843,1	33430
Коэф. вариации, %	1	1	4	4	2
Температура испытаний +40°C					
Среднее	3,613	2,268	148,3	641,3	31089
Коэф. вариации, %	1	2	3	4	7
Температура испытаний - 40°C					
Среднее	3,936	2,627	266,0	992,9	30260
Коэф. вариации, %	0	1	4	4	4

Из ТП-ленты на оборудовании компании "Pultrex Ltd." изготовлен непрерывный пултрутрузионный профиль – полоса прямоугольного сечения 100×3 мм.

Структурные и упруго-прочностные характеристики термопластичного материала, приведенные в таблицах 3 и 4 определялись на образцах, вырезанных из пултрузионных профилей по стандартам, рекомендованным для полимерных композиционных материалов.

Плотность, весовое содержание матрицы и пористость определялись по ГОСТ Р 56682-2015 на 3 образцах размером 30×30мм. Результаты испытаний приведены в таблице 3.

Структурные характеристики ТП ПКМ

Средняя плотность, г/см <sup>3</sup>	Среднее массовое содержание связующего, %	Средняя пористость, %	Метод испытаний
1,545	35,28	1,28	ГОСТ Р 56682-2015

Определение механических характеристик пултрузионного материала при трёх температурах (23°C, +40°C, -40°C) при растяжении сжатии и изгибе производилось на образцах, вырезанных в направлении 0°. Для каждого вида испытаний изготавливалось по 20 образцов. Геометрические размеры образцов приведены на рисунках 1–5.

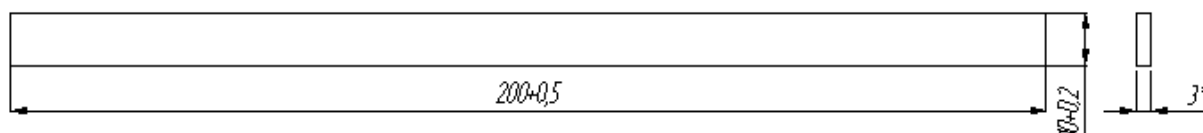


Рис. 1 – Образец для испытаний на растяжение, ГОСТ 32656 [2]

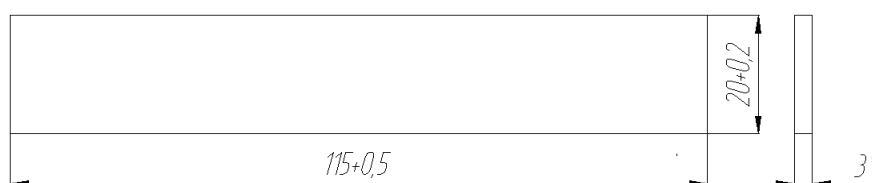


Рис. 2 – Образец для испытаний на сжатие, ГОСТ 4651 [3]

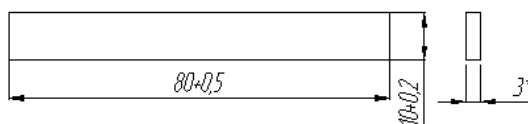


Рис. 3 – Образец для определения прочности при изгибе ГОСТ 4648 [4] и ударной вязкости по Шарпи без надреза ГОСТ 4647 [5]

Прочность при сдвиге, прочность и модуль упругости при растяжении и изгибе в трансверсальном направлении испытывались только при 23°C.

Высокая деформативность пултрузионного материала на основе термопластичной матрицы не позволила реализовать сдвиг при испытании образцов методом короткой балки [6] (сдвиг, ГОСТ 25717-84 метод Б -3 образца), в связи с этим была применена методика, описанная в работе [7]. Образцы для определения предела прочности при межслойном сдвиге. ГОСТ 25717-84 Метод Б [8], рисунок 4.

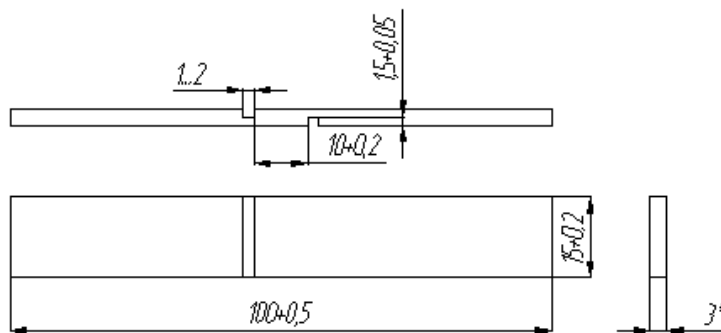


Рис.4 – Образец для определения предела прочности при межслойном сдвиге  
ГОСТ 25717-84 Метод Б [8]

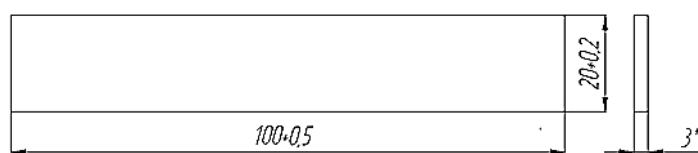


Рис. 5 – Образец для определения предела прочности и модуля упругости при растяжении  
в трансверсальном направлении, ГОСТ32656

Прочность и сопротивление деформации одноболтового двухсрезового соединения композитной пластины определялась по “Методика испытаний на растяжение одноболтового двухсрезового соединения композитной проушины Инв. №328 БТД «НТИЦ АпАТЭК-Дубна» [9].

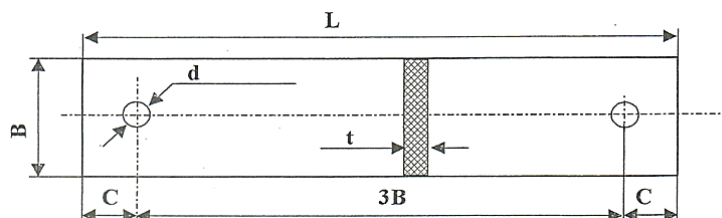


Рис.6 – Образец для определения прочности и сопротивления деформации  
одноболтового двухсрезового соединения композитной пластины

Результаты определения механических характеристик при перечисленных видах деформирования приведены в таблице 4.

## Механические характеристики

№	Вид испытаний	Методика	Результат		
			23 °С	+40 °С	- 40°С
1	2	3	4	5	6
1.	Предел прочности при сжатии, МПа / коэф. вариаций, %	ГОСТ 15139	188,1/12	148,3/9	344,7 / 8
2.	Предел прочности при сдвиге, МПа / коэф. вариаций, %	ГОСТ 25717-84 Метод Б	19/14	-	-
3.	Предел прочности при растяжении, МПа (направление 0°) / коэф. вариаций, %	ГОСТ 32656	641/4	633,8/3	665,1 / 4
4.	Модуль упругости при растяжении, МПа (направление 0°) / коэф. вариаций, %	ГОСТ 32656	30219	31021/3	30991/3
5.	Предел прочности при растяжении, МПа (направление 90°) / коэф. вариаций, %	ГОСТ 32656	9,76/9	-	-
6.	Модуль упругости при растяжении, МПа (направление 90°) / коэф. вариаций, %	ГОСТ 32656	2512/10	-	-
7.	Предел прочности при изгибе, МПа (направление 0°) / коэф. вариаций, %	ГОСТ 4648	352,8/3	323,3/6	383,0 / 7
8.	Модуль упругости при изгибе, МПа (направление 0°) / коэф. вариаций, %	ГОСТ 4648	23150/4	21551/6	25340 / 5
9.	Предел прочности при изгибе, МПа (направление 90°) / коэф. вариаций, %	ГОСТ 4648	20,7/10	-	-
10.	Модуль упругости при изгибе, МПа (направление 90°) / коэф. вариаций, %	ГОСТ 4648	2321/4	-	-
11.	Ударная вязкость по Шарпи без надреза, кДж/м <sup>2</sup> / коэф. вариаций, %	ГОСТ 4647	188±20%	-	-
12.	Прочность и сопротивление деформации одноболтового двухсрезного соединения композитной пластины, $\sigma_{см}$ , МПа / $\sigma_{ск}$ , МПа	Методика [9]	97,1/14,9	-	-



При определении прочности и сопротивления деформации одноболтового двухсрезного соединения композитной пластины был реализован тип разрушения смятие+скалывание.

Характерными дефектами, выявленными микроструктурными исследованиями поперечного и продольного сечений пултрузионного материала, являются:

- отклонения ТП-лент от направления вытяжки,
- неравномерное распределение термопластичной матрицы по сечению,
- пристеночные к волокну поры.

### **Анализ полученных результатов**

Представляет интерес проанализировать степень реализации прочности ТП-ленты в композиционном пултрузионном материале (ПКМ). В таблице 5 приведены сравнительные характеристики при растяжении ТП-ленты и пултрузионного пластика. Сопоставляя данные, приведенные в таблице 5, следует отметить следующее:

– пултрузионный пластик из ТП-ленты обладает стабильностью значений прочности и модуля упругости при растяжении при положительных и отрицательных температурах, в то время как прочность ТП-ленты при +40°C снизилась на 31%, а при температуре минус 40°C выросла на 15%.; прочность пултрузионного пластика при +40°C снизилась менее, чем на 1%, на образцах пластика имеет место некоторое повышение прочности на 3,7% при минус 40°C, что в 4,05 меньше коэффициента повышения прочности ТП – ленты при этой температуре,

– реализация прочности ТП – ленты при 23°C в пултрузионном пластике составляет 76%.

Причина сравнительно низкой реализации прочности ТП-ленты в композите, имеющиеся различия в изменчивости упруго-прочностных

характеристик ТП-ленты и композита при растяжении при отрицательной и положительной температурах, могут быть связаны с присутствием дефектов в виде раковин, обнаруженных в поперечном сечении вокруг волокон, показанных на рис. 1 и на поверхности композиционного материала, а так же с несовершенством методики испытаний однонаправлено армированного материала. Образцы испытывались без накладок, с отступлением от требований ГОСТ 15139. Без накладок не удавалось равномерно нагрузить всё сечение, часть его разрушалась в зажимах.

Таблица 5

Показатели	ТП-лента	Пултрузионный пластик – полоса 100×3 мм	Коэффициент реализации прочности ТП-ленты в ПКМ
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,514	1,546	
Содержание полимера, %массы	36,83	35,28	
Пористость, %	1,57	1,57	
Прочность при растяжении, МПа / Коэфф.вар., %			
Плюс 23°С	843/4	641/4	0,76
Плюс 40°С	641,3/4	633,8/3	0,98
Минус 40°С	992/4	665	0,67

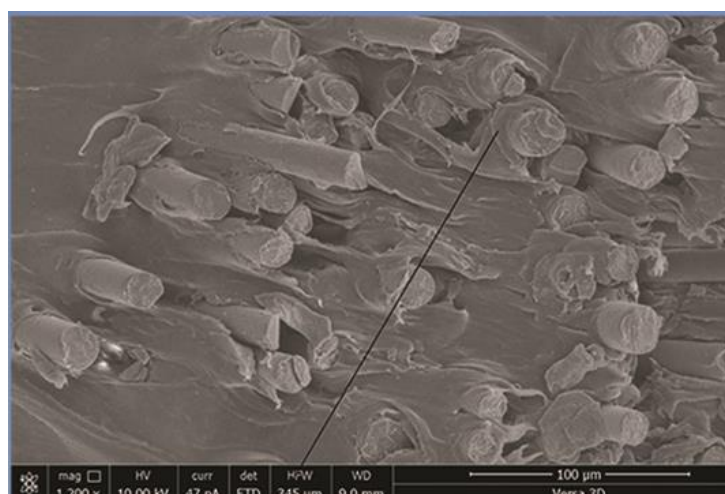


Рис. 6 – Структура поперечного сечения профиля

## Выводы

– Исследования изменяемости свойств композита, изготовленного методом термопластичной пултрузии, от температуры испытаний показали, что прочностные характеристики при растяжении и изгибе при положительной (+40°C) и отрицательной (минус 40°C) температурах отличаются незначительно от аналогичных значений, полученных при испытании образцов при 20°C. Резко и, практически в одинаковой пропорции, возрастает прочность образцов, при сжатии, испытанных при минус 40°C, по сравнению с характеристиками, полученными при 20°C, что, по нашему мнению, связано с реализацией формы разрушения (толщиной 3 мм) образцов от сжатия без потери устойчивости.

– Предпринята попытка оценить реализацию прочности при растяжении ТП-лент в пултрузионном материале. Прочность ТП-ленты при растяжении, составляющая 843 МПа (T<sub>исп</sub>=23°C), реализуется в композиционном однонаправленном материале на 75% и составляет 641 МПа. В отличие от ТП-ленты прочность композита при температуре +40°C и минус 40°C изменяется всего лишь на 3–5%. На ТП-ленте при +40°C прочность падает на 20–30%, а при минус 40°C возрастает на 15%.

– Полученные упруго-прочностные характеристики пултрузионного ПКМ были использованы при расчёте конструкции электроизоляционных лестниц и разработке технических условий на пултрузионный термопластичный композит.

## Литература

1. ГОСТ Р 56682-2015 Композиты полимерные и металлические. Методы определения объема матрицы, армирующего наполнителя и пустот.
2. ГОСТ 32656-2014 (ISO 527-4:1997, ISO 527-5:2009) Композиты полимерные. Методы испытаний. Испытания на растяжение.

3. ГОСТ 4651-2014 (ISO 604:2002) Пластмассы. Метод испытания на сжатие.
4. ГОСТ 4648-2014 (ISO 178:2010) Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб.
5. ГОСТ 4647-80 Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи.
6. ГОСТ 25717-83 Клеи. Методы определения модуля сдвига клея в клеевом соединении.
7. Тарнопольский Ю.М. «Методы статических испытаний армированных пластиков» Х.М.1981) и регламентированная в ГОСТ 25717-84 метод Б для клеевых соединений.
8. ГОСТ 25717-83 Клеи. Методы определения модуля сдвига клея в клеевом соединении.
9. «Методика испытаний на растяжение одноболтового двухсрезного соединения композитной проушины Инв. №328 БТД «НТИЦ АпАТЭК-Дубна».

**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 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

№ 58896

Электронное издание на 1 CD-R  
«Термопластичные материалы и функциональные  
покрытия: Всероссийская научно-техническая  
конференция, 23 апреля 2019 г., Москва: материалы  
конференции: электронное издание. Москва, 2019.  
ISBN 978-5-905217-43-2» (© 2019 ФГУП "ВИАМ")

зарегистрировано 24 июня 2019 г. и ему присвоен  
номер государственной регистрации 0321901920.

Производитель: ФГУП "Всероссийский научно-  
исследовательский институт авиационных материалов".



И. о. директора ФГУП НТЦ "Информрегистр"

*T. V. Pleskacheva*

Т.В. Плескачева

Дата выдачи: 24 июня 2019 г.