
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»

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

Материалы конференции

18 октября 2019 г.

Электронное издание

Москва

2019

УДК 678

ББК 35.719+30.36+34.651

П50

Редакционная коллегия:

И.Н. Гуляев, к.т.н., начальник лаборатории; П.Н. Тимошков, начальник лаборатории; Е.А. Шеин, к.т.н., главный специалист; М.С. Закржевская, инженер 2-й категории.

Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения : материалы IV Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 18 окт. 2019 г.), [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». – М. : ВИАМ, 2019. – 196 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-52-4. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/Vista/7; Adobe Reader; дисковод CD-ROM; 10 Мб. – Загл. с экрана.

Основные тематические направления конференции:

- полимерные композиционные материалы (с применением различных армирующих наполнителей);
- методы и оборудования для исследования и испытания ПКМ;
- ударостойкость полимерных композиционных материалов;
- технологии получения и переработки полимерных композиционных материалов;
- 3-Д печать изделий из полимерных композиционных материалов;
- автоматизация процессов изготовления полимерных композиционных материалов;
- интеллектуальные полимерные композиционные материалы.

Конференция посвящена 110-летию со дня рождения д.т.н., профессора, члена-корреспондента АН СССР Алексея Тихоновича Туманова.

УДК 678

ББК 35.719+30.36+34.651

ISBN 978-5-905217-52-4

© ФГУП «ВИАМ», 2019

Организационный комитет

(ФГУП «ВИАМ»)

Председатель:

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

Заместители председателя:

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

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

Члены организационного комитета:

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

А.А. Каныгин – начальник управления;

П.Н. Тимошков – начальник лаборатории;

Д.С. Трушин – ведущий инженер;

Л.В. Прохорова – ведущий специалист;

Е.А. Цилин – ведущий специалист;

А.В. Бабин – ведущий инженер.

СОДЕРЖАНИЕ

Механические характеристики и показатели влагопереноса наномодифицированного углепластика.....	6
Старцев В.О.; Валева Е.О.; Гуняева А.Г.; Яковлев Н.О.; Голушко С.К.; Амелина Е.А.	
Фрактографические особенности межслоевого разрушения эпоксиполисульфонового углепластика	36
Гуляев А.И.; Яковлев Н.О.; Орешко Е.И.	
Полиэфирэфиркетон. Свойства, применение, производство.....	51
Гуреньков В.М.; Горшков В.О.; Чеботарев В.П.; Прудскова Т.Н.; Андреева Т.И.	
О перспективных применениях углеродных нанотрубок в конструкционных полимерах.....	66
Крестинин А.В.	
Распространение биодеструкторов полимерных композиционных материалов в природных средах.....	84
Лаптев А.Б.; Турова Т.П.; Голубев А.В.; Киреев Д.М.	
Новые возможности 3D-ткачества для получения объёмно-армирующих преформ.....	99
Белинис П.Г.; Лукьяненко Ю.В.	
Лакокрасочные покрытия для защиты полимерных композиционных материалов.....	110
Меркулова Ю.И.; Кузнецова В.А.	
Исследование изменения физико-химических свойств отвержденного полиимидного связующего при воздействии климатических факторов	118
Сарваева Г.А.; Лаптев А.Б.; Воробьев Н.Н.; Хасков М.А.	
Оценка свойств и структуры SMC-материалов	136
Соколов И.И.; Коваленко А.В.; Тундайкин К.О.; Студенов И.Г.	

Полимерные композиционные материалы на основе клеевых препрегов пониженной горючести 149

Старков А.И.; Куцевич К.Е.; Тюменева Т. Ю.; Комаров В.А.

Получение ПКМ на основе легкоплавких фталонитрилов методом вакуумной инфузии 163

Тимошкин И.А.

Исследование концентрации напряжений в обтекателе летательного аппарата и выработка рекомендаций по выбору геометрических параметров и физических свойств материала обтекателя, шпангоута и корпуса 173

Виноградов Ю.И.; Маслов А.И.; Улесов В.В.; Шалыга С.В.; Шишурин А.В.

Новые термостабильные фотополимеры для прецизионной двухфотонной 3D-печати 186

Шавкута Б.С.; Коркунова О.С.; Ганин Д.В.; Дудова Д.С.

УДК 539.217:539.219.3

Механические характеристики и показатели влажноперееноса наномодифицированного углепластика

Старцев В.О.¹, д.т.н.; Валедин Е.О.¹, к.т.н.; Гуняева А.Г.¹, к.т.н.;
Яковлев Н.О.¹, к.т.н.; Голушко С.К.², д.ф.-м.н.; Амелина Е.А.², к.ф.-м.н.

admin@viam.ru

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

²ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», Новосибирск

Аннотация:

Исследовано влияние влаги на значения пределов прочности при изгибе и сжатии образцов наномодифицированного углепластика, содержащего 0,5% и 3,0% масс. углеродного наномодификатора (астрален). Исследована кинетика массы и определены характеристики влажноперееноса образцов углепластика. Разработана методика численного и аналитического моделирования деформирования и разрушения на начальных стадиях климатического старения на основе алгоритмов решения краевых задач для жестких систем нелинейных уравнений (метод коллокаций).

Ключевые слова:

углепластик, наномодификаторы, прочность при сжатии, прочность при изгибе, влажнопереенос, метод коллокаций.

Введение

Объем применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) в конструкции планера ряда самолетов и вертолетов в настоящее время превышает уже 50% по массе, и 80% по площади внешнего контура. ПКМ, полученные по оптимальным технологическим режимам, обладают превосходными механическими свойствами. Однако этим материалам присущ общий недостаток: снижение уровня показателей физико-механических свойств при длительном воздействии температуры, влажности, солнечной радиации, осадков, ветра, механических нагрузок, химических реагентов, радиации и других климатических факторов. Предполагается, что можно повысить климатическую стойкость элементов внешнего контура авиационной техники ПКМ авиационного, если использовать наномодифицированные полимерные матрицы, которые по предварительным данным, полученным в ФГУП «ВИАМ», более стойки к воздействию внешней среды в поверхностных слоях ПКМ [1–4].

Применение в авиационном материаловедении углеродных наноразмерных частиц привело к созданию новых ПКМ с уникальными свойствами [3]. К их числу принадлежит углепластики на основе цианэфирных связующих типа ВСЦ-14, модифицированных углеродными наночастицами [4]. Такие углепластики представляют собой не только перспективные материалы для авиастроения, но и хорошо охарактеризованные стабильные модельные системы, удобные для исследований физико-химических превращений под воздействием климатических факторов. При этом в научной литературе до настоящего времени не представлено экспериментально подтвержденных количественных индикаторов повышения климатической стабильности наноструктурированных эпоксидных матриц в составе ПКМ.

В связи с этим был разработан научный проект «Исследование работоспособности высокопрочных авиационных углепластиков на основе

наномодифицированного цианэфирного связующего в открытых климатических условиях при имитации полетных циклов» поддержанный РФФИ (грант № 18-29-18029). Научная новизна поставленной задачи состоит в следующем. Впервые будут проведены экспериментальные исследования и моделирование кинетики накопления дефектов на поверхности пластин углепластиков при обычном экспонировании в открытых климатических условиях умеренно холодного климата, типичного для большинства районов РФ, и экспонировании с наложением термоциклов, имитирующих режим «взлет-посадка» с амплитудой 140-160 градусов Цельсия. С использованием высокочувствительных методов динамической спектрометрии, кинетики влагопереноса и фрактального анализа 3-D микроскопических изображений будут накоплены сведения об изменении коэффициентов диффузии и пластифицирующего воздействия влаги, предельного влагосодержания, температуры стеклования связующего, коэффициентов линейного термического расширения, распределений и средней глубины поверхностных дефектов. С помощью многофакторного анализа на количественном уровне будут обоснованы механизмы климатического старения ПКМ, учитывающие присутствие наночастиц в полимерной матрице ПКМ, анизотропию механических свойств, продолжительность экспонирования, суточную и сезонную цикличность температуры и относительной влажности воздуха и температуры поверхности образцов, количество и частоту атмосферных осадков. Физико-химические процессы старения поверхностного слоя углепластика будут соотнесены с изменением деформационно-прочностных показателей модельных образцов путем численного и аналитического моделирования деформирования и разрушения при сжатии и изгибе углепластиков на начальных стадиях климатического старения. Будут разработаны новые алгоритмы численного решения краевых задач для жестких систем нелинейных уравнений в частных производных, описывающих деформирование и начальное разрушение композиционных

материалов с градиентом свойств по сечению пластин и разным уровнем влагосодержания.

Целью данной работы является оценка влияния наномодификаторов на механические свойства и показатели влагопереноса углепластика в исходном состоянии.

Материалы и методы

Приоритетным направлением использования углеродных наноразмерных наполнителей является разработка ПКМ нового поколения, обладающих повышенными физико-механическими, эксплуатационными и функциональными свойствами [5–9]. За счет модификации термостойких связующих углеродными наночастицами (УНЧ) происходит изменение их упруго-прочностных, эксплуатационных и функциональных характеристик. Одними из первых УНЧ, использованных для модификации материалов, были фуллерены и их аналоги. Серьезные надежды возлагаются на эти высокоупорядоченные кластеры в связи с их квазиароматическим строением. Основным способом модификации полимерных связующих УНЧ является использование суспензии УНЧ в растворителях.

Для выполнения работы было выбрано разработанное в ФГУП «ВИАМ» (ТУ 1-595-12-1097-2009) цианэфирное растворное связующее марки ВСЦ-14 с рабочей температурой до 180°C, температурой стеклования 246°C и температурой термодеструкции 390°C. Для модификации этого связующего марки были выбраны УНЧ — астралены.

Астралены — многослойные углеродные полиэдральные наночастицы фуллероидного типа, синтезированные способом дугового разряда в гелиевой атмосфере между графитовыми электродами. На торцевой поверхности катода формируется депозит из перенесенного углерода, который подвергают фракционированию с разделением центральной и внешней зон. Из этих фракций после механической диспергации и многостадийного окисления

выделяют астралены — устойчивые полиэдральные наночастицы неправильной формы сечением 150–800 ангстрем [10].

Для модифицирования полимерной матрицы были использованы углеродные наночастицы: фуллероидный многослойный наномодификатор астрален марки 01а (производитель ЗАО «НТЦ Прикладных технологий»). Характеристики УНЧ представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики УНЧ астралена

Наименование показателя	Норма по ТУ 2166-001-13800624-2003
Внешний вид	Однородный порошок черно-серого цвета
Насыпная плотность, г/м ³	0,6–0,8
Плотность пикнометрическая, г/м ³	2,0–2,2
Протяженность частиц, нм	80–150
Удельное электрическое сопротивление при давлении 120 МПа, Ом·м, не более	$2,5 \cdot 10^{-4}$

Для модификации связующих были выбраны концентрации УНЧ астралена 0,5% и 3,0% масс. Получение суспензии наночастиц осуществлялось с помощью ультразвукового гомогенизатора. Для приготовления устойчивой высокодисперсной суспензии вводили предварительно взвешенные УНЧ в ацетон, полученный состав подвергали обработке в гомогенизаторе ультразвуком с частотой 20 кГц и мощностью 400 Вт.

Изготовление модифицированного связующего ВСЦ-14 проводили путем смешивания приготовленной суспензии УНЧ в ацетоне с раствором связующего. На пропиточной машине марки УПСТ-1000М путем непрерывной пропитки углеродного наполнителя раствором связующего ВСЦ-14, в том числе модифицированного концентрациями УНЧ астраленов 0,5% и 3% масс., изготовлены препреги УП и определены их технологические свойства, соответствующие требованиям, предъявляемым к препрегам УП на основе тканых наполнителей:

- поверхностная плотность наполнителя: 207 г/м²;
- массовая доля связующего: от 40,0–44,0%;
- массовая доля летучих: 1,3–1,9%;
- массовая доля растворимых: 99,1%;
- массовая доля текучей смолы: 12,5–23,2%.

Установлено, что показатели технологических свойств.

Для исследования влияния наночастиц астраленана на процесс отверждения связующего проведены исследования по определению реакционной способности препрега углепластика и определения температурных интервалов процесса отверждения на термоаналитическом комплексе швейцарской фирмы «MettlerToledo» методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) по РТМ 1.2.161-98 в интервале температур (-50)÷(+300)°С при нагревании с постоянной скоростью 10 град/мин. Исследования показали, что введение наночастиц астралена приводит к незначительному ингибированию процесса отверждения связующего в препреге, экзотермический пик смещается в сторону более высоких температур, меняется форма пика и процесс отверждения проходит на более поздней стадии.

Согласно результатам ДСК реакция отверждения связующего ВСЦ-14 протекает в интервале температур (120÷230)°С. Введение наночастиц астралена в количестве 0,5 и 3 % масс. повышает тепловой эффект реакции отверждения связующего ВСЦ-14 до 224,5 Дж/г и смещает экзотермический пик реакции в сторону больших температур. Это свидетельствует о большей конверсии эпоксидных групп связующего. На основании проведенных исследований был выбран ступенчатый режим формования наномодифицированного препрега с конечной температурой отверждения 230 °С удельном давлении 0,6 МПа в течение 6 часов.

Проведено формование и изготовлено 45 плит УП размерами 250×250×2 мм на основе препрега без углеродных наночастиц ВТкУ-2.200/ВСЦ-14 и

препрегов ВТкУ-2.200/ВСЦ-14/0,5 и ВТкУ-2.200/ВСЦ-14/3, содержащих 0,5 и 3,0 % астраленов соответственно.

Результаты и обсуждение

Влияние УНЧ на показатели влагопереноса

Для оценки влияния УНЧ, а также формы и размеров образцов изготовили серию образцов углепластика размерами 100×100 мм, 80×20 мм, 70×30 мм, 30×30 мм. Образцы предварительно сушили в течение 14 суток при температуре 60°C. После этого образцы выдерживали в закрытых эксикаторах над поверхностью воды при постоянной температуре 60°C с относительной влажности воздуха $98\pm 2\%$ в течение 30 суток (стадия «сорбция»), а затем повторно высушивали 14 суток при той же температуре (стадия «десорбция»). Контролировали массу m_i (г) и среднее значение толщины h_i (мм) образцов в момент времени t_i (сут.).

Моделирование влагопереноса осуществляли вторым законом Фика в одномерном приближении с постоянными граничными условиями [11]. Определяли предельное влагонасыщение M_0 и коэффициент диффузии влаги D . Примеры аналогичного моделирования представлены в работах [12–15]. На рис. 1 приведен пример кинетики изменения массы образцов углепластика размерами 100×100 мм.

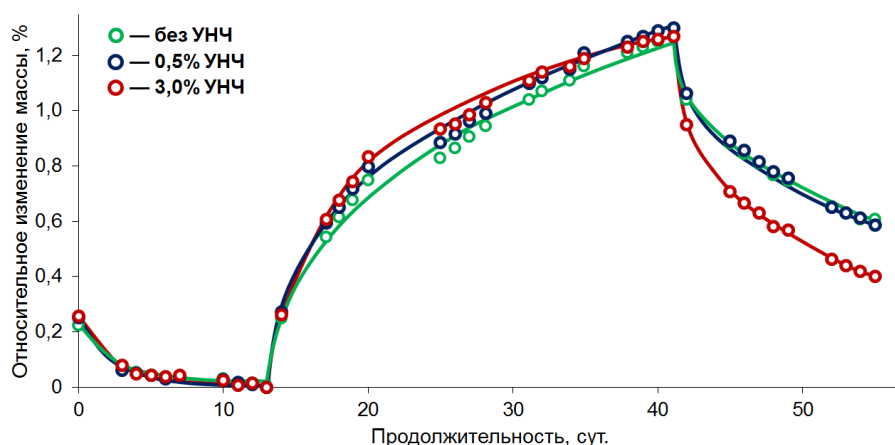


Рис. 1 – Кинетика изменения массы образцов углепластика (точки — экспериментальные данные, линии — модель, аналогично [12–15])

Моделирование вторым законом Фика демонстрирует хорошее совпадение с экспериментальными данными: коэффициент детерминированности $R^2=0,990\pm 0,005$. Рассчитанные характеристики влагопереноса показаны в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики влагопереноса по второму закону Фика для образцов различной геометрии

Длина образца, мм	Ширина образца, мм	Парам.	Предв. сушка			увлажнение			сушка		
			Без УНЧ	0,5% УНЧ	3,0% УНЧ	Без УНЧ	0,5% УНЧ	3,0% УНЧ	Без УНЧ	0,5% УНЧ	3,0% УНЧ
30	30	R^2	0,994	0,997	0,988	0,986	0,985	0,991	0,971	0,976	0,983
		$M_0, \%$	0,244	0,324	0,272	1,364	1,397	1,330	0,941	0,977	1,010
		$D, \text{мм}^2/\text{ч}$	0,474	0,448	0,461	0,132	0,196	0,205	0,242	0,284	0,363
100	100	R^2	0,990	0,992	0,993	0,984	0,983	0,988	0,987	0,986	0,986
		$M_0, \%$	0,206	0,237	0,245	1,252	1,277	1,228	0,686	0,741	0,856
		$D, \text{мм}^2/\text{ч}$	0,449	0,478	0,425	0,112	0,123	0,146	0,204	0,189	0,258
20	80	R^2	0,988	0,989	*	0,986	0,986	*	0,988	0,987	*
		$M_0, \%$	0,270	0,307	*	1,347	1,413	*	0,966	0,997	*
		$D, \text{мм}^2/\text{ч}$	0,436	0,390	*	0,163	0,179	*	0,271	0,258	*
70	30	R^2	0,982	0,990	0,987	0,984	0,986	0,990	0,987	0,985	0,963
		$M_0, \%$	0,241	0,284	0,213	1,281	1,336	1,223	0,809	0,883	0,832
		$D, \text{мм}^2/\text{ч}$	0,394	0,354	0,351	0,137	0,163	0,135	0,203	0,222	0,282

* — испытания на указанной геометрии не проводились

Значения коэффициента диффузии влаги и предельного влагосодержания мало зависят от масштабного фактора (табл. 2). Поэтому влиянием кромки, возникающей при резке образцов, можно пренебречь. Для наиболее достоверного сравнения показателей влагопереноса целесообразно использовать результаты, полученные для образцов размерами 100×100 мм. В частности, при добавлении 3% УНЧ коэффициент диффузии на стадии увлажнения возрастает на 30% при одинаковом предельном влагонасыщении $M_0 = 1,25 \pm 0,03\%$.

Полученные показатели влагопереноса исходных образцов углепластика будут являться основой для сравнения этих показателей на последующих этапах старения.

Разработка методики численного и аналитического моделирования деформирования и разрушения на начальных стадиях климатического старения на основе алгоритмов решения краевых задач для жестких систем нелинейных уравнений (метод коллокаций)

Технология обработки данных

Исходными данными для построения математических моделей композиционных материалов, включая углепластики с наномодифицированной цианэфирной матрицей, являются результаты измерений, полученные в ходе механических испытаний. Прогресс и широкое применение цифровых испытательных машин перевели процессы подготовки и проведения экспериментов по определению характеристик материалов на качественно новый уровень. Фиксируя с высокой частотой дискретизации большое количество параметров, современные испытательные машины позволяют в ходе одного эксперимента получить обширную информацию о характере деформирования и разрушения материала. Адекватная обработка таких экспериментальных данных является одним из важнейших этапов построения математических моделей деформирования современных композиционных материалов и конструкций ответственного назначения из них [16].

Частота опроса датчиков в испытаниях составляет не менее 10 Гц, таким образом в результате каждого испытания получается массив, содержащий до 10 000 строк, соответствующих различным моментам времени. Также в каждом испытании фиксируются основные параметры образца.

На основе записанных данных могут быть построены различные диаграммы, связывающие полученные в испытаниях характеристики. Типичной является диаграмма деформирования, в которой фиксируется связь между прикладываемой нагрузкой и кинематической характеристикой (перемещением по траверсе, деформацией, локальным прогибом).

Полученные результаты испытаний требуют применения специальных подходов к их обработке и преобразованию для последующего использования в математических моделях. Во-первых, получаемые на испытательных машинах данные содержат артефакты, возникающие из-за особенностей проведения испытаний или сбоя во время отдельных экспериментов. Во-вторых, эти данные часто являются косвенными по отношению к теоретическим величинам, которые необходимо определить. Это касается, например, восстановления деформаций по значениям перемещений по траверсе при испытаниях на сжатие. В-третьих, экспериментальные данные содержат неизбежные ошибки измерений, которые необходимо оценить и устранить.

Таким образом, для корректного описания закономерностей деформирования материала необходимо выполнить несколько этапов предобработки экспериментальных данных. На основе анализа полученных диаграмм деформирования, стандартов испытаний, особенностей их проведения и способов измерений был принят ряд гипотез, позволивших устранить артефакты в данных [16].

Обработка экспериментальных данных (сжатие)

При испытании на сжатие УП образцы с накладками общей длиной 140 мм и рабочей зоной порядка 4.5h (рис. 2) зажимаются в специальном приспособлении, устанавливаемом между плоскопараллельными прижимными плитами [17]. При нагружении записывается массив данных: время испытания, перемещение по траверсе и/или относительные деформации, нагрузка. Скорость нагружения — 2 мм/мин.

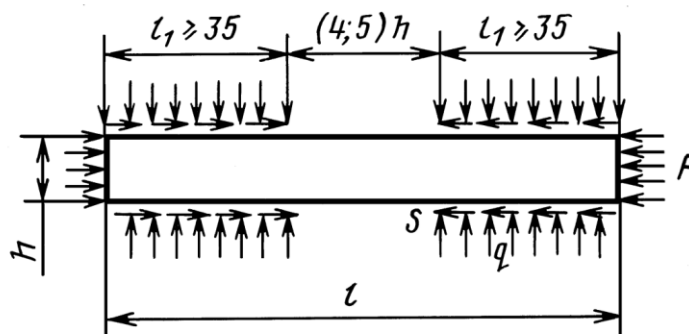


Рис. 2 – Схема проведения испытаний на сжатие образца

При испытаниях на сжатие образцов полимерной матрицы на начальном участке диаграммы наблюдается нетипично быстрый рост деформаций, замедляющийся впоследствии, что более характерно для пористых или сотовых материалов (рис. 3) [18]. Наиболее вероятной причиной возникновения этого эффекта является поджатие силовой цепочки испытательной машины, которое отражается в диаграмме при измерении перемещений по траверсе испытательной машины.

Поджатие силовой цепочки может быть проверено экспериментально с помощью датчика деформаций (экстензометра, тензорезисторного датчика, лазерного датчика и др.), установленного на рабочей базе образца. При испытании на сжатие с использованием таких датчиков начальная нелинейность диаграммы отсутствует.

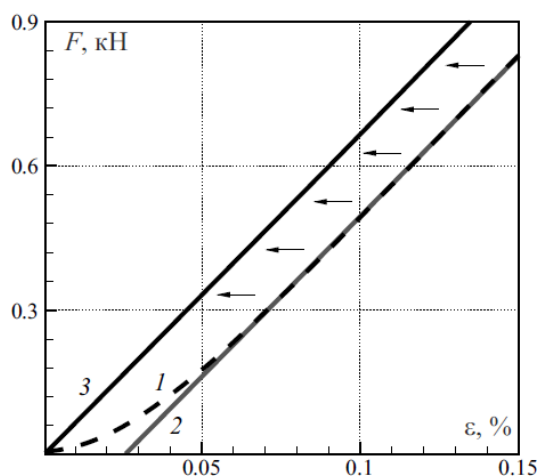


Рис. 3 – Устранение эффекта поджатия силовой цепочки испытательной машины

Для устранения влияния этого эффекта использовались следующие гипотезы:

- в начальный момент деформирования жесткость материала максимальна, таким образом, диаграмма должна иметь наибольший угол наклона;
- на начальной стадии деформирования происходит практически линейно по тому же закону, что и на основном участке диаграммы до начала интенсивного разупрочнения материала.

На рис. 4 приведены еще два вида артефактов характерные начальным участкам некоторых кривых деформирования. Для их устранения применялся подход, описанный выше. Важно отметить, что не все образцы из одного материала при одинаковых условиях и одном и том же виде эксперимента характеризовались подобным поведением. Таким образом можно сделать заключение о том, что это артефакты начальной фазы эксперимента на сжатие, связанные с методикой проведения эксперимента/испытательным оборудованием.

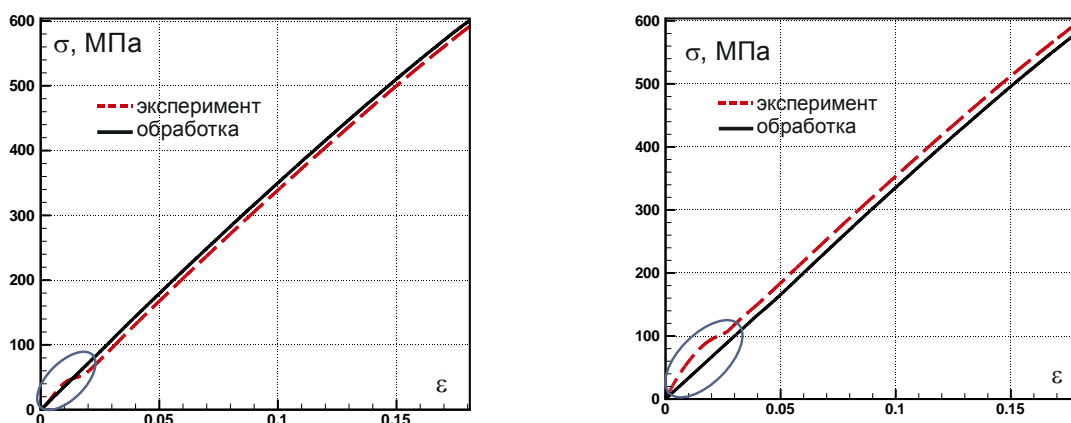


Рис. 4 – Артефакты измерений, которые устранялись исходя из гипотезы линейного поведения кривой деформирования на начальном участке

На рис. 5 приведены пучки кривых деформирования (сжатие) до обработки.

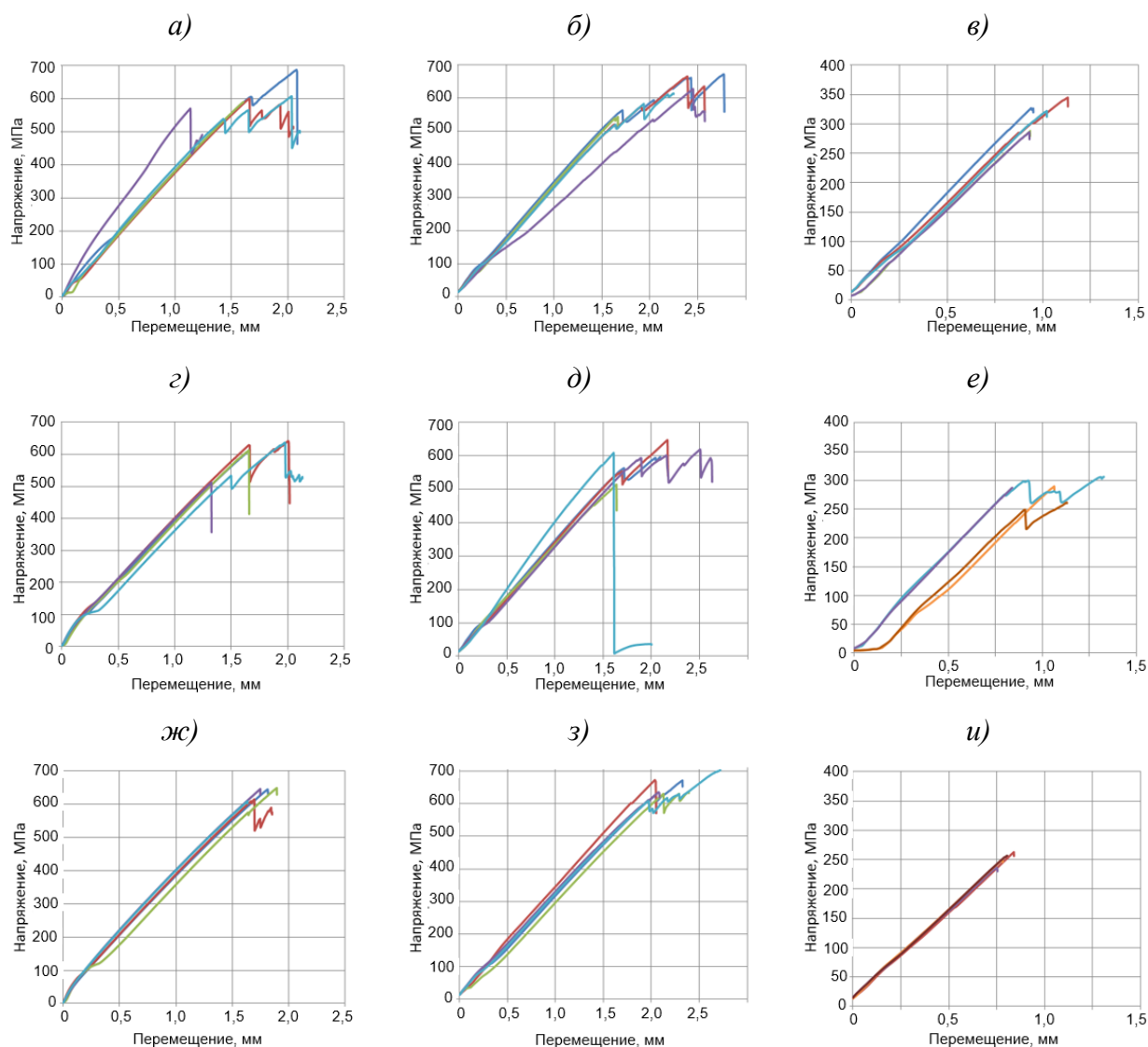


Рис. 5 – Кривые деформирования до обработки образцов углепластика без УНЧ (а-в), с 0,5% УНЧ (г-е), с 3,0% УНЧ (ж-и) без кондиционирования (а, г, ж), после сушки (б, д, з), после увлажнения (в, е, и)

При обработке не учитывались данные после первого скачка напряжений, который считали связанным либо с растрескиванием материала, либо с разрушением образца.

Обработка экспериментальных данных (трехточечный изгиб)

Испытание образцов на трехточечный изгиб является одним из стандартных методов определения механических свойств материалов. В этом испытании образец в форме параллелепипеда укладывается на две опоры, расстояние между которыми равно L , так, чтобы основная часть образца находилась между ними. Граничные части образца при этом должны выходить за опоры (рис. 6), что позволяет иметь в районе самих опор запас

для возможных продольных перемещений образца. В середине пролета между опорами на образец с силой P давит нож, напротив которого, снизу образца, находится щуп датчика деформации. В ходе испытания происходит увеличение прогиба образца с постоянной скоростью вплоть до момента его разрушения, при этом датчик деформаций фиксирует прогиб образца w в середине пролета, а датчик силы — прилагаемую силу [19]. Записывается массив данных: время испытания, перемещение, нагрузка.

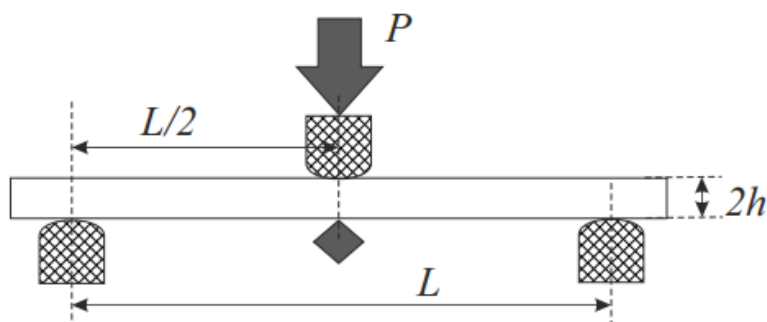


Рис. 6 – Схема проведения испытаний на трехточечный изгиб

В отличие от данных экспериментов по сжатию данные трехточечного изгиба имеют меньшее количество артефактов (рис. 7).

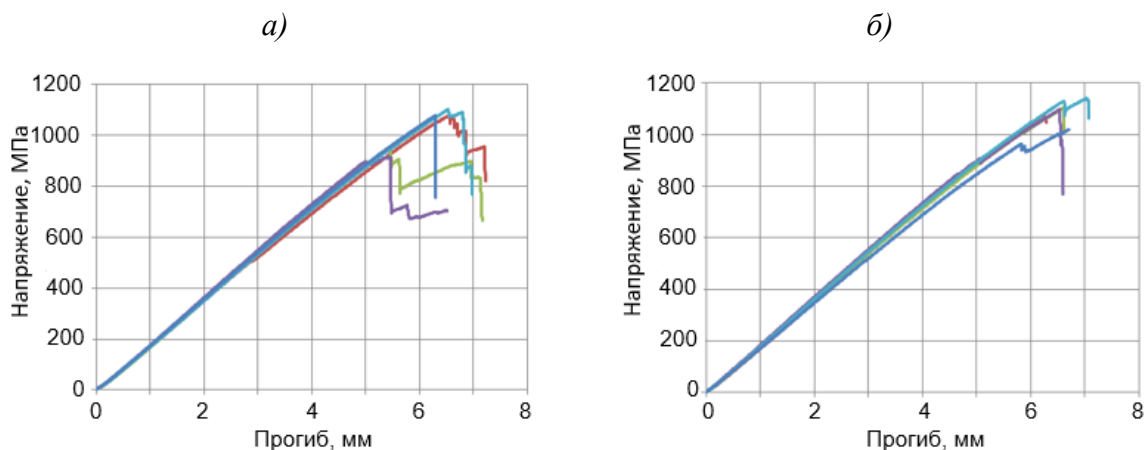


Рис. 7 – Пример диаграмм «напряжение – прогиб» образцов углепластика без УНЧ (а) и с 3,0% УНЧ без кондиционирования

При обработке обрезались участки, соответствующие началу разрушения образцов.

Математический аппарат аппроксимации диаграмм деформирования

После предварительной обработки данных механических испытаний получают семейства σ — диаграмм деформирования полимерной матрицы и углепластика, представленные в виде упорядоченных пар значений $\{\varepsilon, \sigma\}$, соответствующих различным моментам времени испытания. Для использования σ — диаграмм в математических моделях будем строить их аппроксимации функциями, задаваемыми аналитическими выражениями вида $\sigma = \sigma(\varepsilon)$.

В работах [18, 20] представлены различные подходы к построению и аппроксимации сложных диаграмм деформирования. В настоящем проекте используются два подхода к приближению экспериментальных данных аналитическими зависимостями. Первый подход заключается в поиске функции заданного вида, наименее отклоняющейся от экспериментальных данных в смысле наименьших квадратов [21,22]. Второй подход основан на применении математического аппарата методов без насыщения [22–24], идея которого заключается в выборе из всего набора экспериментальных данных определенного множества точек, использование которых в качестве узлов интерполяции для построения интерполяционных полиномов обеспечивает приближение всей выборки данных с высокой точностью. Рассмотрим эти подходы на примере диаграмм деформирования образцов при испытаниях на сжатие.

В рамках первого подхода минимизируется функционал среднеквадратичного отклонения искомой функции от имеющегося набора данных испытаний:

$$\sum_{i=1}^N (f(x_i) - \phi(x_i))^2 \rightarrow \min, \quad (1)$$

где $f(x)$ — аппроксимирующая функция; $\{x_i, \phi(x_i)\}$ — результаты обработанных испытаний, N — число измерений.

Метод поиска минимума указанного функционала зависит от представления $f(x)$. В случае, когда $f(x)$ — полиномиальная или кусочно-полиномиальная функция, задача минимизации функционала сводится к решению переопределенной системы линейных алгебраических уравнений (СЛАУ). Поскольку при проведении испытаний на деформирование углепластика для одного эксперимента может быть получено более 5000 измерений, соответствующая система становится плохо обусловленной. Для решения такой сильно переопределенной и плохо обусловленной СЛАУ применяется ортогональный метод разложения ее матрицы — метод отражений Хаусхолдера.

На практике конкретный вид аппроксимации выбирается исходя из ряда физических соображений и неизвестные параметры могут входить в это представление нелинейно. Тогда задача может быть решена с применением численных методов глобальной оптимизации. В настоящей работе для этого использованы возможности пакета прикладных программ OPTCON-A [25].

В дополнение к качественному анализу результатов аппроксимации используем числовую характеристику ее точности — величину относительного среднеквадратичного отклонения функции $f(x)$ от исходных данных $\phi(x_i)$:

$$SME = \|f - \phi\|_2 = \frac{1}{\max_{i=1, \dots, N} \phi(x_i)} \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |f(x_i) - \phi(x_i)|^2}. \quad (2)$$

При полиномиальной аппроксимации приближающая функция имеет вид

$$f_K(x) = \sum_{k=1}^K a_k x^k, K = 1, \dots, 5, \quad (3)$$

где a_s — искомые параметры.

Такое представление позволяет строить аппроксимации высокой точности, с которыми удобно работать в аналитическом виде. Так как

диаграмма деформирования проходит через начало координат, в полиномиальном представлении отсутствует свободный член.

В табл. 3 приведены результаты линейной, квадратичной и кубической аппроксимации кривых сжатия.

Таблица 3

Коэффициенты аппроксимаций, полученные для образцов углепластиков

Вид аппроксимации	a_1 , МПа	a_2 , МПа	a_3 , МПа	SME
Образец углепластика без УНЧ без кондиционирования				
Линейная	3,43	0,00	0,00	1,15e-02
Квадратичная	3,70	-1,98	0,00	1,36e-03
Кубическая	3,63	-0,75	-5,09	5,46e-04
Образец углепластика с 0,5% УНЧ без кондиционирования				
Линейная	3,30	0,00	0,00	7,34e-02
Квадратичная	3,44	-1,00	0,00	3,59e-02
Кубическая	3,26	2,19	-12,57	7,36e-04
Образец углепластика с 3,0% УНЧ без кондиционирования				
Линейная	3,33	0,00	0,00	1,59e-02
Квадратичная	3,68	-2,34	0,00	9,45e-04
Кубическая	3,66	-2,01	-1,25	8,58e-04
Образец углепластика без УНЧ после сушки				
Линейная	3,04	0,00	0,00	6,66e-03
Квадратичная	3,17	-0,97	0,00	1,71e-03
Кубическая	3,09	0,51	-6,17	2,41e-04
Образец углепластика с 0,5% УНЧ после сушки				
Линейная	2,93	0,00	0,00	7,46e-03
Квадратичная	3,05	-0,76	0,00	4,45e-03
Кубическая	2,87	2,13	-10,33	2,06e-03
Образец углепластика с 3,0% после сушки				
Линейная	2,80	0,00	0,00	7,63e-03
Квадратичная	2,91	-0,68	0,00	4,55e-03
Кубическая	2,72	2,20	-9,60	1,14e-03
Образец углепластика без УНЧ после увлажнения				
Линейная	2,78	0,00	0,00	1,19e-02
Квадратичная	2,95	-1,70	0,00	8,24e-03
Кубическая	2,64	6,22	-45,98	4,36e-03
Образец углепластика с 0,5% УНЧ после увлажнения				
Линейная	3,08	0,00	0,00	2,41e-03
Квадратичная	3,12	-0,58	0,00	1,41e-03
Кубическая	3,06	1,62	-17,50	6,19e-04
Образец углепластика с 3,0% УНЧ после увлажнения				
Линейная	2,76	0,00	0,00	1,52e-02
Квадратичная	2,75	0,16	0,00	1,40e-03
Кубическая	2,76	-0,22	3,04	1,38e-03

Анализ полученных коэффициентов аппроксимации свидетельствует о достаточно выраженной линейной компоненте, хотя определенную нелинейность поведения можно заметить на графике (рис. 8).

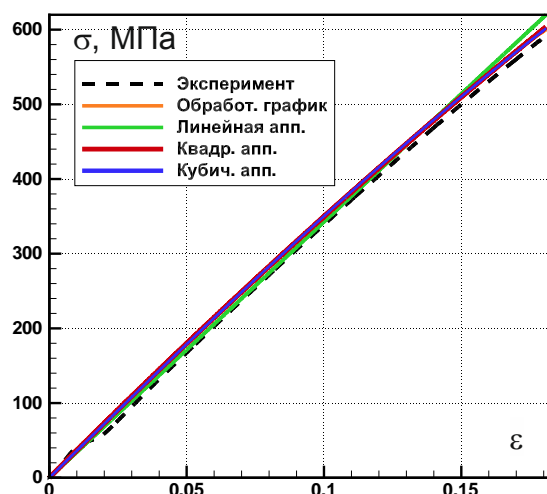


Рис. 8 – Данные по обработке и аппроксимации кривой деформирования образца углепластика без УНЧ без кондиционирования

Если предположить, что механические свойства рассматриваемого материала таковы, что диаграммы деформирования обладают высокой степенью гладкости, можно минимизировать объем экспериментальных данных, необходимых для построения достаточно точных аппроксимаций. Воспользуемся для этого приближениями без насыщения интерполяционными полиномами с узлами Чебышева

$$p_M(t) = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M (-1)^{m-1} \frac{\phi(t_m) \sqrt{1-t_m^2}}{t-t_m} \cos(M \arccos t). \quad (4)$$

Здесь $t_m = \cos((2m-1)\pi/2M)$ — узлы интерполяции, которые являются корнями полинома Чебышева степени M ; $\phi(t)$ — аппроксимируемая функция, отображенная с отрезка $[x_0, x_1]$ на отрезок $[-1, 1]$ линейным преобразованием

$$t = \frac{2}{x_1 - x_0} \left(x - \frac{x_0 + x_1}{2} \right), t \in [-1, 1], x \in [x_0, x_1]. \quad (5)$$

Приведенные полиномы позволяют на гладких функциях достичь оценки точности с асимптотикой наилучших приближений, то есть минимизировать число узлов интерполяции для достижения необходимой точности. Данный подход был апробирован на имеющихся данных и показал результаты близкие к полученным с помощью МНК.

Аппроксимация наборов данных

Рассмотрим вопрос о построении осредненной диаграммы деформирования на основе нескольких наборов экспериментальных данных. Можно выделить несколько подходов к получению таких диаграмм.

Первый подход заключается в аппроксимации каждой кривой и усреднении полученных характеристик. Такой подход регламентируется, в частности, ГОСТ 4651 и ГОСТ 9550 для определения модуля упругости и других традиционных механических характеристик пластмасс. В нашем случае этот подход может быть эффективен, когда коэффициенты в представлении аппроксимирующей функции входят линейно.

Второй подход заключается в поиске такой функции, чтобы погрешность аппроксимации для всего набора экспериментальных данных в целом была минимальной. Это достаточно трудоемкая процедура, поскольку приходится обрабатывать весь набор экспериментальных данных одновременно.

В рамках третьего подхода предлагается получить осредненную кривую деформирования, построенную на основании данных всего пучка кривых, и использовать описанные выше подходы для аппроксимации этой осредненной кривой.

В последнем случае целесообразно предварительно привести данные к единому набору узлов интервала деформаций, распределенному по этому интервалу равномерно или неравномерно по заданному закону. Каждый график перестраивается на общей сетке, шаг которой выбирается исходя из характерных значений приращения деформаций. Значение напряжений

рассчитывается как линейное приближение, построенное в окрестности каждой точки общей сетки. На следующем шаге строится новый набор данных — в каждой точке сетки ищется среднее значение от всех напряжений, полученных на предыдущем шаге. Построенный набор данных затем используется для аппроксимации.

Переход к единой равномерной сетке и работа с одним набором данных позволяют добиваться равнозначного учета всех областей деформирования, а не только тех из них, в которых в ходе проведения испытаний образуются сгущения значений деформаций.

Построение кривой деформирования $\sigma = \sigma(\varepsilon)$ на основании данных экспериментов на трехточечный изгиб

Одной из задач исследования было определение закона деформирования $\sigma = \sigma(\varepsilon)$ на основании данных экспериментов на трехточечный изгиб. На рис. 9 приведена предложенная схема решения обратной задачи по поиску закона деформирования.

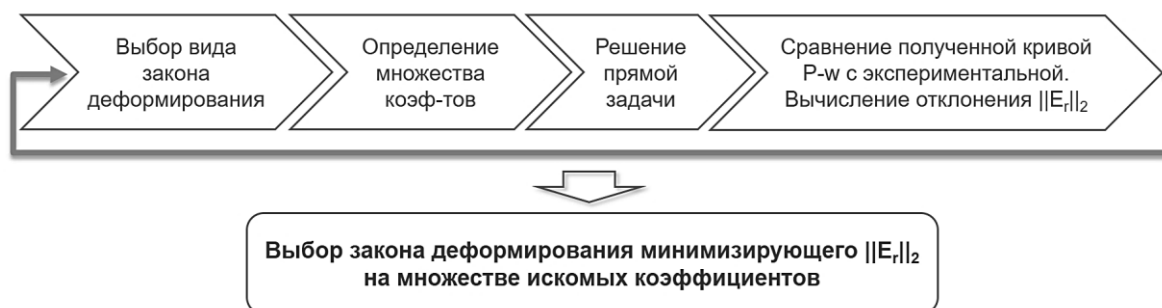


Рис. 9 – Схема решения обратной задачи поиска зависимости $\sigma = \sigma(\varepsilon)$

Рассматривалось 3 вида зависимости $\sigma = \sigma(\varepsilon)$: линейная $\sigma = a_1 \varepsilon$, квадратичная $\sigma = a_1 \varepsilon + a_2 \varepsilon^2$ и кубическая $\sigma = a_1 \varepsilon + a_2 \varepsilon^2 + a_3 \varepsilon^3$. Задавалась дискретная область изменения параметров a_i , в которой происходил поиск наилучших коэффициентов. Критерием качества коэффициентов служила мера близости решения задачи трехточечного изгиба при законе деформирования с заданными коэффициентами w_c и экспериментальной кривой w_{ex} :

$$\|E_r\|_2 = \frac{\sqrt{\int_0^{P_{\max}} (w_c - w_{ex})^2 dP}}{\sqrt{\int_0^{P_{\max}} w_{ex}^2 dP}}. \quad (6)$$

Постановка и методы решения прямой задачи

Испытание образцов на трехточечный изгиб — один из стандартных методов определения физико-механических характеристик материалов. На рис. 10 представлена схема физической модели трехточечного изгиба балки прямоугольного сечения $b \times 2h$ с пролетом l между опорами. Левый край балки шарнирно закреплен, а правый свободно оперт, при этом в центр балки прикладывается сосредоточенная нагрузка P . В рамках модели пренебрегаем формой опор, возникающие нагрузку P и реакции опор R_A и R_B полагаем сосредоточенными. Кроме того, будем пренебрегать и возможной неоднородностью деформаций в третьем направлении (перпендикулярном продольному направлению и направлению приложения нагрузки). В этом случае в верхней части балки возникают деформации сжатия в продольном направлении, а в нижней части — деформации растяжения. В представленную ниже модель заложена возможность учета поведение материала, который по-разному сопротивляется растяжению и сжатию. На данном этапе работ полагаем, что материал при сжатии и растяжении деформируется одинаково, то есть рассматриваем случай без учета разносопротивляемости материала.

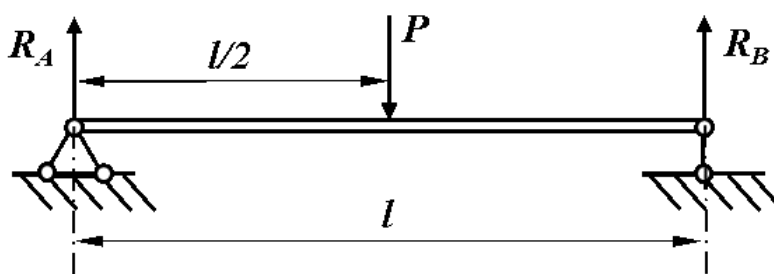


Рис. 10 – Схема модели трехточечного изгиба балки прямоугольного сечения

Вследствие очень малых скоростей деформирования состояние равновесия вполне удовлетворительно описывается классической теорией изгиба балки. В качестве отсчетной примем срединную поверхность балки.

Напряженно-деформированное состояние балки характеризуется следующими величинами, определенными на отсчетной поверхности: $Q(x)$ — перерезывающей силой, $M(x)$ — изгибающим моментом, $N(x)$ — продольным усилием, $u(x)$, $w(x)$ — продольным перемещением и прогибом.

Соответствующие уравнения равновесия имеют вид

$$\frac{dN}{dx} = 0, \frac{dQ}{dx} = 0, \frac{dM}{dx} = Q. \quad (7)$$

Реакции опор R_A и R_B определяются соотношением $R_A = R_B = P/2$. Изгибающие моменты в точках опоры равны нулю $M_A = M_B = 0$. Решение системы уравнений (7) можно записать в виде

$$\begin{aligned} N = 0, Q(x) &= \begin{cases} P/2 & \text{при } 0 \leq x \leq l/2, \\ -P/2 & \text{при } l/2 \leq x \leq l; \end{cases} \\ M(x) &= \begin{cases} Px/2 & \text{при } 0 \leq x \leq l/2, \\ -P(x-l)/2 & \text{при } l/2 \leq x \leq l. \end{cases} \end{aligned} \quad (8)$$

Распределение деформаций по толщине балки получим в рамках кинематических гипотез Кирхгофа — Лява, в соответствии с которыми

$$\varepsilon(x, z) = e(x) + zk(x), \quad (9)$$

$$e(x) = \frac{du}{dx}, \kappa(x) = -\frac{d^2w}{dx^2}, \quad (10)$$

где $\varepsilon(x, z)$ — деформации в балке; $e(x)$ — деформации срединной поверхности; $\kappa(x)$ — изменение кривизны срединной поверхности. Как было отмечено, в балке возникают деформации сжатия и растяжения, границу раздела которых обозначим z_1 . В области $-h \leq z \leq z_1$ сечения деформации будут отрицательными, а в области $z_1 \leq z \leq h$ — положительными. На границе этих состояний деформации ε равны нулю, поэтому сама граница определяется уравнением

$$z_1 = -\frac{e}{\kappa}, -h \leq z_1 \leq h. \quad (11)$$

Для рассматриваемого случая $z_1 = 0$.

Физические соотношения запишем в виде

$$\sigma^\pm(x, z) = f_i^\pm(\varepsilon), \quad (12)$$

где верхний индекс «+» отвечает соотношениям для области с положительными деформациями, «-» — с отрицательными; $f(\varepsilon)$ — выбранная для расчетов форма аппроксимации диаграммы деформирования (линейная, квадратичная, кубическая функции).

Продольное усилие N и изгибающий момент M в сечении стержня определяются равенствами

$$N = b \left(\int_{-h}^{z_1} \sigma^- dz + \int_{z_1}^h \sigma^+ dz \right), M = b \left(\int_{-h}^{z_1} \sigma^- z dz + \int_{z_1}^h \sigma^+ z dz \right). \quad (13)$$

Подставляя в (13) соотношения (9), (11), (12) и интегрируя по толщине, получим систему уравнений для определения κ, e :

при $0 \leq x \leq l/2$

$$\begin{cases} N(\kappa, e, x) = 0, \\ M(\kappa, e, x) = Px/2, \end{cases} \quad (14)$$

при $l/2 < x \leq l$

$$\begin{cases} N(\kappa, e, x) = 0, \\ M(\kappa, e, x) = P(x - l)/2. \end{cases} \quad (15)$$

Система уравнений (14), (15) в общем случае является нелинейной, но при кусочно-линейных физических соотношениях, учитывающих разнсопротивляемость в виде

$$\sigma^\pm(x, z) = E^\pm \varepsilon, \quad (16)$$

может быть решена аналитически. В нелинейном случае для решения уравнений (14), (15) использовался метод Ньютона, и тогда линеаризованная система

$$\begin{aligned} N(\varepsilon_0, \kappa_0) + \frac{\partial N(\varepsilon_0, \kappa_0)}{\partial \varepsilon} (\varepsilon - \varepsilon_0) + \frac{\partial N(\varepsilon_0, \kappa_0)}{\partial \kappa} (\kappa - \kappa_0) &= 0, \\ M(\varepsilon_0, \kappa_0) + \frac{\partial M(\varepsilon_0, \kappa_0)}{\partial \varepsilon} (\varepsilon - \varepsilon_0) + \frac{\partial M(\varepsilon_0, \kappa_0)}{\partial \kappa} (\kappa - \kappa_0) &= M(x) \end{aligned} \quad (17)$$

может быть разрешена относительно неизвестных величин

$$\kappa = F(\varepsilon_0, \kappa_0, M(x)), \varepsilon = G(\varepsilon_0, \kappa_0), \quad (18)$$

где ε_0 и κ_0 — начальные приближения, а $M(x)$ определяется из (8).

В качестве начального приближения при малых значениях нагрузки P использовались решения, полученные для линейных физических соотношений (16). Так как расчет производится с постепенным увеличением нагрузки P с относительно небольшим шагом приращения, в случае больших значений P в качестве начального приближения можно принять результат расчета с предыдущего шага.

Определив из системы уравнений (14), (15) изменение кривизны срединной поверхности

$$\kappa(x) = \begin{cases} \kappa_1(x) & \text{при } x \in [0, l/2), \\ \kappa_2(x) & \text{при } x \in [l/2, l], \end{cases}$$

можно составить дифференциальное уравнение для определения прогиба балки. Для этого функция прогиба представляется в виде

$$w(x) = \begin{cases} w_1(x) & \text{при } x \in [0, l/2), \\ w_2(x) & \text{при } x \in [l/2, l]. \end{cases}$$

Используя уравнения (10) и условия закрепления балки, запишем систему уравнений

$$\frac{d^2 w_1}{dx^2} = -\kappa_1(x), \frac{d^2 w_2}{dx^2} = -\kappa_2(x),$$

$$w_1(0) = w_2(l) = 0, w_1(l/2) = w_2(l/2), \frac{dw_1(l/2)}{dx} = \frac{dw_2(l/2)}{dx},$$

решение которой можно получить с помощью методов интегрирования краевых задач для систем обыкновенных дифференциальных уравнений. В настоящей работе для этого применен модифицированный метод коллокаций и наименьших невязок [26–28].

Апробация алгоритма на экспериментальных данных

Для образца углепластика без УНЧ в состоянии без кондиционирования наилучшим приближением было кубическое с коэффициентами $a_1 = 5,26 \cdot 10^4$ МПа, $a_2 = 7,50 \cdot 10^5$ МПа, $a_3 = -5,80 \cdot 10^7$ МПа. На рис. 10 приведено сравнение результатов, полученных при решении обратной задачи по поиску линейного ($a_1 = 5,56 \cdot 10^4$ МПа), квадратического ($a_1 = 5,20 \cdot 10^4$ МПа, $a_2 = -2,0 \cdot 10^4$ МПа) и кубического закона деформирования, и экспериментальных данных.

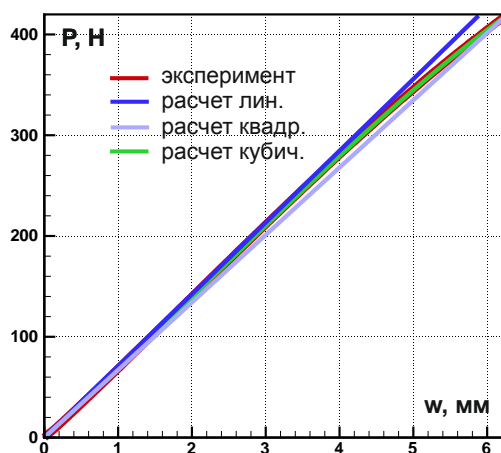


Рис. 10 – Сравнение результатов, полученных для линейного и кубического законов деформирования, и экспериментальных данных

Отклонение от экспериментальных данных для линейного закона составило $3,8 \cdot 10^{-2}$, для квадратичного — $2,9 \cdot 10^{-2}$, для кубического — $3,4 \cdot 10^{-3}$. Полученные погрешности говорят о том, что закон деформирования имеет нелинейный характер, который достаточно адекватно описывается с помощью кубического приближения.

На рис. 11 и 12 представлены выборочные результаты измерений механических показателей углепластиков, выполненные на основе разработанной методики.

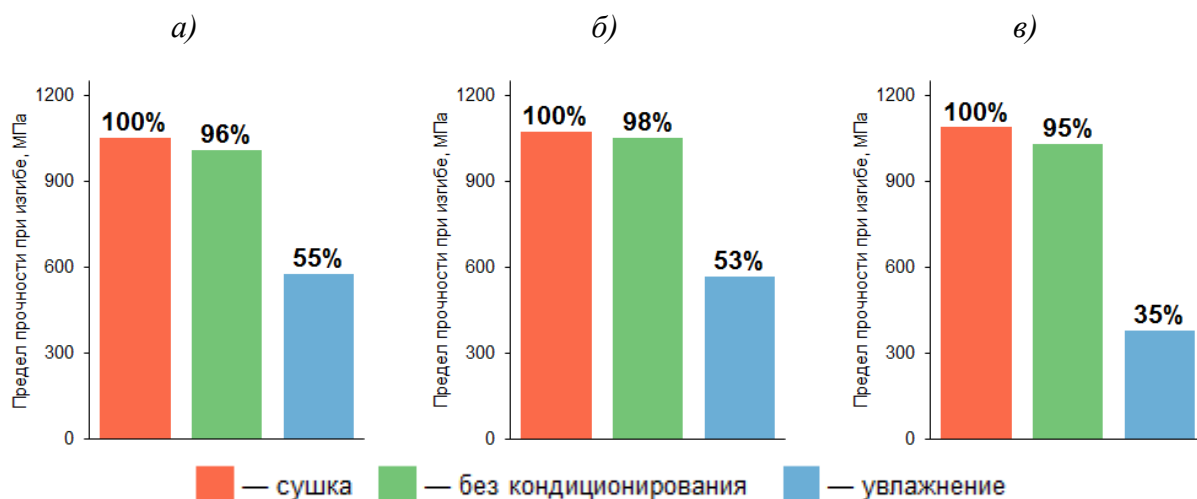


Рис. 11 – Значения пределов прочности при изгибе углепластика без УНЧ (а), с 0,5% УНЧ (б), с 3,0% УНЧ (в)

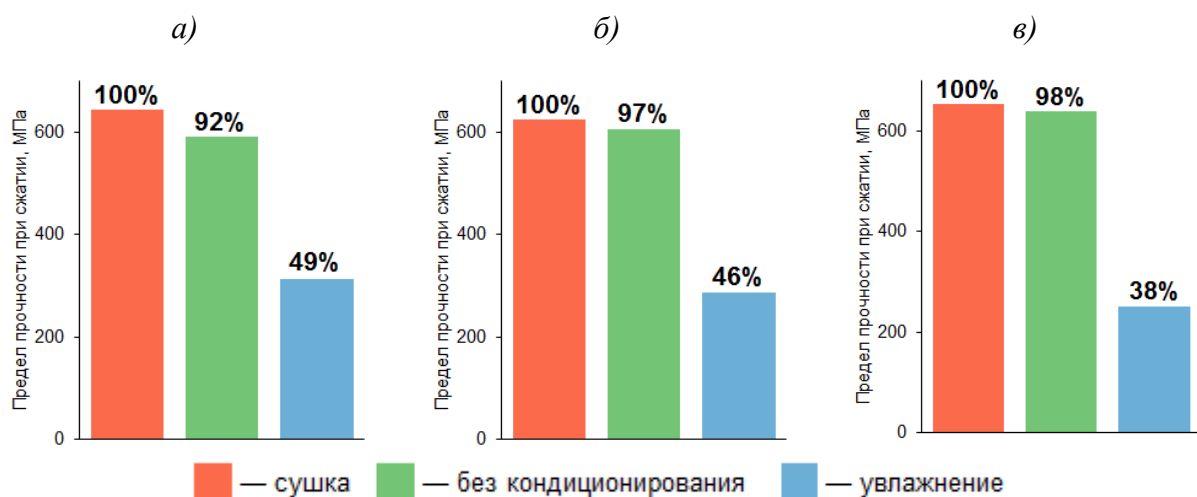


Рис. 12 — Значения пределов прочности при сжатии углепластика без УНЧ (а), с 0,5% УНЧ (б), с 3,0% УНЧ (в)

Полученные значения прочностных показателей исходных образцов углепластика будут являться основой для сравнения с аналогичными результатами на последующих этапах старения.

Заключение

Таким образом, в работе определены характеристики влагопереноса образцов углепластиков без УНЧ и содержанием 0,5% УНЧ, 3,0% УНЧ. Показано, что в углепластике с 3% УНЧ коэффициент диффузии на стадии увлажнения возрастает на 30%. Разработана методика численного и аналитического моделирования деформирования и разрушения на начальных стадиях климатического старения на основе алгоритмов решения

краевых задач для жестких систем нелинейных уравнений (метод коллокаций). Определено влияние содержания влаги на значения пределов прочности при сжатии и трехточечном изгибе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-18029.

Литература

1. 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.

2. Каблов Е.Н. Конструкционные композиционные материалы. М.: ФГУП ВИАМ, 2012. 58 с.

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

4. Каблов Е.Н., Гуняева А.Г., Комарова О.А., Раскутин А.Е. Многослойное электропроводящее покрытие на основе термостойкого связующего: пат. 2565184 USA. 2015.

5. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // Российские нанотехнологии. 2012. № 3–4. С. 20–46.

6. Алдошин С.М., Бадамшина Э.Р., Каблов Е.Н. Полимерные нанокompозиты — новое поколение полимерных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками // Тезисы докладов Международного форума по нанотехнологиям «Rusnanotech 2008». 2008. С. 385.

7. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи

химии. 2001. Т. 70, № 10. С. 934–973.

8. Gubin S.P., Popkov O.V., Yurkov G.Yu., Nikiforov V.N., Koksharov Yu.A., Eremenko N.K. Magnetic nanoparticles fixed on the surface of detonation nanodiamond microgranules // *Diam. Relat. Mater.* 2007. Vol. 16, No 11. P. 1924–1928.

9. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю.. Магнитные наночастицы: методы получения, строение, свойства // *Успехи химии.* 2005. Т. 74, № 6. С. 539–574.

10. Пономарев А.Н. Нанотехнология и наноструктурные материалы // *Индустрия.* 2002. № 1. С. 12.

11. Старцев В.О. Климатическая стойкость полимерных композиционных материалов и защитных покрытий в умеренно-теплом климате. Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, 2018. 308 с.

12. Старцев В.О., Ильичев А.В. Влияние энергии механического удара на сорбцию и диффузию влаги в полимерных композиционных материалах при варьировании размеров образцов // *Механика композитных материалов.* 2018. Т. 54, № 2. С. 219–232.

13. Startsev V.O., Lebedev M.P., Khrulev K.A., Molokov M.V., Frolov A.S., Nizina T.A. Effect of outdoor exposure on the moisture diffusion and mechanical properties of epoxy polymers // *Polym. Test.* 2018. Vol. 65. P. 281–296.

14. Старцев В.О., Гуляев И.Н., Павловский К.А., Улькин М.Ю. Влияние масштабного фактора на влагоперенос в углепластике // *Материаловедение.* 2017. № 8. С. 39–46.

15. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагонасыщение конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов // *Авиационные материалы и технологии.* 2017. № 2. С. 56–68.

16. Амелина Е.В., Голушко С.К., Ерасов В.С., Идимешев С.В., Немировский Ю.В., Семисалов Б.В., Юрченко А.В., Яковлев Н.О. О нелинейном деформировании углепластиков: эксперимент, модель, расчет // Вычислительные технологии. 2015. Т. 20, № 5. С. 27–52.

17. ГОСТ 25.602-80 Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания на сжатие при нормальной, повышенной и пониженной температурах.

18. Абрамов А.В., Березовская М.Е., Войкина О.В., Черенева А.С. Обработка экспериментальных данных по определению механических свойств конструкционных материалов // Научный электронный журнал «Новости материаловедения. Наука и техника». 2014. № 1.

19. ГОСТ 25.604-82 Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания на изгиб при нормальной, повышенной и пониженной температурах.

20. Вареник К.А. Аппроксимация диаграммы деформирования древесины // Вестник Новгородского гос. ун-та. 2013. № 75(1). С. 60–64.

21. Лоусон Ч., Хенсон Р. Численное решение задач метода наименьших квадратов. М.: Наука, 1986. 232 с.

22. Семисалов Б.В., Голушко С.К., Амелина Е.В. Разработка методов приближения диаграмм деформирования полимеров и композитов и математических моделей на основе таких приближений // Климат-2018: Вопросы прогнозирования коррозии, старения и биоповреждения материалов. 3 Всероссийская научно-техническая конференция. 2018. С. 313–330.

23. Бабенко К.И. Основы численного анализа. Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2002. 847 с.

24. Голушко С.К., Идимешев С.В., Семисалов Б.В. Методы решения

краевых задач механики композитных пластин и оболочек: учебное пособие. Новосибирск: КТИ ВТ СО РАН, 2014. С. 131.

25. Горнов А.Ю. Вычислительные технологии решения задач оптимального управления. Новосибирск: Наука, 2009. 279 с.

26. Голушко С.К., Идимешев С.В., Шапеев В.П. Разработка и применение метода коллокаций и наименьших невязок к задачам механики анизотропных слоистых пластин // Вычислительные технологии. 2014. Т. 19, № 5. С. 24–36.

27. Беляев В.А., Шапеев В.П. Решение задачи Дирихле для уравнения Пуассона методом коллокации и наименьших квадратов в области с дискретно заданной границей // Вычислительные технологии. 2018. Т. 23, № 3. С. 15–30.

28. Shapeev Vasily, Golushko Sergey, Bryndin Luka, Belyaev Vasily. The least squares collocation method for the biharmonic equation in irregular and multiply-connected domains // J. Phys. Conf. Ser. 2019. Vol. 1268, No 012076. P. 012076-1–012076-7.

УДК 539.422.5:691.175.3

Фрактографические особенности межслоевого разрушения эпоксиполисульфонового углепластика

Гуляев А.И.¹, к.т.н.; Яковлев Н.О.¹, к.т.н.; Орешко Е.И.¹, к.т.н.

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

Аннотация:

Определена межслоевая трещиностойкость по модам I и II, а также по смешанной моде I+II однонаправленного эпоксиполисульфонового углепластика. Проведен фрактографический анализ и описаны микромеханизмы деформирования и разрушения углепластика.

Ключевые слова:

полимерный композит, трещиностойкость, смешанная мода I/II, фазовая морфология, фрактография.

Введение

Со времени внедрения углепластиков для применения в высоконагруженных элементах конструкций их рассматривали как универсальную замену конструкционным металлическим сплавам (концепция «черного металла»). Первое поколение углепластиков характеризовалось хрупкими полимерными матрицами и, ввиду ещё только формировавшегося понимания взаимосвязи «состав-технология-структура-свойства», обладало различными дефектами и несовершенствами строения. Однако коренная причина заключалась в неверном подходе к использованию уникальных свойств полимерных композиционных материалов (ПКМ) и попытках получить из анизотропного материала квазиизотропный. В настоящее время многие проблемные вопросы ПКМ успешно решаются благодаря разработанным научно обоснованным подходам к созданию ПКМ с регламентированными структурой и свойствами [1, 2]. Структурные составляющие волокнистых ПКМ существенно различаются по упруго-прочностным и деформационным свойствам, теплофизическим характеристикам, стойкости к различным воздействиям. В большинстве волокнистых композитов основная функция матрицы – равномерно распределять нагрузку между армирующими волокнами, однако в эксплуатации конструкции из ПКМ подвергаются механическим воздействиям, при которых важным условием сохранения их работоспособности является способность матрицы сопротивляться иницированию и распространению трещин.

Исследованию упруго-прочностных и деформационных свойств ПКМ, а также вопросам накопления повреждений и разрушению композитов уделяют особенно большое внимание [3, 4]. Сложность данных вопросов обусловлена разнообразием структур армирования ПКМ, что обуславливает различные типы разрушения волокнистых композитов. Даже в случае однонаправленных ПКМ резко выраженная ортогонально-анизотропная

(ортотропная) и слоисто-гетерогенная структура затрудняет обобщенный анализ нагружения и сопротивления росту произвольно расположенных трещин [3]. Межслоевая трещиностойкость слоистых ПКМ характеризуется наименьшими значениями по сравнению с другими видами трещиностойкости. В связи с этим именно межслоевые трещины считаются наиболее опасными, а показатели межслоевой трещиностойкости – наиболее критичными для работоспособности материала (особенно в поврежденном состоянии). Также следует отметить, что при нагружении материала в направлении армирования (например, на сжатие) его разрушение может произойти ввиду распространения межслоевых трещин.

Наряду с расположением макроплоскости трещины относительно осей ориентации волокон и плоскостей слоев определяющим для анализа накопления повреждений и разрушения ПКМ является особенности перемещения берегов трещины. Принято выделять три основных типа полей напряжений в вершине трещины: I – нормальный отрыв, II – поперечный сдвиг и III – продольный сдвиг, каждому из которых соответствует определенный вид смещений берегов трещины [3]. Важным аспектом распространение трещины является то, что при нагружении материала с трещиной одного типа распространение трещины после достижения критических условий может происходить по другому типу [3, 5]. Во многих случаях произвольные поля напряжений и смещений в окрестности вершины трещины могут быть представлены в виде суммы полей напряжений и смещений типов I, II и III - такие трещины называют трещинами смешанного типа [3]. Для полимерных композитов на основе хрупких матриц показатели трещиностойкости по моде I значительно ниже таковых по моде II [5], поэтому для таких композитов наиболее критичными считают показатели трещиностойкости в условиях отрыва и полагают, что для любого типа раскрытие трещины вклад отрыва будет определяющим (за исключением случаев существенного вклада сдвиговой составляющей). Современные

критерии разрушения учитывают тот факт, что на практике трещины могут распространяться по смешенной моде без существенного преобладания какой-либо моды. В связи с этим большое внимание в настоящее время уделяется определению трещиностойкости по смешенной моде [5, 6].

Ввиду особого значения показателей межслоевой вязкости разрушения для безопасной эксплуатации конструкций из ПКМ научно-исследовательские работы направлены на разработку способов повышения межслоевой трещиностойкости. Задачу повышения межслоевой трещиностойкости ортотропно-армированных ПКМ решают преимущественно следующими способами:

- физическое, химическое и физико-химическое модифицирование связующего с целью повышения диссипативных свойств полимерной матрицы композита [7];

- оптимизация структуры армирования композита, прошивка пакета армирующего наполнителя в трансслоевом направлении [8];

- введение модификатора (в виде пленки, нетканого материала, порошка) между слоями заготовки ПКМ [9].

Одним из наиболее эффективных способов повышения трещиностойкости полимерных матриц является модифицирование синтетических смол термопластами в виде растворимых, ограничено растворимых или нерастворимых добавок [10]. Для эффективной реализации данного способа повышения диссипативных свойств ПКМ необходимо выполнение следующих условий [11, 12]:

- выделение термопластичного модификатора в отдельную фазу с определенными параметрами (тип фазовой морфологии, объемная доля, размер и распределение по размерам частиц дисперсной фазы и др.);

- высокая адгезия между фазой реактопласта и фазой термопласта.

Распространение трещин в ПКМ является структурно-зависимым на разных уровнях организации структуры композита (на уровне структуры

армирования, на уровне строения матрицы). Теоретические и экспериментальные методы исследования накопления повреждений и разрушения ПКМ включают два основных подхода – феноменологический (макромеханический) и структурный (микромеханический) [3]. Макромеханический подход применяют при разработке методик экспериментальной оценки трещиностойкости материалов [5, 13]. Микромеханика разрушения основана на изучении влияния структуры полимерного материала на процессы распространения и торможения трещин [5, 14]. Основные знания о процессах разрушения предоставляет фрактография: анализ поверхностей изломов в сочетании с информацией о структуре материала. Фрактографический анализ может предоставить ценную информацию при решении следующих задач:

- анализ качества материала и соответствие технологии: проявление на поверхностях изломов признаков дефектов в материале и отклонений от технологических режимов;

- анализ разрушения стандартных и конструктивно-подобных образцов: установления соответствия условий механических испытаний прохождению определенных механизмов разрушения;

- микромеханика накопления повреждений и разрушения: фрактография позволяет установить механизмы разрушения и разработать физически обоснованные критерии разрушения;

- экспертиза эксплуатационных разрушений.

Основные особенности фрактографического анализа композиционных материалов, армированных непрерывными волокнами состоят в следующем:

- разнообразие видов разрушения: в направлении армирования, трансслоевое, межслоевое и различные их комбинации в сочетании с разными модами разрушения;

– вторичные разрушения: энергия поглощается преимущественно не за счет пластической деформации, а посредством формирования вторичных трещин.

Вследствие данных особенностей характерным является существенно неоднородный излом и обычно трудно установить последовательность стадий разрушения. Поэтому актуальной задачей является выявление фрактографических признаков прохождения определенных микромеханических процессов в регламентированных условиях нагружения с целью применения характерных элементов микрорельефа изломов в качестве диагностических признаков эксплуатационных разрушений конструкций из ПКМ.

Цель данной работы – систематизировать информативные элементы микрорельефа, формирующегося при межслоевом разрушении углепластиков с синепрерывной фазовой морфологией полимерной матрицы, и поставить в соответствие изменению условий нагружения и состояния материала изменение морфологии элементов микрорельефа.

Для достижения цели работы решены следующие задачи:

– экспериментально определить характеристики межслоевой трещиностойкости в условия нормального отрыва, поперечного сдвига и смешанного типа нагружения углепластика в исходном состоянии и после тепловлажностного воздействия;

– провести фрактографический анализ испытанных образцов с соотнесением морфологии изломов с условиями и направлением распространения межслоевой трещины;

– систематизировать элементы микрорельефа с учетом информации о структуре углепластика;

– описать микромеханические процессы формирования микрорельефа изломов.

При проведенном в работе фрактографическом анализе учтены результаты исследований авторов по влиянию химического строения и фазовой морфологии матрицы, структуры армирования, а также температуры и климатических факторов на особенности разрушения ПКМ в условиях расслоения по модам I и II, обобщенные в работе [14].

Материалы и методы исследования

Объектом исследования в данной работе являлся однонаправленный углепластик на основе высокопрочных волокон и эпоксидного связующего, модифицированного полисульфоном.

Межслоевую вязкость разрушения углепластика в условиях нормального отрыва (мода I) определяли по методу DCB (Double cantilever beam) согласно ГОСТ Р 56815-2015 на образцах в виде двухконсольной балки прямоугольного сечения. Межслоевую вязкость разрушения углепластика в условиях поперечного сдвига (мода II) определяли по методу ENF (End notched flexure) согласно ГОСТ 33685-2015 на образцах в виде балки прямоугольного сечения с торцевым расслоением. Межслоевую вязкость разрушения углепластика в условиях смешенной моды I+II определяли методом MMB (mixed mode bending) согласно ASTM D 6671/D 6671M. Испытания проводили на универсальных электродинамических испытательных машинах Instron ElectroPuls E10000 и Zwick/Roell Z050.

Фрактографические исследования проводили с применением метода растровой электронной микроскопии. На исследуемую поверхность изломов углепластика наносили токопроводящий слой (слой платины толщиной 10–15 нм) на установке для ионного напыления JFC-1600. Исследование проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV при ускоряющем напряжении 15 кВ. Были получены изображения поверхностей разрушения углепластиков в режиме вторичных электронов при увеличениях от $\times 100$ до $\times 10000$.

Результаты и их обсуждение

В таблице 1 приведены экспериментально определенные характеристики межслоевой трещиностойкости в условиях нормального отрыва, поперечного сдвига и смешанного типа нагружения углепластика в исходном состоянии и после тепловлажностного воздействия.

Таблица 1

Характеристики межслоевой трещиностойкости

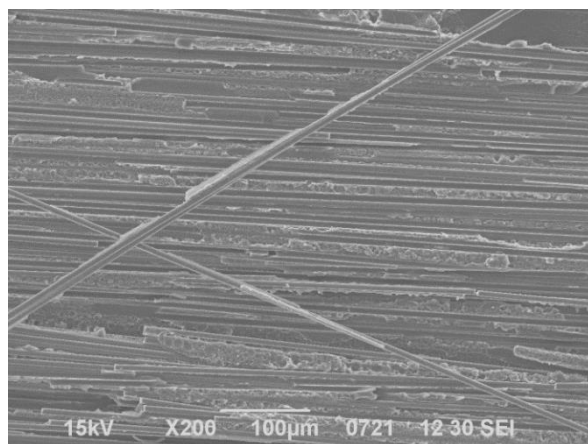
Наименование характеристики	Состояние углепластика			
	Исходное	После тепловлажностного воздействия в течение		
		30 суток	60 суток	90 суток
Вязкость разрушения по моде I G_{IC} , кДж/м ²	<u>0,49</u> 0,45÷0,53	<u>0,49</u> 0,41÷0,57	<u>0,58</u> 0,51÷0,70	<u>0,47</u> 0,58÷0,39
Вязкость разрушения по моде II G_{IIC} , кДж/м ²	<u>0,86</u> 0,75÷0,94	<u>0,78</u> 0,67÷0,87	<u>0,70</u> 0,84÷0,62	<u>0,75</u> 0,68÷0,83
Вязкость разрушения по смешанной моде I (40%) + II (60%), кДж/м ²	<u>0,40</u> 0,30÷0,48	<u>0,39</u> 0,31÷0,51	<u>0,55</u> 0,46÷0,64	<u>0,55</u> 0,39÷0,7
Вязкость разрушения по смешанной моде I (70%) + II (30%), кДж/м ²	<u>0,48</u> 0,45÷0,49	–	–	–

Отношение удельных работ расслоения по модам I и II (G_{IIC}/G_{IC}) составляет 1,76, что характерно для однонаправленных ПКМ с терморреактивными матрицами ($G_{IIC} \approx 2G_{IC}$). Показатели трещиностойкости по смешанной моде на уровне или даже уступают таковым по моде I, что не может быть объяснено в рамках макромеханического подхода. Изменение значений трещиностойкости по моде I при увеличении длительности тепловлажностного воздействия характеризуется наличием максимума при экспозиции в течение 60 суток, при этом значение G_{IC} углепластика после экспозиции превосходит G_{IC} исходных образцов. Изменение показателей

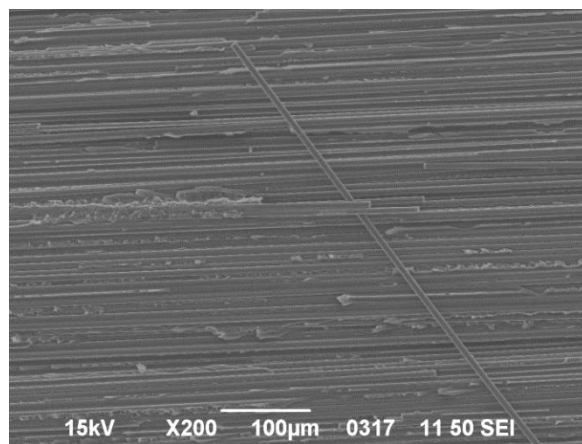
трещиностойкости по моде II при увеличении длительности тепловлажностного воздействия характеризуется наличием минимума при экспозиции в течение 60 суток, при этом независимо от длительности воздействия значение G_{IC} образцов ниже исходного. Значения трещиностойкости по смешенной моде при 40%-ом вкладе отрыва после тепловлажностного воздействия увеличиваются. Наблюдаемые закономерности могут быть объяснены с привлечением данных фрактографического анализа, которые позволяют проанализировать вероятные микромеханизмы деформирования и разрушения материала.

На рисунке 1 приведены изображения общего вида изломов, полученных при различных модах раскрытия трещин. Поверхности разрушения при значительной доле нормального отрыва (мода I и I+II 70%/30%) характеризуются сравнительно гладким микрорельефом полимерной матрицы в межволоконном пространстве. Поверхности разрушения при значительной доле поперечного сдвига (мода II и I+II 40/60) характеризуются шероховатым рельефом межволоконного пространства. На поверхностях разрушения по моде I и по смешенной моде при 70%-ом вкладе нормального отрыва характерными элементами излома являются отслоившиеся волокна, лежащие в произвольных направлениях относительно направления армирования. Наличие данного фрактографического признака свидетельствует о прохождении микромеханического процесса скрепления берегов трещины волокнами с их последующим разрывом. Данный микромеханизм реализуется при условии, что прочность волокна на срез выше адгезионной прочности «волокно-матрица» и волокно способно изгибаться без разрушения. В литературе описано некоторое повышение G_{IC} после тепловлажностного воздействия, что связывали с пластификацией матрицы и некоторым ослаблением границы раздела «волокно-матрица» [14, 15]. Однако при существенном ослаблении адгезионной прочности выявлено падение G_{IC} . Интенсификация процесса скрепления берегов трещины

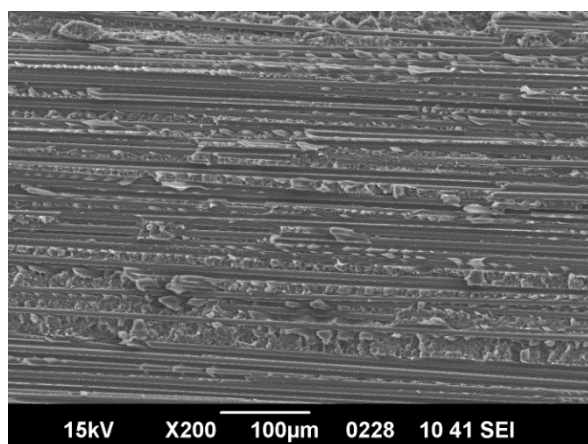
частично отслоившимися волокнами может объяснить некоторое повышение значений трещиностойкости по смешенной моде при 40%-ом вкладе нормального отрыва.



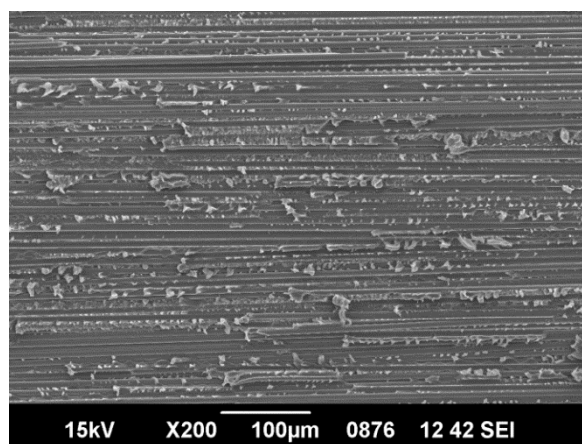
Мода I



Мода I+II (70%/30%)



Мода I+II (40%/60%)



Мода II

Рис. 1 – Изменение общего вида изломов при изменении условий нагружения

На рисунке 2 приведены изображения характерных элементов микрорельефа изломов и их изменение при переходе от раскрытия трещины нормальным отрывом к поперечному сдвигу. Плато отрыва в межволоконном пространстве переходят в зоны с ручьистым рельефом при 70%-ом вкладе отрыва, затем в гребни с фрагментированной подошвой при 40%-ом вкладе отрыва, и, наконец, становятся гребнями чистого сдвига. В зоне непрерывной фазы термопласта с повышением вклада сдвига в условия раскрытия

трещины проявляется все больший эффект наволакивания пластичной фазы полисульфона на сравнительно жесткие эпоксидные домены.

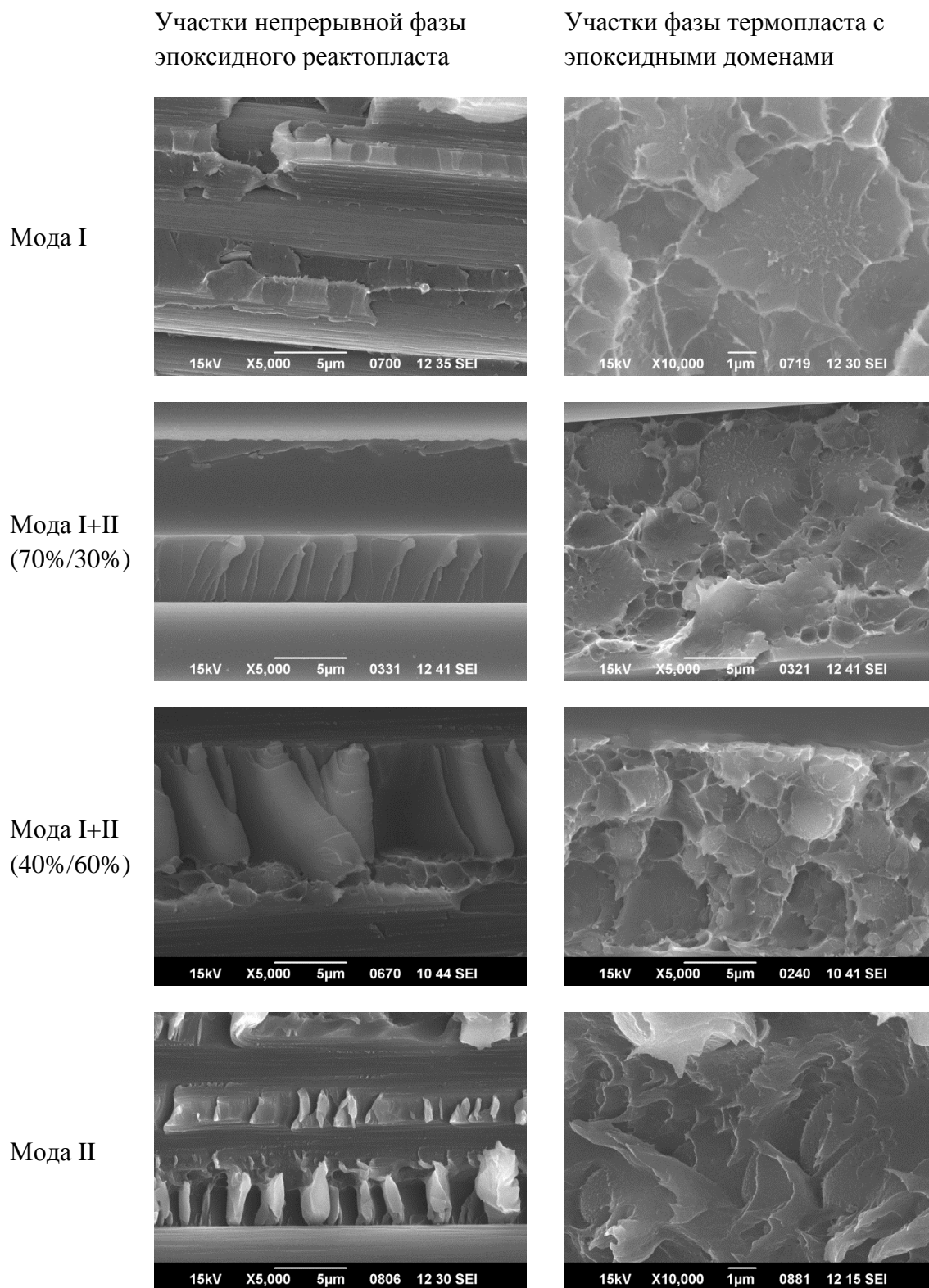


Рис. 2 – Изменение морфологии характерного микрорельефа изломов при изменении условий нагружения

На сжатой стороне излома направление наволакивания совпадает с направлением роста трещины, на растянутой - направление наволакивания противоположно направлению роста трещины. Исходя из данных фрактографического анализа и условий нагружения на рисунке 3 предложена схема и последовательность стадий формирования выявленных элементов микрорельефа.

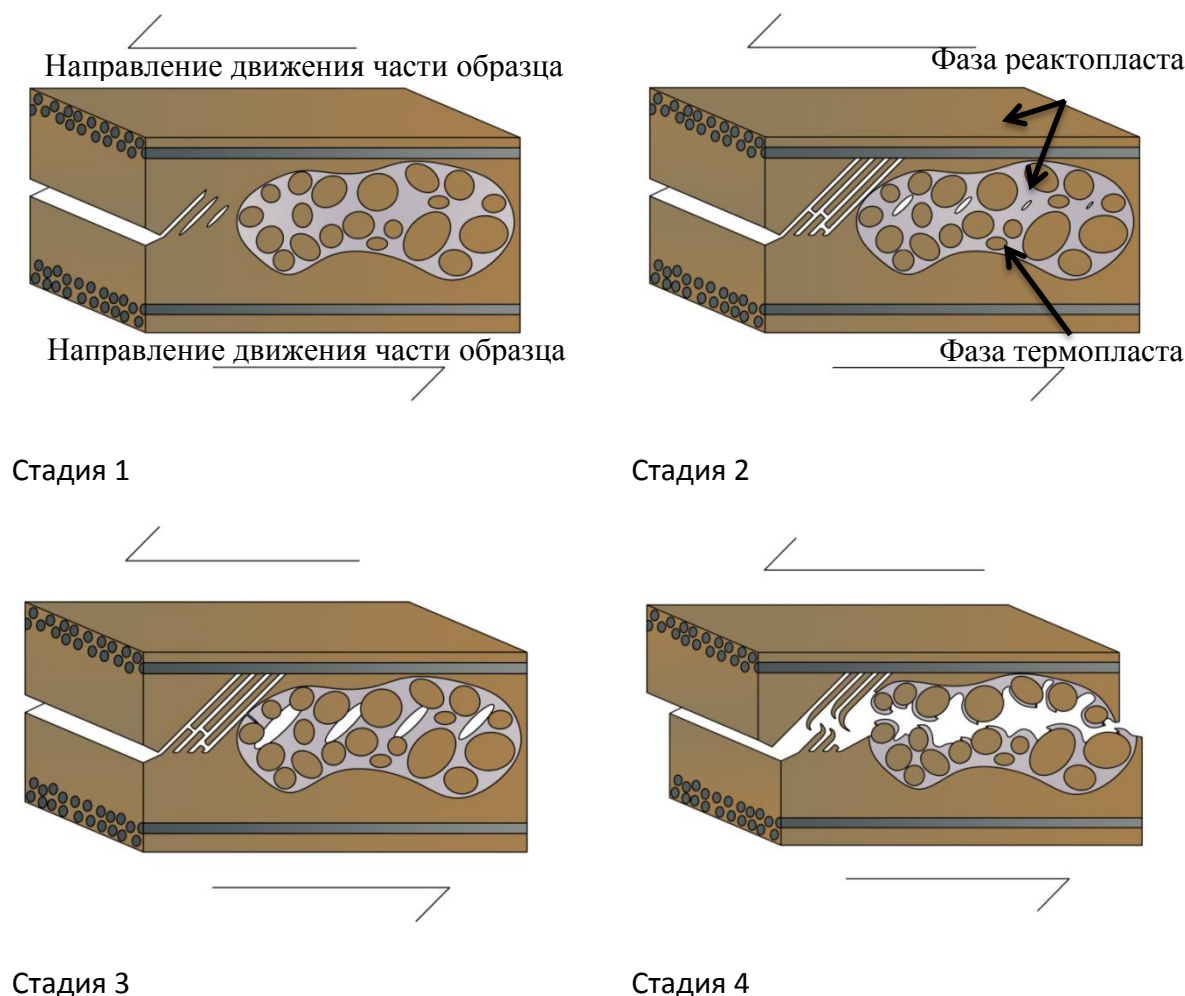


Рис. 3 – Формирование микрорельефа сдвига в углепластике с сонепрерывной морфологией полимерной матрицы

На первой стадии в фазе реактопласта в поле напряжений сдвига формируются микрополости, которые начинают расти в условиях растягивающих напряжений, действующих под углом 45 градусов к макрореконструкции трещины. На второй стадии в терморективной составляющей формируются характерные гребни сдвига, а в

термопластичной фазе начинают формироваться микрополости, рост которых продолжается на третьей стадии до момента достижения поверхностей эпоксидных доменов. На последней стадии формируются поверхности разрушения с характерным микрорельефом наволакивания ввиду перемещения берегов трещины в противоположных направлениях.

В работе определены характеристики межслоевой трещиностойкости эпоксиполисульфонового углепластика и показана их зависимость от условий нагружения. Представлено изменение микрорельефа излома при изменении условий раскрытия трещины. Полученные фрактографические данные могут применяться как диагностические признаки условий разрушения при разработке методик испытания материалов и экспертизе эксплуатационных разрушений. Предложена схема формирования микрорельефа сдвига в углепластике с полимерной матрицей с сoneпрерывной фазовой морфологией.

Литература

1. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов //Авиационные материалы и технологии, 2017. №S. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
2. Куперман А.М., Горбаткина Ю.А., Турусов Р.А. Высокопрочные армированные пластики //Химическая физика, 2012. № 8. С. 50–59.
3. Бабаевский П.Г., Кулик С.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций. М.: Химия. 1991. 336 с.
4. Ерасов В.С., Яковлев Н.О., Нужный Г.А. Квалификационные испытания материала – основа его безопасного и эффективного применения в конструкции //Авиационные материалы и технологии, 2012. №S. С. 440–447.
5. Greenhalgh E.S. Characterisation of mixed-mode delamination growth in carbon-fibre composites. Imperial College PhD Thesis. 1998. 306 pp.

6. Charalambous G., Allegri G., Hallett S.R. Temperature effects on mixed mode I/II delamination under quasi-static and fatigue loading of a carbon/epoxy composite //Composites: Part A, 2015. Vol. 77. P. 75–86.

7. Панина Н.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Гребенева Т.А., Гуревич Я.М. Основные способы модификации эпоксидных полимерных материалов в России //Все материалы. Энциклопедический справочник, 2014. № 9. С. 10–17.

8. Mouritz A.P., Chang P., Cox B.N. Flexural properties of z-pinned laminates. Composites Part A (Applied Science and Manufacturing), 2007. Vol. 38. P. 244–251.

9. Lin S., Cai Q., Ji J., Sui G., Yu Y., Yang X., Ma Q., Wei Y., Deng X. Electrospun nanofiber reinforced and toughened composites through in situ nano-interface formation //Composite Science and Technology, 2008. Vol. 68. P. 3322–3329.

10. Лобанов М.В., Гуляев А.И., Бабин А.Н. Повышение ударо- и трещиностойкости эпоксидных реактопластов и композитов на их основе с помощью добавок термопластов как модификаторов //Высокомолекулярные соединения. Серия Б, 2016. Т. 58. № 1. С. 3–15.

11. Mimura K., Ito H., Fujioka H. Improvement of thermal and mechanical properties by control of morphologies in PES-modified epoxy resins //Polymer, 2000. Vol. 41. P. 4451–4459.

12. Pearson R.A., Yee A.F. Toughening mechanisms in thermoplastic-modified epoxies: 1. Modification using poly(phenylene oxide) //Polymer, 1993. Vol. 34. №17. P. 3658–3670.

13. Яковлев Н.О., Гуляев А.И., Лашов О.А. Трещиностойкость слоистых полимерных композиционных материалов (обзор) //Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн, 2016. №4. ст.12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 07.10.19).

14. Гуляев А.И., Яковлев Н.О., Крылов В.Д., Лашов О.А. Применение фрактографического анализа при исследовании межслоевого разрушения ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2017. №3. С. 65–74. DOI: 10.18577/9140-2071-2017-0-3-65-73.

15. Greenhalgh E.S. Failure analysis and fractography of polymer composites. Cambridge: Woodhead Publishing Limited. 2009. 528 с.

УДК 678.8

Полиэфирэфиркетон.

Свойства, применение, производство

Гуреньков В.М.¹; Горшков В.О.¹; Чеботарев В.П.¹, к.х.н.;

Прудскова Т.Н.¹, к.х.н.; Андреева Т.И.¹, д.т.н.

vmgurenkov@instplast.ru; vogorshkov@instplast.ru;
tnprudskova@instplast.ru; tiandreeva@instplast.ru; dir@instplast.ru

¹Акционерное общество «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова»,
Москва

Аннотация:

В докладе обсуждается место полиэфирэфиркетона в ряду высокотемпературных конструкционных термопластов и современное состояние российского производства полиэфирэфиркетона. Приведены результаты исследования свойств полиэфирэфиркетона отечественного (Институт пластмасс) и зарубежного (Vitrex) производства.

Ключевые слова:

полимерные композиционные материалы, полиэфирэфиркетон, импортозамещение.

Введение

В отечественном авиа- и ракетостроении широко применялись и применяются полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе терморезистивных связующих – например, эпоксидные углепластики, стеклопластики и органические пластики. Однако данные материалы имеют ряд технологических и эксплуатационных недостатков: трудоемкость изготовления (длительность процесса отверждения), высокая стоимость и продолжительное время изготовления деталей (многооперационность процесса переработки, плохая перерабатываемость), экологическая опасность производства (применение растворителей при изготовлении препрегов, сложность утилизации брака и отходов переработки), ограничения при формовании деталей сложной конфигурации [1–3]. В мировой практике наряду с терморезистивными ПКМ все более широко используются ПКМ на основе термопластичных полимерных матриц (ТПКМ), что в ряде случаев позволяет добиться существенного улучшения прочностных и технологических характеристик, уменьшения массы детали и упростить процесс ее изготовления.

Такие термопласты, обладающие высокими деформационно-прочностными и теплофизическими свойствами, нашли широкое применение и как самостоятельные ненаполненные материалы, из которых изготавливают кабельную изоляцию, трубки, профили, пленки, покрытия, детали приборов и насосов и прочие изделия.

Таким образом, остаются актуальными исследования, направленные на разработку отечественных марок термостойких конструкционных термопластов, способных конкурировать с импортными аналогами по своим физико-механическим и теплофизическим характеристикам, себестоимости и стабильности свойств.

Материалы и методы

В работе были исследованы образцы ПЭЭК:

- гранулированный марки Victrex 150G;
- порошкообразный (ТУ20.16.40-565-00209349–2018);
- гранулированный (ТУ20.16.40-564-00209349–2018).

Исследовали характеристики:

– *термостойкость* – методом термогравиметрического анализа по ГОСТ Р 56721–2015 на приборе Perkin Elmer 6000 STA при скоростях нагрева и продувки соответственно 5°С/мин и 20 мл/мин в атмосфере воздуха (материал тигля – корунд);

– *температуры стеклования, кристаллизации и плавления* – по ГОСТ Р 55134–2012 на приборе Perkin Elmer DSC 8500 при скоростях нагрева и охлаждения соответственно 20 и 5°С/мин, газ продувки – азот, скорость продувки 20 мл/мин, масса образца – от 3 до 5 мг (материал тигля – алюминий, вид образца – гранулы); температуру и тепловой эффект плавления определяли при втором нагреве;

– *коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР)* – методом термомеханического анализа по ГОСТ 32618.2–2014 на приборе ТМА Q400 ЕМ «ТА Instruments» при скорости нагрева 3°С/мин и нагрузке 0,05 Н (образец изготовлен методом литья под давлением); расчет КЛТР проводили в интервале температур от 30 до 350°С параллельно и перпендикулярно направлению литья;

– *динамическую вязкость* – на капиллярном реометре Rosand RH10 (капилляр размером 1,0×16,0 мм) с программным обеспечением Flowmaster; датчик RH 412-10M-6/18-10000 psig (70 МПа); образец – гранулированный ПЭЭК, температура расплава полимера 400°С, скорость сдвига – от 20 до 10000 с⁻¹;

– *показатель текучести расплава (ПТР)* – по ГОСТ 11645–73 на экструзионном пластометре CEAST MF10 при нагрузке 5 кгс (50 Н), температуре 380°С и продолжительности выдержки под нагрузкой 10 мин;

– *средний размер частиц* порошка полимера – в соответствии с инструкцией на лазерный анализатор размера частиц «Analysette 22 compact» методом светорассеяния.

– *категорию стойкости к горению* – по ГОСТ 28157–1989, метод Б, на образцах толщиной 4 мм.

Для определения физико-механических показателей образцы для испытаний изготавливали методом литья под давлением на термопластавтомате марки MILACRON E-075 по технологическому режиму, представленному в таблице 1. Гранулированный полимер предварительно выдерживали в вакуумном сушильном шкафу при температуре $160 \pm 10^\circ\text{C}$ и остаточном давлении 0,07–0,09 МПа в течение $6,0 \pm 0,5$ ч до остаточной влажности не более 0,02%.

Таблица 1

Технологический режим литья под давлением стандартных образцов из ПЭЭК

Температура расплава, °С	Температура формы, °С	Давление впрыска, МПа	Продолжительность выдержки под давлением, с	Продолжительность охлаждения без давления, с
365–380	200–220	80–120	20	60

Результаты и обсуждение

Из ряда термопластичных полимеров в разных областях промышленности широко применяются композиционные материалы на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ), полиамидов: ПА-610, ПА-66, ПА-6, поликарбоната (ПК), полифениленсульфида (ПФС), полисульфона (ПСФ) и полиэфирэфиркетона (ПЭЭК). Некоторые свойства этих полимеров приведены в таблице 2.

Свойства полимеров, применяемых в ПКМ в качестве связующих

Свойство	ПТФЭ	ПА-6	ПА-610	ПА-66	ПК	ПФС	ПСФ	ПЭЭК
Плотность, г/см ³	1,7-2,2	1,14	1,1	1,14	1,2	1,3-1,4	1,25	1,3
Температура расплава при переработке литьем под давлением, °С	280-300	240-260	220-260	240-280	250-290	300-340	320-390	360-400
Температура изгиба под нагрузкой 1,8 МПа, °С	-	45-70	65-70	75-110	104-109	104-120	155-165	160-315
Верхний предел рабочей температуры, °С	250-260	80-105	80-120	80-120	115-135	220-240	150-175	230-290
Предел прочности при растяжении, МПа	14-35	50-65	50-60	83-92	60-65	60-90	70	80-110
Относительное удлинение при растяжении, %	250-500	150-300	100-200	40-150	80-120	2-40	10-25	15-100

Как видно из таблицы 2, из приведенного ряда конструкционных полимеров лучшей деформационной термостойкостью и наиболее высоким значением температуры длительной эксплуатации обладает ПЭЭК. Этот полукристаллический полимер, относящийся к классу полиариленэфиркетонов, обладает выдающимися механическими, теплофизическими, химическими, электромеханическими и другими эксплуатационными характеристиками [4, 5]. Благодаря своим свойствам этот полимер нашел широкое применение в составе ТПКМ при изготовлении таких деталей, как элементы крыла и фюзеляжа, рули, элероны, киль, шпангоуты, сотовые наполнители, обтекатели, створки люков, элементы и агрегаты мотогондолы двигателя: сектор спрямляющего аппарата, створки реверсивного устройства, стекатели, лемнискаты реверсивного устройства, корпус воздухозаборника, створки мотогондолы, корпус вентилятора, внутренний подвижный кожух реверсивного устройства, подвижный обтекатель и передний шпангоут реверсивного устройства, сопло наружное, корпус бустера и др. [6]. Полиэфирэфиркетон применяется также в пищевой промышленности, медицине, электротехнике и других отраслях [7–11].

Поскольку ПЭЭК – конструкционный материал, важными параметрами для него являются термостойкость и стойкость к горению. Результаты исследования методом термогравиметрического анализа показывают, что ПЭЭК имеет температуру начала разложения выше 500°C, причем по термостойкости ПЭЭК отечественного производства не уступает импортному – температура начала разложения равна соответственно 551 и 552°C для ПЭЭК АО «Институт пластмасс» и Victrex 150G (рис. 1).

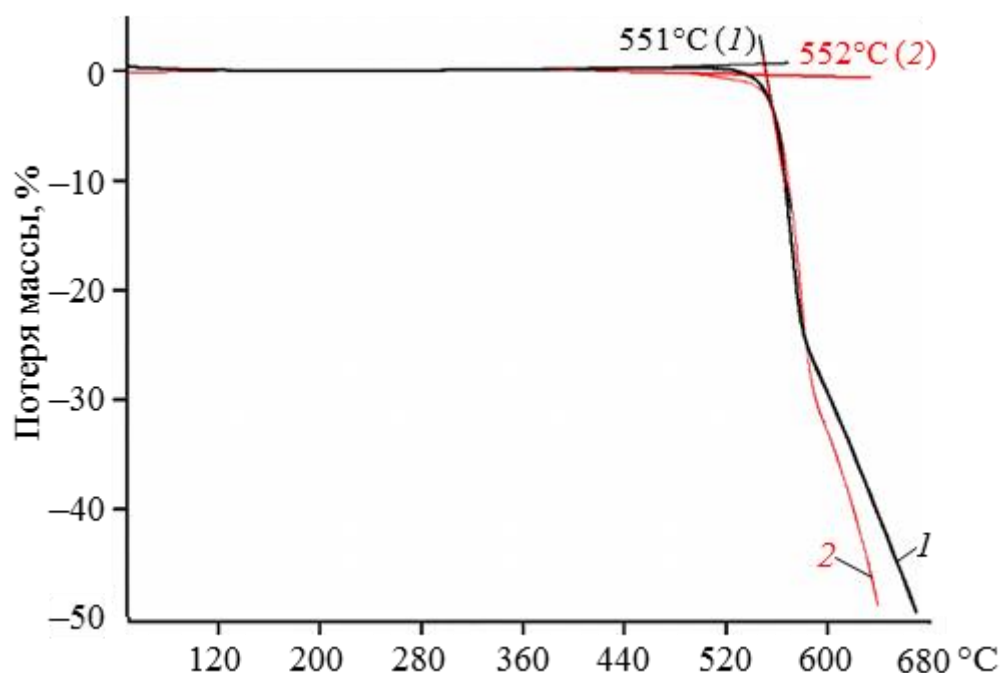


Рис. 1 – Термограммы термогравиметрического анализа для ПЭЭК производства АО «Институт пластмасс» (1) и зарубежного марки Victrex 150G (2)

Были проведены испытания для определения категории стойкости к горению для ПЭЭК отечественного и зарубежного производства. Полученные результаты представлены в таблице 3.

Категория стойкости к горению ПЭЭК

Наименование образца ПЭЭК	Категория стойкости к горению
Victrix 150G	ПВ-0*
ПЭЭК.1	ПВ-0
1А-2	ПВ-0
1Б-3	ПВ-0
1Б-6	ПВ-0
1Б-8	ПВ-0
1Б-9	ПВ-0

Категория стойкости к горению ПВ-0 присваивается материалу в случае, когда соблюдаются следующие условия: время горения образца не превышает 10 с после каждого подведения пламени; суммарное время горения пяти образцов после двухкратного подведения пламени по 10 с не превышает 50 с; ни один из образцов не горит и не тлеет до зажима; гигроскопичная хирургическая вата, находящаяся на расстоянии 300 мм под образцом, не воспламеняется падающими частицами вещества.

Из вышесказанного видно, что ПЭЭК занимает важное место в ряду суперконструкционных полимеров, однако до недавнего времени промышленного производства ПЭЭК в современной России не существовало, в то время как зарубежные производители выпускают этот продукт на установках производительностью несколько сотен тонн в год. Специалистами АО «Институт пластмасс» разработана технология и в 2017 г. организовано опытно-промышленное производство ПЭЭК. Способ получения ПЭЭК защищен патентом РФ №2673242, приоритет изобретения от 27.06.2018, патентообладатель – АО «Институт пластмасс» [12].

Одной из основных характеристик, определяющих возможность применения ПЭЭК для тех или иных целей, являются реологические свойства расплава в широком диапазоне скоростей сдвига. Как и у

большинства термопластов, вязкость расплава ПЭЭК зависит от температуры и снижается при увеличении скорости сдвига. Для процессов переработки полимеров разными методами характерны различные скоростные интервалы скоростей сдвига [13]. Так, ротационное формование, пропитка угле- и стеклотканей, а также прессование характеризуются небольшими скоростями сдвига – до 100 с^{-1} ; изготовление изделий методом экструзии – до 1000 с^{-1} . Наибольшие скорости реализуются при изготовлении изделий методом литья под давлением.

Проведенные исследования реологических свойств расплава промышленных партий полимера отечественного и зарубежного производства (рис. 2) демонстрируют возможность получения в АО «Институт пластмасс» ПЭЭК с разными значениями вязкости расплава для различных способов переработки. Для сравнения приведены значения ПТР исследованных материалов.

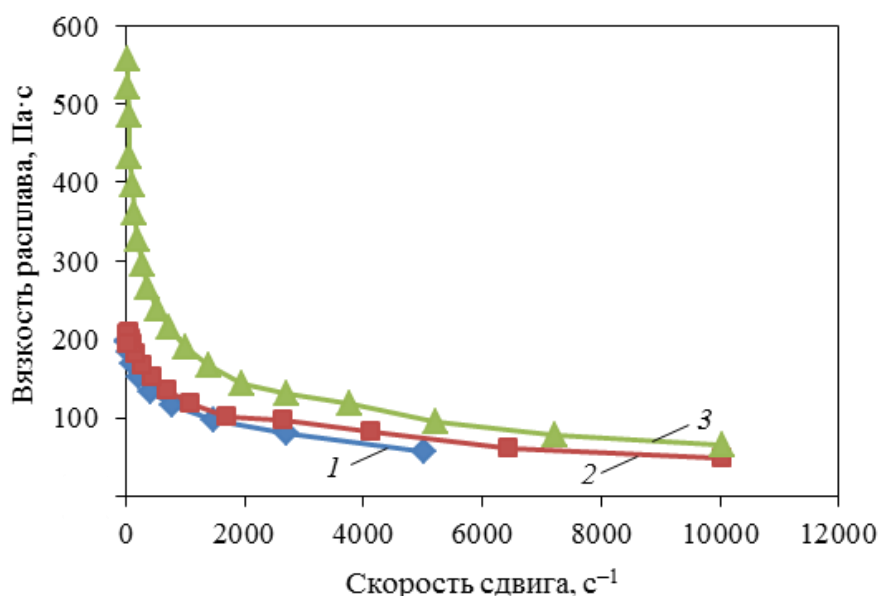


Рис. 2 – Реологические свойства расплавов полиэфирэфиркетонa зарубежного марки Victrex 150G (1) и производства АО «Институт пластмасс» (2 и 3) при температуре 400°C с показателем текучести расплава 105 (1), 92 (2) и 35 г/10 мин (3)

Результаты исследования теплофизических характеристик ПЭЭК производства АО «Институт пластмасс» и зарубежного марки Victrex 150G

представлены в таблице 4. По результатам исследования установлено, что теплофизические свойства ПЭЭК отечественного производства соответствуют показателям импортного аналога. Так, температуры стеклования, кристаллизации и плавления отечественного и импортного образцов различаются не более чем на 1°С. Тепловые эффекты плавления и кристаллизации также имеют близкие значения.

Таблица 4

Теплофизические свойства ПЭЭК

Свойства	Значения свойств ПЭЭК	
	производства АО «Институт пластмасс»	марки Victrex 150G
Температура плавления, °С	346	347
Тепловой эффект плавления, Дж/г	48	51
Температура кристаллизации, °С	311	310
Тепловой эффект кристаллизации, Дж/г	41	47
Температура стеклования, °С	146	145
КЛТР, К ⁻¹ :		
– при температуре ниже температуры стеклования		
по направлению потока	46,5·10 ⁻⁶	45,0·10 ⁻⁶
среднее арифметическое значение*	47,7·10 ⁻⁶	54,5·10 ⁻⁶
– при температуре выше температуры стеклования		
по направлению потока	120·10 ⁻⁶	91,6·10 ⁻⁶
среднее арифметическое значение*	122·10 ⁻⁶	139·10 ⁻⁶

* По направлению и поперек направления потока.

На современном этапе развития технологий переработки термопластов – наряду с такими методами, как литье под давлением, экструзия и прессование – при производстве новых изделий в авиа-, машино- и приборостроении все активнее применяются аддитивные методы переработки. К таким методам относят послойную укладку расплавленной полимерной нити, филамента (Fused Deposition Modeling – FDM) и селективное лазерное спекание (Selective Laser Sintering – SLS) порошковых композиций [14–18]. Для переработки методом SLS одними из наиболее важных показателей являются фракционный состав порошка полимера и

геометрическая форма его частиц (должна быть приближена к сферической), наряду с сыпучестью, плотностью и другими свойствами порошков.

Фракционный состав и геометрическая форма частиц порошка полимера определяются параметрами процессов обработки реакционной массы в ходе выделения и очистки полимера или параметрами процесса измельчения готового полимера. Так, за счет изменения параметров процесса обработки реакционной массы в ходе очистки ПЭЭК при прочих равных условиях можно получить порошок ПЭЭК с различным гранулометрическим составом – например, с максимумом распределения по размерам частиц, равным 35 (рис. 3, 1) или 50 мкм (рис. 3, 2). При этом форма распределения по размерам частиц не меняется и соответствует распределению Гаусса.

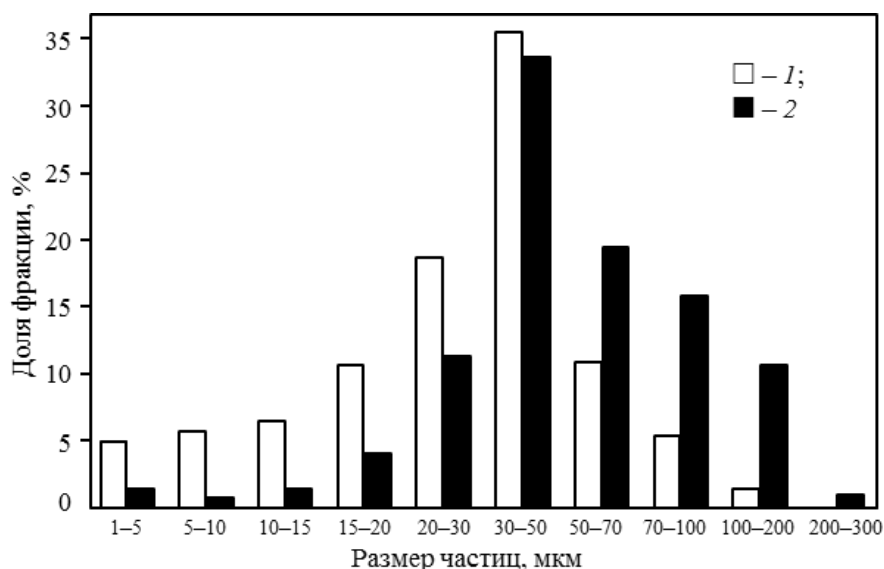


Рис. 3 – Распределение частиц порошка полимера по размерам при различной продолжительности стадии измельчения: 1, 2 – более и менее продолжительное измельчение соответственно

Следует отметить, что реализованная в АО «Институт пластмасс» технология производства ПЭЭК позволяет получить порошок с частицами преимущественно сферической формы (рис. 4, а), в то время как при измельчении крупных фракций ПЭЭК механическим способом образуются частицы неправильной формы (рис. 4, б).

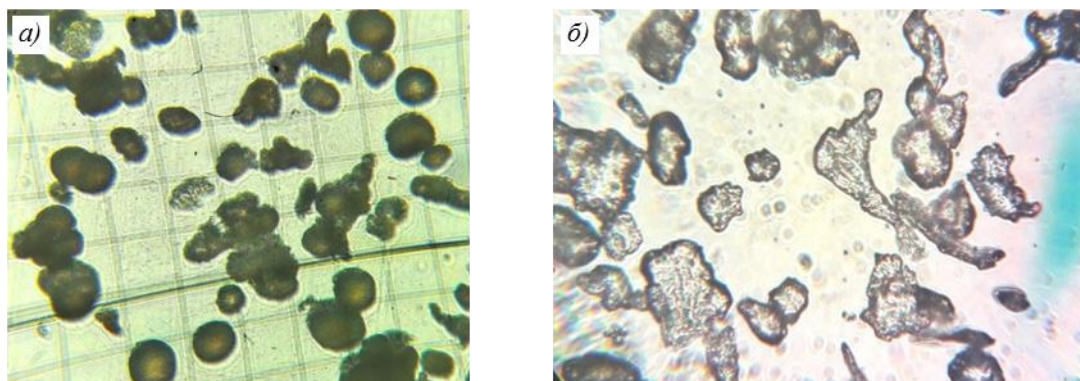


Рис. 4 – Частицы порошка ПЭЭК (40-кратное увеличение), полученного на производственной установке в АО «Институт пластмасс» (а) и при измельчении в шаровой мельнице крупной фракции частиц (б)

Таким образом, разработанный в АО «Институт пластмасс» метод обработки реакционной массы позволяет получать порошок ПЭЭК в широком диапазоне значений среднего размера частиц для применения в различных методах переработки, в том числе и для аддитивных технологий.

Основываясь на результатах собственных исследований и исходя из требований потребителей, в АО «Институт пластмасс» разработан базовый марочный ассортимент ПЭЭК, представленный в табл. 5. Основным показателем, определяющим марку ПЭЭК, выбран ПТР, так как этот показатель характеризует вязкость полимера и определяет процесс его переработки.

Марочный ассортимент ПЭЭК, выпуск которых осуществляет АО «Институт пластмасс»

Вид полиэфирэфиркетона	Марка	Показатель текучести расплава при нагрузке 5 кг и температуре 380°C, г/10 мин	Назначение
Порошкообразный (ТУ20.16.40-565-00209349–2018)	ПЭЭК-50П	50–120	Нанесение покрытия методом ротационного формования
	ПЭЭК-121П	121–169	Пропитка угле- и стеклотканей
	ПЭЭК-170П	170–239	То же
	ПЭЭК-240П	240–300	Газоплазменное нанесение покрытий
Гранулированный (ТУ20.16.40-564-00209349–2018)	ПЭЭК-5Г	5–49	Изготовление изделий методом экструзии
	ПЭЭК-50Г	50–120	Изготовление изделий методами литья под давлением и экструзии
	ПЭЭК-121Г	121–169	
Марка ПЭЭК-м (ТУ20.16.40-561-00209349–2017)	ПЭЭК-м	По требованию	Изготовление изделий медицинского назначения

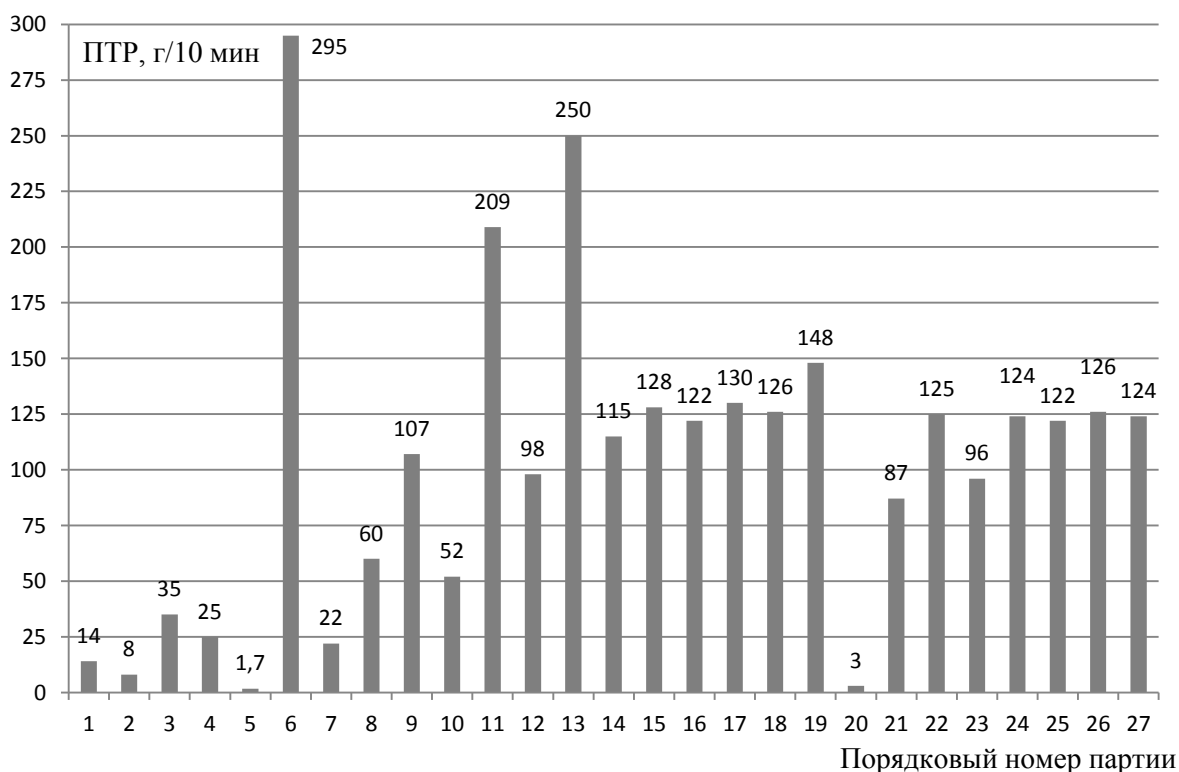


Рис. 5 – Значения ПТР промышленных партий ПЭЭК производства АО «Институт пластмасс»

Основные физико-механические свойства ПЭЭК отечественного и зарубежного производства представлены в таблице 6.

Таблица 6

Физико-механические свойства полиэфирэфиркетона марки ПЭЭК-50Г производства АО «Институт пластмасс» и зарубежной марки Victrex 150G

Свойства	Нормативная документация на метод испытания	Значения свойств для	
		ПЭЭК-50Г	Victrex 150G
Предел текучести при растяжении, МПа	ГОСТ 11262–2017	100	102
Прочность при разрыве, МПа		87	72
Относительное удлинение при разрыве, %		25	25
Модуль упругости при растяжении, ГПа	ГОСТ 9550–81	3,9	3,9
Ударная вязкость по Шарпи без надреза (образец – тип 2)	ГОСТ 4647–2015	Не разрушается	
Температура изгиба под нагрузкой при напряжении 1,80 МПа, °С	ГОСТ 12021–2017	159	156

Примечание. При проведении испытаний по ГОСТ 11262–2017 скорость траверсы составляла 50 мм/мин.

По результатам испытаний комплекса физико-механических свойств ПЭЭК производства АО «Институт пластмасс» и зарубежной марки Victrex 150G (табл. 5), отечественный ПЭЭК становится альтернативой иностранным аналогам на российском рынке, не уступая им по качественным характеристикам. А выпускаемый марочный ассортимент отечественной продукции обеспечивает возможность переработки ПЭЭК всеми широко известными способами. Однако остро стоит проблема скорейшего создания более крупнотоннажного производства ПЭЭК для покрытия основных внутренних потребностей российской промышленности в этом материале.

Заключения

Результаты анализа демонстрируют, что ПЭЭК занимает особое место среди суперконструкционных полимеров. Продукция производства АО «Институт пластмасс», выпускаемая на опытно-промышленной установке, по комплексу свойств соответствует импортному аналогу, а разработанная

технология производства позволяет получать широкий марочный ассортимент ПЭЭК для различного применения. В ходе эксплуатации опытно-промышленной установки получены необходимые данные для создания более мощного производства.

Литература

1. Николаев А.Ф. Термостойкие полимеры. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1988. С. 3–11.
2. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия, 2011. С. 32–33.
3. Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Комарова О.А., Гуняева А.Г. Конструкционные углепластики, модифицированные наночастицами // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 277–286.
4. Polyether ketone and method of producing the same: pat. US7217780B2; filed 10.12.02; publ. 21.04.05.
5. Maiti S., Mandal B.K. Aromatic polyethers by nucleophilic displacement polymerization // Progress in Polymer Science. 1986. Vol. 12. No. 1–2. P. 111–153.
6. Кирин Б.С., Кузнецова К.Р., Петрова Г.Н., Сорокин А.Е. Сравнительный анализ свойств полиэфирэфиркетонов отечественного и зарубежного производства // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №5 (65). Ст. 05. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 28.07.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-34-43.
7. Moon G.Y., Rhim J.W. Sulfonated peek ion exchange membranes for direct methanol fuel cell applications // Macromolecular research. 2007. Vol. 15. No. 4. P. 379–384.
8. Williams D.F., McNamara A., Turner R.M. Potential of polyetheretherketone (PEEK) and carbon-fibre-reinforced PEEK in medical applications // Journal of materials science letters. 1987. Vol. 6. No. 2. P. 188–190.

9. Ha S.-W., Hauert R., Ernst K.-H., Wintermantel E. Surface analysis of chemically-etched and plasma-treated polyetheretherketone (PEEK) for biomedical applications // *Surface and coatings technology*. 1997. Vol. 96. No. 2–3. P. 293–299.
10. Davim J.P., Reis P., Lapa V., Antonio C.C. Machinability study on polyetheretherketone (PEEK) unreinforced and reinforced (GF30) for applications in structural components // *Composite Structures*. 2003. Vol. 62. No. 1. P. 67–73.
11. Normand B., Takenouti H., Keddou M. et al. Electrochemical impedance spectroscopy and dielectric properties of polymer: application to PEEK thermally sprayed coating // *Electrochimica Acta*. 2004. Vol. 49. No. 17–18. P. 2981–2986.
12. Способ получения полиэфиркетона: пат. 2673242 Рос. Федерация; заявл. 27.06.18; опубл. 23.11.18.
13. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов: справ. пособие. Л.: Химия, 1983. С. 36.
14. Kruth J.-P., Levy G., Klocke F., Childs T.H.C. Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing // *Annals of the CIRP*. 2007. Vol. 56. No. 2. P. 730–759.
15. 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.
16. Hill N., Haghi M. Deposition direction-dependent failure criteria for fused deposition modeling polycarbonate // *Rapid Prototyping Journal*. 2014. Vol. 20. No. 3. P. 221–227.
17. Novakova-Marcincinova L., Kuric I. Basic and Advanced Materials for Fused Deposition Modeling Rapid Prototyping Technology // *Manufacturing and Industrial Engineering*. 2012. Vol. 11 (1). P. 24–27.
18. Goodridge R.D., Tuck C.J., Hague R.J.M. Laser sintering of polyamides and other polymers // *Progress in Materials Science*. 2012. Vol. 57. P. 229–267.

УДК 546.26+546.16+541.64+ 621.002.3+621.763

**О перспективных применениях углеродных нанотрубок
в конструкционных полимерах**

Крестинин А.В., д.ф.-м.н.

kresti@icp.ac.ru

¹Институт проблем химической физики РАН, Московская обл., Черноголовка
²ООО «Углерод Чг», Черноголовка

Аннотация:

Вводится мера эффективности использования углеродных нанотрубок (УНТ) как упрочняющих нановолокон в нанокомпозитах и по этому критерию выделены несколько перспективных приложений УНТ в конструкционных полимерах.

Ключевые слова:

углеродные нанотрубки (УНТ), нанокомпозиты УНТ/полимер, механические свойства, волокнистые композиционные материалы.

В 2015 году Российская компания OCSIAI вышла на рынок с продуктом TUBALL™, который представляет собой исходные продукты синтеза углеродных нанотрубок в газовой фазе по технологии плавающего катализатора. Объем производства по планам Производителя может быть увеличен до 100 т/год. Сравнительный анализ продукта TUBALL™ и однослойных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) электродугового синтеза, проведенный нами в ИПХФ РАН [1], в целом, подтвердил представленные Производителем характеристики этого материала и привел к следующим выводам:

1. Продукт TUBALL™ содержит значительную долю ОСУНТ с примесью тонких многослойных углеродных нанотрубок (МСУНТ) и по соотношению цена/качество является одним из лучших на рынке УНТ-продуктов.

2. В ряде приложений, связанных с применением нанотрубок в нанокompозитах с полимерной матрицей, УНТ продукта TUBALL™ могут заменить ОСУНТ электродугового синтеза без значительной потери в эффективности достигаемого результата. Это создает возможность массового производства полимеров с улучшенными характеристиками за счет введения УНТ.

Углеродные нанотрубки практически нигде не используются в исходном виде, что требует дополнительной работы по внедрению их в уже известные рыночные продукты и материалы с целью улучшения свойств последних.

Известно, что прочность полимерных матриц не превышает 100–150 МПа и модуль упругости – 3–4 ГПа. По мнению ведущих ученых дальнейшее улучшение упруго-прочностных характеристик полимеров за счет модификации химической структуры молекул малоперспективно [2]. С другой стороны упруго-прочностные характеристики УНТ: прочность – до 20–50 ГПа и модуль упругости – до 1,2 ТПа [3] – в 200–500 раз превосходят

параметры конструкционных полимеров. Это означает, что нанокompозит из полимера с малой добавкой УНТ при условии эффективного переноса нагрузки с полимера на нанотрубки может иметь соответствующие характеристики в несколько раз лучше, чем исходный полимер. Авторы работы [4] считают, что «в настоящее время... одним из главных направлений использования углеродных наноразмерных наполнителей является разработка композиционных материалов, в том числе полимерных композиционных материалов нового поколения, обладающих повышенными физико-механическими, эксплуатационными и функциональными свойствами».

Однако эксперименты по применению УНТ в конструкционных полимерах дали более скромные результаты, чем ожидалось: в нанокompозитах удавалось увеличить модуль упругости лишь на 30–40%. При этом прочность нанокompозита в лучшем случае возрастала незначительно, что при увеличении модуля упругости приводило к уменьшению пластичности материала. В связи с этим возникают следующие вопросы:

1. Какова верхняя граница увеличения модуля упругости и прочности полимера при введении в него УНТ?
2. Какие условия надо выполнить для достижения этой верхней границы?

В данной работе верхняя граница для модуля упругости нанокompозита получена с использованием результатов работы Н.Л.Сох [5]. Это позволяет оценить эффективность применения УНТ в конструкционном полимере как отношение нагрузки, передающейся с полимерной матрицы на УНТ, к максимально возможной нагрузке, которая может быть передана в данных условиях.

Оценка верхней границы модуля упругости нанокompозита с УНТ

Достижимую оценку модуля упругости легко получить для 1D-нанокompозита, в котором все нановолокна/нанотрубки расположены вдоль одного выбранного направления, совпадающего с направлением действия силы. Для случая непрерывных волокон в таком композите величины деформации волокон и матрицы одинаковы. Это означает, что волокна принимают на себя внешнюю нагрузку с максимально возможной эффективностью, а именно:

$$\sigma_c = V_f \sigma_f + (1 - V_f) \sigma_m, \varepsilon_c = \sigma_c / E_c = \varepsilon_m = \sigma_m / E_m = \varepsilon_f = \sigma_f / E_f$$
$$\sigma_f / \sigma_m = E_f / E_m \quad (1)$$

Здесь σ , E , ε с нижними индексами c , m , f , соответственно, напряжение, модуль упругости и величина деформации для композита, исходной матрицы и нанотрубок, соответственно. V_f – объемная доля нановолокон/нанотрубок в композите

Зависимость модуля упругости при растяжении однонаправленного волокнистого композита подчиняется правилу аддитивности:

$$E_c = (1 - V_f) E_m + a_D E_f V_f, a_D = 1 \quad (2)$$

В уравнении (2) модуль упругости 1D-композита равен сумме двух слагаемых: вклада полимерной матрицы – $(1 - V_f) E_m$ и вклада сетки параллельно лежащих волокон – $V_f E_f$. Нетрудно понять, что в случае 2D- и 3D-нанокompозитов верхняя граница модуля упругости также будет достигаться для сеток из непрерывных волокон, имеющих одинаковую деформацию с полимерной матрицей.

Н.Л.Сох в работе [5] рассчитал модуль упругости при растяжении сеток непрерывных волокон для случая 2D-ориентации, равный – $1/3(V_f E_f)$ и для случая 3D-ориентации, равный – $1/6(V_f E_f)$. Используя эти результаты, верхнюю границу для модуля нанокompозита можно записать единообразно в форме уравнения (2) для всех типов ориентации нанотрубок с соответствующими значениями коэффициента $a_{D,theor}$ в формуле.

По выбранным экспериментальным значениям E_c , E_m , E_f из формулы (2) легко рассчитать значение коэффициента $a_{D,exp}$:

$$a_{D,exp} = \frac{E_c / E_m - 1 + V_f}{V_f} \times \frac{E_m}{E_f} \quad (3)$$

Отношение $\eta_{УНТ} = a_{D,exp}/a_{D,theor}$ равно доли напряжения в УНТ от максимально возможной, которую могут нести нанотрубки в данных условиях. Величину $\eta_{УНТ} \leq 1$ можно назвать мерой эффективности работы УНТ в нанокompозите.

Анализ опубликованных результатов по упрочнению эпоксидных смол введением УНТ был выполнен в работах [6,7,8] и показал, что для наилучших наномодификаторов на основе ОСУНТ эффективность работы УНТ близка к единице (Таблица 1).

Таблица 1

Сравнительная эффективность лучших наномодификаторов для эпоксидных композиций.

Принятые в расчете параметры УНТ: $E_f = 600$ ГПа, $\rho_{ОСУНТ} = 1.2$ г/см³, $\rho_{МСУНТ} = 1.6$ г/см³

Состав нанокompозита	E_m , ГПа	E_c / E_m	$a_{D,exp}$	$\eta_{УНТ} = a_{D,exp}/a_{D,theor}$
[9] Epon 862+ EPON-W+1% F-SWCNT-COOH, 3D-объем	2,026	1,3	0,1	0.59
[10] Epon 862+ EPON-W+ 1%SWCNT-R-NH ₂ 3D-объем	2,026	1,3	0,1	0.59
[11] Epon 862+ DETDA +0,5%SWCNT-DETDA, 3D-объем	2,0	1,25	0,17	1.0
[12] L135i+H137i + 0,22%DWCNT-NH ₂ 3D-объем	2,6	1,13	0,25 ^{a)}	1.47
[13]CE-EP +0,2%SWCNTs/PI-BDA 1D-волокно	2,6	1,33	0,71	0.71

^{a)} Превышение экспериментального значения $a_{D,exp}$ над теоретическим, вероятнее всего, из-за неточности измерения малого приращения модуля.

В литературе встречаются работы, в которых величина $\eta_{УНТ}$ оказывается больше единицы [14, 15]. Детальный анализ этих результатов показывает, что в обоих случаях имеет место изменение структуры эпоксидной матрицы, вызванное эффектами химического характера.

Другой причиной нарушения правила верхней границы может быть преимущественная ориентация УНТ в направлении действия силы для 3D-и 2D-нанокompозита либо увеличение кристалличности полимера под действием УНТ (см. далее).

Важно понимать также как работают нанотрубки в нанокompозите с полимером: независимо или в кооперации друг с другом? Ответ на этот вопрос легко получить теоретическим анализом уравнений модели микромеханики нанокompозита. Наиболее просто это делается в модели запаздывающего сдвига (“shear lag model”), первоначально предложенной Н.Л. Сох [5], и позднее усовершенствованной другими авторами [17,16].

Элементарный анализ показывает [6], что в нанокompозите УНТ/полимер невозможно достичь верхнего предела упрочнения композита путем передачи нагрузки на нанотрубки за счет сдвигового напряжения в матрице, если деформация нанокompозита $\varepsilon_c \sim 1\text{--}2\%$ и более. Причина состоит в том, что для этого требуется практически недостижимый уровень адгезионной прочности матрицы к нанотрубке от 300 до 500 МПа и сравнимая с этой величиной сдвиговая прочность самой матрицы.

Однако обзор литературных данных обнаруживает (Таблица 1), что среди наномодификаторов для эпоксидных смол имеются образцы, для которых коэффициент $a_{D,exp}$ в (2) близок к теоретическому пределу, и величины деформации матрицы и композита до разрушения остаются почти одинаковыми [6,7]. Все эти наномодификаторы представляли собой функционализированные ОСУНТ, способные интегрироваться в полимерную матрицу. Объяснить высокую эффективность таких наномодификаторов можно, если признать, что нанотрубки работают не индивидуально, а образуют сплошную связную сетку внутри эпоксидной матрицы. Прочность такой сетки, как показывает эксперимент, может несколько превышать прочность эпоксидной матрицы.

Наномодификаторы на основе УНТ для терморезактивных полимеров

Сравнение методов ковалентной функционализации ОСУНТ по: (1) уровню потерь исходного продукта на стадии активации стенки нанотрубки, (2) степени функционализации поверхности нанотрубок и (3) количеству стадий химической обработки УНТ в жидких реагентах показывает [7,8], что в настоящее время одним из эффективных и экономичных способов функционализации является технология, основанная на химической активации поверхности УНТ путем фторирования. Данный подход позволяет привить к стенке нанотрубок молекулярные фрагменты с большим разнообразием функциональных групп и достичь степень функционализации нанотрубок ~5–7% поверхностных атомов углерода [18, 7, 8].

Применение наномодификаторов в высоконагруженных волокнистых композитах

Неявно предполагается, что для улучшения упруго-прочностных характеристик волокнистого композита путем введения УНТ в эпоксидную смолу необходимо увеличить модуль упругости и прочность наномодифицированного связующего. Однако в работах [19,20] было обнаружено заметное улучшение упруго-прочностных характеристик композитов с наполнителем из углеродной ленты ЛУ-П-0,2 и связующим ЭНФБ при добавке в него сверхмалых количеств карбоксилированных ОСУНТ ~ 0,008% (Рис.1).

Поскольку при столь малых концентрациях наномодификатора ~ 0.008% никакого заметного изменения упруго-прочностных характеристик эпоксидного связующего не может быть достигнуто, возникает вопрос: «Каков механизм упрочнения волокнистого композита за счет введения в него нанотрубок в таких концентрациях?»

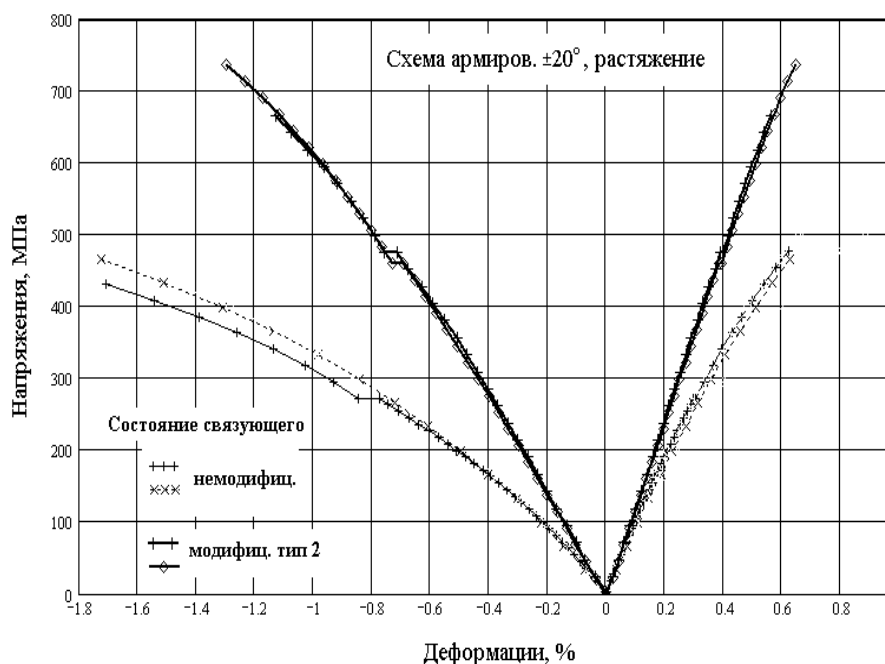


Рис. 1 – Диаграмма деформирования образцов-полосок по средним показаниям продольных (положительные деформации) и поперечных (отрицательные деформации) датчиком со схемами выкладки пакетов $[\pm 20^\circ]$. Рисунок взят из работы [19]

Понять причину такого эффекта позволяет анализ процесса пропитки жгута (ленты) углеродных микроволокон в препреговой технологии наномодифицированным связующим [6]. Жгут состоит из 10–12 тысяч отдельных волокон, диаметр которых типично составляет ~ 8 мкм. При гексагональной укладке волокон расстояние h между волокнами зависит от объемной доли волокна и для $V_f = 0.6$ составляет ~ 2 мкм. Для сравнения длина тяжей ОСУНТ типично составляет 2–5 мкм.

Фильтрация наномодифицированного связующего через фильтр с таким размером пор под избыточным давлением ~ 0.9 атм (вакуумный водяной насос) показывает, что основная масса нанотрубок накапливается на поверхности фильтра, постепенно образуя сплошную пленку геля, после чего фильтрация полностью прекращается. Концентрация нанотрубок в пленке на фильтре в момент прекращения фильтрации зависит от вязкости дисперсионной среды и емкости геля по смоле и может составлять менее $0,1$ мг/см². Чем выше лиофильность поверхности нанотрубок к эпоксидной смоле, то есть чем выше качество наномодификатора, тем выше емкость геля

по смоле, тем быстрее образуется пленка геля на поверхности фильтра и тем раньше прекращается фильтрация через него.

Таким образом, в процессе пропитки углеткани раствором наномодифицированного связующего нанотрубки осаждаются, в основном, на поверхности жгутов углеродной ткани и образуют в межслоевом пространстве тонкий слой нанокompозита с высоким содержанием нанотрубок.

Такая структура композита увеличивает прочность межслоевого сдвига и, вследствие этого, улучшает распределения нагрузки между слоями микроволокон. Кроме этого присутствие в эпоксидной композиции функционализированных УНТ увеличивает адгезию полимерной матрицы к углеродным волокнам, как это показано в [21].

Уровень разработки теоретических моделей волокнистых композиционных материалов в настоящее время таков, что позволяет с достаточной для практики точностью рассчитывать упруго-прочностные характеристики пакетов по известным характеристикам однонаправленного монослоя и заданной схеме выкладки слоев, а также решать и обратную задачу расчета упруго-прочностных характеристик монослоя по результатам испытаний набора пакетов композитного материала с разными схемами выкладки [22]. Это означает, что техническое задание на разработку нового типа наномодифицированного связующего можно сформулировать в терминах обобщенных упруго-прочностных характеристик однонаправленного слоя.

Чтобы понять, какие характеристики монослоя можно улучшить за счет применения наномодифицированного связующего проведено сравнение [6] полученных нами данных [19] с опубликованными в литературе компанией Nanocyl S.A. BELDGIM [23] (Таблица 2). Эта известная Европейская компания производит многослойные углеродные нанотрубки (МСУНТ) и на их основе серию наномодификаторов для эпоксидных связующих.

Сравнительные характеристики упрочнения однонаправленных углеволокнистых композитов наномодификатором на основе карбоксилированных ОСУНТ для эпоксидного связующего ЭНФБ [19] и наномодификатором EPOCYL™ NCR2HM-01 производства Nanocyl [23]

Характеристика	Наши данные ^{а)}		NANOCYL S.A. BELGIM ^{б)}	
	ЛУ-П / ЭНФБ 60%/40%	ЛУ-П/ ЭНФБ наномодиф. (0,008%)	Unmodified resin	EPOCYL™ NCR2HM-01 ^{с)}
Характеристики монослоя вдоль направления волокон				
Модуль упругости при растяжении E_1 , ГПа	170	179 (+5%)	140	140
Предел прочности при растяжении σ_1^+ , МПа	681	820 (+20%)	1800	1750
Деформация до разрушения при растяжении ε_1^+ , %	Нет данных	Нет данных	1,7	1,4 (-18%)
Коэффициент Пуассона ν_{12}	0,346	0,306 (-12%)	Нет данных	Нет данных
Предел прочности при сжатии σ_1^- , МПа	834	839	Нет данных	Нет данных
Характеристики монослоя перпендикулярно направлению волокна				
Модуль упругости при растяжении E_2 , ГПа	6,27	8,34 (+33%)	7,4	6,6 (-10%)
Предел прочности при растяжении σ_2^+ , МПа	28,7	36,3 (+26%)	51,7	53,5
Деформация до разрушения при растяжении ε_2^+ , %	Нет данных	Нет данных	0,78	0,9(+15%)
Предел прочности при сжатии σ_2^- , МПа	138	152 (+10%)	482	553 (+15%)
Характеристики монослоя в направлении +/- 45° к направлению волокна				
Модуль упругости при растяжении, ГПа	Нет данных	Нет данных	12	10
Предел прочности при растяжении, МПа	Нет данных	Нет данных	172	200 (+16%)
Деформация до разрушения при растяжении, %	Нет данных	Нет данных	11	11
Коэффициент линейного термического расширения (КЛТР), $\times 10^{-5}/^\circ\text{C}$	Нет данных	Нет данных	3,58	2,97 (-17%)
Характеристики монослоя на сдвиг				
Модуль сдвига G_{12} , ГПа	2,29	2,82 (+23%)	Нет данных	Нет данных
Предел прочности внутрислоевого сдвига σ_{12} , МПа	56,8	68,2 (+20%)	66	66
Работа разрушения, Дж/м ²	Нет данных	Нет данных	500	1200 (+240%)

^{а)} Изготовление образцов и измерения упруго-прочностных характеристик композита проведены в КБ «Союз» ГКНПЦ им. М.В. Хруничева и ИКТ (г. Москва).

^{б)} Измерения проведены на пакетах их 8 слоев однонаправленного композита с углетканью высокой прочности Tenax 12K HTS 5631 230 g/m³. Объемная доля волокна в композите 58-60%. В измерениях в продольном направлении данные нормированы на объемное содержание волокна 60%.

^{с)} Концентрацию наномодификатора в смоле компания Nanocyl не раскрывает.

Ограничивающим критерием для увеличения концентрации наномодификатора в связующем является увеличение вязкости связующего и, вследствие этого: (i) увеличение доли смолы в композите в наномоточной технологии и (ii) ухудшение качества пропитки жгутов микроволокон.

Упрочнение нанокompозитов термопластичных полимеров

В эластомерах отсутствует возможность формирования армирующей сетки нанотрубок путем образования мостиковых связей между ними через полимерную сетку. По этой причине введение УНТ приводит лишь к незначительному росту модуля упругости нанокompозита, имеющего своей причиной физическое зацепление нанотрубок между собой при концентрациях, выше порога перколяции. Например, в полиимиде (ПИ) введение ОСУНТ электродугового синтеза и углеродных нановолокон фирмы “Showa Denko” (Япония) в концентрациях 1% дало приблизительно одинаковое увеличение модуля упругости пленок в аморфном полимере (2D-композит) на ~10% [24] (Таблица 3). Аспектное отношение длина/диаметр для нановолокон обоих типов составляло ~ 100. С увеличением аспектного отношения до 300-400 в [25] эффективность работы УНТ возросла до $\eta_{УНТ} \sim 0.7$ (Таблица 3).

Для тех полимеров, в которых в результате молекулярной ориентационной вытяжки существенно возрастают модуль упругости и прочность полимерной матрицы, а также прочность адгезии полимера к нанотрубке, возникает возможность эффективной передачи нагрузки на отдельную нанотрубку за счет сдвигового напряжения в матрице.

Сравнительная эффективность УНТ в пленках ПИ ($E_f = 600$ ГПа).

Состав нанокompозита	E_m , ГПа	E_c , ГПа	$a_{D.exp}$	$\eta_{УНТ}^{a)}$
[24] Пленка ПИ + 1% ОСУНТ	2.97	3.3	0.07	0.21
[24] Пленка ПИ + 1% УНВ “Showa Denko” (Япония)	2.97	3.26	0.08	0.24
[25] Пленка ПИ + 0.5% МСУНТ	3.0	3.4	0.22	0.7
[24] Пленка ПИ + 0.5% ОСУНТ, вытяжка $\lambda = 4$	3.78	5.33	0.51	1.54
[26] Пленка ПИ + 0.3% ОСУНТ	3.8	4.5	0.38	1.15
[26] Пленка ПИ + 1% ОСУНТ	3.8	7.2	0.56	1.7

^{a)} Во всех случаях $\eta_{УНТ} = a_{D.exp}/a_{D,theor}$, $a_{D,theor} = 0.33$ в предположении, что пленка является 2D-нанокompозитом.

Например, после ориентационной вытяжки пленки нанокompозита ПИ/УНТ в работе [24] в небольшой степени $\lambda = 2-4$ раза происходит существенная ориентация самих нанотрубок и молекул полимера вдоль направления вытягивания, так что процесс роста кристаллов ПИ уже не тормозится кинетически и сильно облегчается термодинамически. Это приводит к значительному увеличению модуля упругости и прочности нанокompозита (Рис.2). После 4-х кратной вытяжки пленки ПИ + 0.5% ОСУНТ [24] коэффициент переноса нагрузки становится больше единицы: $\eta_{УНТ} = 1.54$ даже за вычетом вклада в модуль упругости молекулярной ориентации и дополнительной кристаллизации ПИ (принято $E_m = 3.78$). Величина $\eta_{УНТ} > 1$ означает, что УНТ потеряли изотропность ориентации в плоскости и получили преимущественное положение вдоль направления вытяжки.

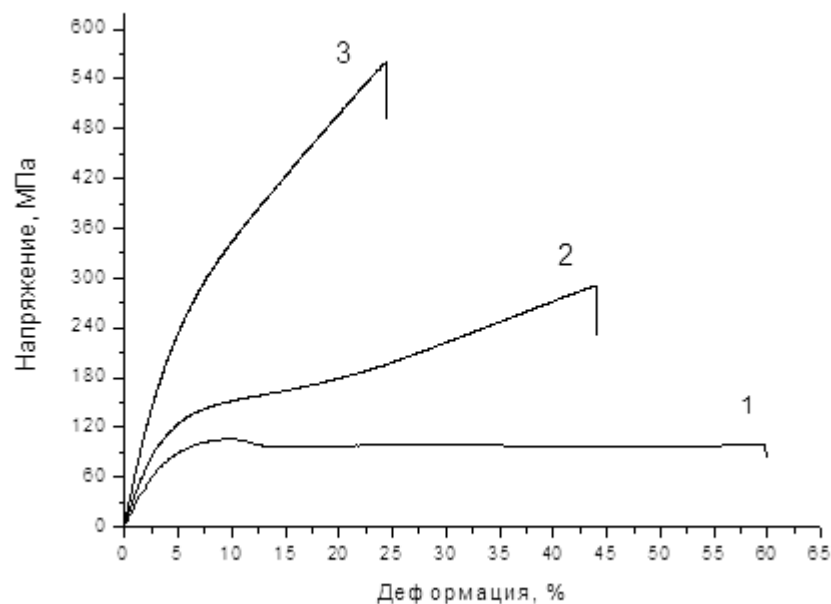


Рис. 2 – Кривые напряжение – деформация при растяжении пленок Р-ОДФО/0,5 % ОСУНТ для разной степени вытяжки: (1) – без вытяжки; (2) – $\lambda = 4$; (3) – $\lambda = 8$. Взято из [24]

Похожая картина наблюдается в работе [26]. Модуль упругости пленки растет нелинейно при увеличении концентрации от 0.3% до 1%, что выражается в увеличении $a_{D,exp}$ от 0.38 до 0.56, а коэффициент эффективности УНТ $\eta_{УНТ}$ возрастает до 1.7. Это означает, что в работе [26] пленки нанокompозита также не являются изотропными по свойствам: примененный способ формования пленки методом полива на вращающийся диск (spin coating) может давать эффект ориентировки нанотрубок в направлении течения дисперсии, приближая пленку к 1D-нанокompозиту.

Стоит отметить, что полиимид в работе [26] в чистом виде имел малую величину деформации до разрушения 4,5% и на кривой деформация – нагрузка отсутствовала стадия пластического течения, что типично для термореактивных полимеров. В описании методики приготовления нанокompозита авторы приводят аргументы в пользу образования ковалентной связи COOH-групп на концах нанотрубок с ПИ-матрицей. При

высокой концентрации нанотрубок такая связь должна приводить к кросс-сшивке нанокомпозита, подобно тому, как это происходит в эпоксидной матрице. С учетом дополнительной ориентации нанотрубок этот факт объясняет высокое значение $\eta_{УНТ} = 1.7$.

Волокна из нанокомпозита ПАН/УНТ

Полиакрилонитрил относится к кристаллизующимся полимерам, поэтому добавка углеродных нанотрубок в ПАН-волокна также приводит к увеличению их модуля и прочности. Производство высокопрочных углеродных волокон относится к критически важным технологиям, и поэтому задача получения волокна из нанокомпозита ПАН/УНТ с последующей их карбонизацией тщательно исследовалась в течение последних 15 лет. Наилучшие результаты достигнуты в этом направлении группой американских ученых и опубликованы в цикле работ [27–31].

В этих исследованиях авторы использовали ПАН со средним молекулярным весом 250000 г/моль и ОСУНТ высокого качества, синтезированные по технологии HiPco компанией Carbon Nanotechnologies, Inc. USA.

Кратко результаты исследований состояли в следующем

1. Для нанокомпозита 1%ОСУНТ/ПАН увеличение модуля упругости составило $\sim 30\%$, увеличение прочности до разрыва – $\sim 18\%$. Таким образом, прочность связи между фибриллами в нанокомпозите оказывается немного выше, чем в чистом ПАН.

2. Для модуля нанокомпозита достигнута верхняя граница эффективности УНТ. Этот результат означает, что:

(i) Нанотрубки практически полностью ориентированы вдоль волокна;

(ii) Нанотрубки покрыты оболочкой из ПАН-кристаллита так, что адгезия между нанотрубкой и фибриллой достаточно велика для растяжения нанотрубки до средней деформации кристаллита.

(iii) Для углеродных волокон из нанокompозита 1%ОСУНТ/ПАН получено увеличение модуля упругости на 48% и прочности на 63% сравнительно с углеродным волокном из чистого ПАН. Слегка увеличилась также деформация до разрушения [29].

Стоит заметить, что в процессе отработки технологии получения волокон из нанокompозита УНТ/ПАН авторы пробовали перейти на более дешевый продукт компании Cheaptubes, но результат оказался разочаровывающим [31].

Заключение

1. Величина достижимой верхней границы модуля упругости в нанокompозитах с углеродными нанотрубками использована для оценки эффективности применения УНТ. За показатель эффективности принято отношение эффективного напряжения в сетке УНТ к максимально-возможному напряжению в данных условиях.

2. В полимерах верхняя граница эффективности УНТ достигается, если только внутри полимера образуется непрерывная армирующая сетка нанотрубок. Такая сетка формируется путем функционализации нанотрубок и интегрирования их в полимерную матрицу за счет образования молекулярных мостиков между нанотрубками в термореактивных полимерах либо за счет физических зацеплений нанотрубок между собой.

3. В термопластичных кристаллизирующихся полимерах верхняя граница увеличения модуля нанокompозита может быть достигнута путем улучшения микроструктуры полимера с применением ориентационной вытяжки нанокompозита, если при этом модуль упругости и прочность полимерной матрицы на сдвиг, а также прочность адгезионного сцепления полимера с нанотрубкой возрастают до величин, достаточных для растяжения нанотрубки до средней деформации полимера за счет сдвигового усилия в матрице.

4. Эффективность применения наномодификатора в волокнистых композитах может быть количественно оценена по результатам испытаний многослойных пакетов с разными схемами выкладки однонаправленных монослоев путем расчета эффективных характеристик однонаправленного слоя композита.

5. Перспективными областями применения УНТ в конструкционных полимерах являются нанокompозиты, в которых эффективность УНТ близка к верхнему пределу.

Работа выполнена по теме № 0089-2019-0012 Государственного задания (№ гос. регистрации АААА-А19-119032690060-9) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Литература

1. Крестинин А.В., Дремова Н.Н., Кнерельман Е.И., Блинова Л.Н., Жигалина В.Г., Киселев Н.А. // Российские нанотехнологии. 2015. Т.10. №7-8. С. 30–38.
2. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. // Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология, Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010.
3. Yu M.-F., Bradley S.F., Arepalli S., Ruoff R.S. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. N 24. P. 5552–5555.
4. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. // Российские нанотехнологии. 2013. Т.8. № 3-4. С. 28–46.
5. Cox H.L. // Brit. J. Appl. Phys. 1952. V.3. P. 72–79.
6. Дворецкий А.Э., Демичев В.И., Александров Н.Г., Шумов А.Е., Крестинин А.В. // Конструкции из композиционных материалов. 2017. №3. С. 34–47.

7. Крестинин А.В., Харитонов А.П. // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 2018. Т. 60. № 4. С. 340–354.
8. Способ ковалентной функционализации углеродных нанотрубок с одновременным ультразвуковым диспергированием для введения в эпоксидные композиции: пат. 2660852 RU, Крестинин А.В., Шестаков В.Л. Приоритет от 14.06.2017,
9. Zhu J., Kim J-D., Peng H., Margrave J.L., Khabashesku V.N., Barrera E.V // NanoLetters. 2003. V.3. N 8. P.1107–1113.
10. Zhu J., Peng H., Rodriguez-Macias F., Margrave J.L., Khabashesku V.N., Imam A.M., Lozano K., Barrera E.V. // Advanced functional materials. 2004. V.14. N 7. P.643–648.
11. Wang S., Liang R., Liu T., Wang B., Zhang C. // Polymer composites. 2009. V.30. N 8. P.1050–1057.
12. Gojny F.H., Wichmann M.H.G., Fiedler B., Schulte K.// Composite science and technology. 2005. V.65. P.2300–2313.
13. Yuan W., Feng J., Judeh Z., Dai J., Chan-Park M.B. // Chem. Mater. 2010. V.22. P. 6542–6554.
14. Kharitonov A.P., Tkachev A.G., Blohin A.N., Dyachkova T.P., Kobzev D.E., Maksimkin A.V., Mostovoy A.S., Alekseiko L.N. // Composites Science and Technology. 2016. V. 134. P.161–167.
15. Кондрашов С.В., Грачев В.П., Акатенков Р.В., Алексашин В.Н., Деев И.С., Аношкин И. В., Раков Э.Г., Иржак В.И. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2014. Т. 56. № 3. С. 316–322.
16. Tucker C.L., Liang E. // Comp. Sci. Technol. 1999. V.59. P.655–671.
17. Hull D. and Clyne T.W. // An introduction to composite materials. Second Edition. Cambridge Solid State Science Series. Cambridge, University press. 1996. 323 p.
18. Хабашеску В.Н. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 8. С. 739–760.

19. Смердов А.А., Таирова Л.П., Дворецкий А.Э., Демичев В.И., Александров Н.Г., Шумов А.Е., Крестинин А.В. // Конструкции из композиционных материалов. 2015. № 1. С.49–55.
20. Шумов А.Е., Александров Н.Г., Савватеева О.А., Крестинин А.В. // Сб. трудов «Научно-технические разработки КБ «Салют» 2012-2013 гг. Выпуск IV». 2014. Изд-во Машиностроение. С. 12–17.
21. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Куперман А.М. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2016. Т. 58. № 5. С. 439–44.
22. Смердов А.А., Таирова Л.П. // Конструкции из композиционных материалов. 2015. № 2. С. 52–58.
23. www.nanocyl.com
24. Смирнова В.Е., Гофман И.В., Иванькова Е.М., Диденко А.Л., Крестинин А.В., Зверева Г.И., Светличный В.М., Юдин В.Е. // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2013. Т. 55. № 4. С. 427–437.
25. Gofman I., Zhang B., Zang W., Zhang Yu., Song G., Chen C., Li Y. // J. Polym. Res. 2013. 20:258
26. Yu A., Hu H., Bekyarova E., Itkis M.E., Gao J., Zhao B., Haddon R. C. // Composites Science and Technology. 2006. V. 66. P. 1190–1197.
27. Chae H.G., Sreekumar T.V., Uchida T., Kumar S. // Polymer. 2005. V. 46. P. 10925–10935.
28. Chae H.G., Minus M.L., Kumar S. // Polymer. 2006. V.47. N 10. P.3494–3504.
29. Chae H.G., Minus M.L., Rasheed A.R., Kumar S. // 2007. Polymer. V.48. P.3781–3789.
30. Liu Y., Kumar S. // Polym. Rev. 2012. V. 54. P. 234–258.
31. Zhang Y., Song K., Meng J., Minus M.L. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. P. 807.

УДК 629.067

Распространение биодеструкторов полимерных композиционных материалов в природных средах

Лаптев А.Б.¹, д.т.н.; Турова Т.П.², д.б.н.;

Голубев³ А.В.; Киреев Д.М.³, к.т.н.

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

²*Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского, ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва*

³*ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа*

Аннотация:

Расширение производства, применения и утилизации полимерных композиционных материалов связано с их высокой стойкостью в природных средах. Однако уже сейчас на биологических очистных сооружениях активно развиваются бактерии, способные к биодеструкции полимеров. С течением времени и с появлением большого количества полимерных изделий все большее количество микроорганизмов приспосабливается к данному материалу и использует его в качестве питательного субстрата. Для предотвращения биодegradации ПКМ необходимо пересмотреть ряд мер по контролю за использованием, хранением и утилизацией конструкций и изделий из данного типа материалов для обеспечения длительных сроков эксплуатации.

Ключевые слова:

биодegradация ПКМ

Создание новых конструкционных материалов на основе полимерных композитов является приоритетным направлением развития материаловедения в последние годы. Процесс замены во многом связан с низкой коррозионной стойкостью металлических материалов и необходимостью для защиты металлов использования специальных технологий и экологически вредных тяжелых металлов. Пока полимерные композиционные полимерные материалы (ПКМ) имеют достаточно высокую стабильность свойств в природных средах, они не подвержены коррозии и не требуют дополнительных средств защиты. Высокая стабильность материала в естественных условиях подразумевает использование конструкций с меньшими толщинами, весом и с большими удельными нагрузками. Однако для ПКМ сравнительно сложно подсчитать коэффициенты запаса прочности, Практически ручная укладка слоёв, недостаточное перемешивание, образование внутренних дефектов и, кроме того, значительное снижение свойств при насыщении влагой, подверженность старению и биоповреждению создают труднопрогнозируемые риски использования данного вида материала, приводят к увеличению коэффициентов запаса и увеличению веса конструкций и снижению экономической эффективности технологий и производимых изделий [1–5].

В данной работе исследован риск биоповреждения ПКМ при эксплуатации в природных средах. Он связан с такими признанными процессами, как глобальное потепление климата, при котором постоянно размножается и увеличивается объем микроорганизмов, микрогрибов, водорослей и растений; таяние ледников приводит к высвобождению из льда реликтовых форм бактерий и вирусов, механизмы жизнедеятельности которых слабо изучены и могут приводить как к заболеваниям людей и животных, так и к ферментативному разложению материалов.

1. Риск биоповреждения связан с повсеместным использованием экологически чистых систем биологической очистки стоков, в которых

биологически активный ил, состоящий из бактерий, водорослей, беспозвоночных и простейших организмов разрушает сложные органические соединения и яды и либо использует их в качестве питательного субстрата, либо превращает их в экологически безопасные вещества. Микроорганизмы наиболее легко приспосабливаются к изменению условий (температуры, давления, влажности, минерализации, pH и др.) и источника получения питательных веществ организмов за счет короткого жизненного цикла, постоянных мутаций, изменений и быстрого размножения. Постепенно иловые организмы приспосабливаются к веществам, поступающим на биологическую очистку, и специализируются на специфических химических соединениях. Большое количество нефтехимических и фармакологических предприятий создает условия для появления микроорганизмов, способных усваивать такие соединения как полиэтилен, фенол, парафиновые углеводороды, а также антибиотики и другие препараты, утилизируемые в стоках.

На рисунке 1 приведено распределение предприятий фармакологической и химической промышленности по территории РФ, из которого видно, что наиболее густонаселенные районы Центрального, Приволжского, Уральского и Западно-Сибирского региона имеют наибольшее количество предприятий и соответствующее количество загрязненных вод.



Рис. 1 – Расположение предприятий химической и фармакологической промышленности в Российской Федерации

Сточные воды промышленных предприятий сбрасываются после предварительной очистки в открытые водоёмы. Качество воды при этом оценивается по показателям содержания опасных химических веществ и содержанию патогенных микроорганизмов, опасных для людей. При этом микроорганизмы-биодеструкторы в сточных водах не учитываются и сливаются в реки в неограниченном количестве.

На сегодняшний день широко используются только три метода утилизации пластмасс: захоронение, сжигание и рециркуляция (переработка). Каждая технология имеет свои преимущества и недостатки. Свалки и сжигание отходов приводят к выбросу опасных вторичных загрязнителей в окружающую среду, и свалки требуют больших участков земельного пространства. Рециркуляция решает экологические проблемы свалки и сжигания, однако этот процесс является относительно неэффективным и ограничивающим фактором является снижение качества получаемого полимера. Этот процесс также менее рентабелен, и, следовательно, меньше стимулов для инвестиций в предприятия по переработке.

Биодеградация, по мнению авторов, является привлекательным

вариантом для экологически чистого и эффективного удаления пластмассовых отходов. На сегодняшний день еще не разработаны технологии, позволяющие реально утилизировать ПЭТФ путем биodeградации в коммерческих масштабах; однако в области биodeградации по-прежнему проводятся активные исследования в этой области, и, учитывая огромный метаболический потенциал микроорганизмов, ожидается, что это просто вопрос времени, прежде чем будут разработаны эффективные способы биodeградации полимеров.

Глобальное потепление, что бы ни говорили, в значительной степени отражается на таянии ледников и повышении температуры на арктическом побережье Российской Федерации [6–9]. Повышается влажность и облачность на большей территории страны, то есть становится более тепло и более сыро, что приводит к значительному ускорению процессов роста и размножения бактерий, которые еще и дополнительно культивируются БОС. Постепенно меняется флора и фауна. О чем мы можем только догадываться по отдельным сообщениям об исчезновении какого-то вида животных и появлении в реках средней полосы пираний и крокодилов.

В некоторых современных публикациях отражено воздействие климата и микроорганизмов на сохранение свойств материалов, конструкций и технических изделий. Так в [10] приводятся данные расчетов статической прочности для ПКМ после реальной экспозиции в умеренном климате и подсчитанные с учетом метеорологических параметров усредненных за последние пятьдесят лет. Воздействие современного климата гораздо губительнее для ПКМ, чем несколько десятилетий назад. Снижение несущей способности ПКМ в климатических условиях связано, прежде всего, с влагонасыщением, которому способствуют повышение влажности, снижение количества солнечных дней и появление на поверхности пленок микроорганизмов, постоянно увлажняющих поверхность и разрыхляющих ее продуктами своей жизнедеятельности (углекислота, муравьиная, уксусная,

малеиновая и другие кислоты).

Одной из наиболее коррозионноопасных групп организмов по отношению к металлам в Черном море являются морские губки класса *Calcispongiae*. Продукты их жизнедеятельности приводят к подкислению приповерхностных слоев воды выдыхаемой губками углекислотой, что вызывает коррозию и образование карбонатных отложений.

Постепенно течением рек бактерии в сточных водах предприятий распространяются по всей акватории и благоприятном стечении обстоятельств – наличии в воде субстрата для питания (полимерные материалы, углеводороды и др. органические вещества) начинают активно размножаться.

При выполнении работ по гранту РФФИ «Физическое и химическое воздействие организмов биодеструкторов на полиэфирные материалы в различных климатических зонах» в рамках конкурса: «Воздействие организмов-деструкторов на материалы (металлы и сплавы, полимеры, полимерно-композиционные материалы, керамика, бетоны, лакокрасочные покрытия, резины, герметики) и топлива, изучение процессов биологической коррозии и деструкции в различных климатических зонах» была проведена экспозиция образцов стали, полистирола и ПЭТФ в воде различной минерализации и в различных климатических зонах. Исследование образцов полимерных материалов позволили на основании анализа прочностных свойств, отложений на поверхности позволили оценить стадийность процесса биообрастания и биодеструкции на начальном этапе – до 60 суток экспонирования.

Установлено, что по мере обрастания поверхности происходит образование отложений механических примесей и водорослей (рис. 2). Затем постепенное зарастание поверхности бактериями и отложениями солей кальция (как в морской, так и оборотной воде) до практически полного заполнения поверхности. На первом этапе под действием водорослей

происходит окисление выделяемым водородными в процессе фотосинтеза кислородом поверхности образцов и ее упрочнение. На втором этапе после 30–40 суток экспонирования происходит насыщение образцов полимера влагой и деструкция поверхности продуктами метаболизма и ферментами бактерий (рис. 3), что приводит к падению как прочности, так и пластичности образцов полистирола и полиэтилентерефталата.

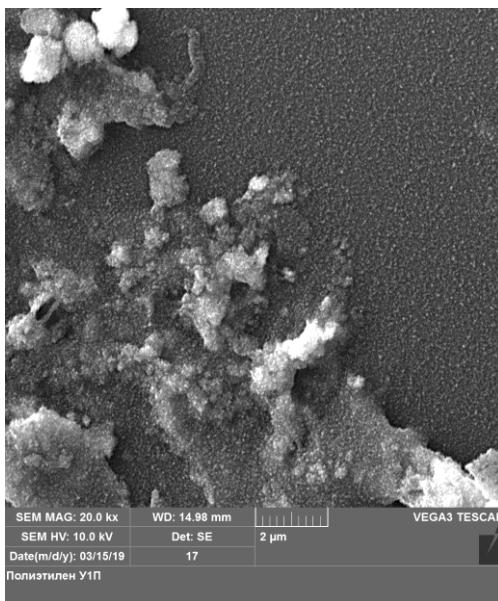


Рис. 2 – Обрастание поверхности ПЭТФ биопленкой и солями кальция

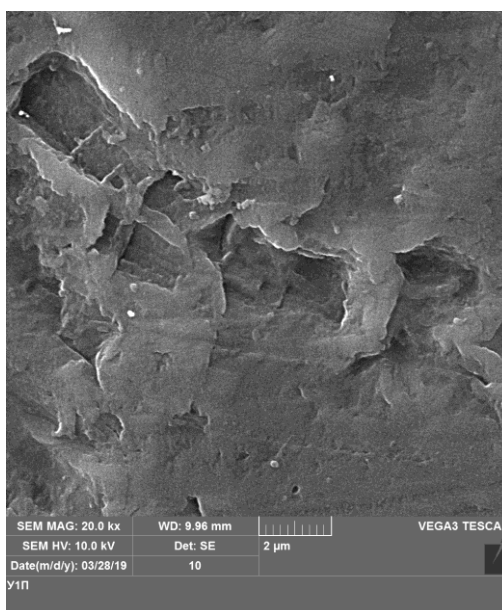


Рис. 3 – Повреждение ПЭТФ под биопленкой

В результате применения высокопроизводительного секвенирования V3–V4 региона гена 16S рРНК были получены библиотеки фрагментов гена 16S рРНК для каждой из 9 проб бактериальных образцов на подложке ПЭТФ из различных сред обитания: промышленной оборотной воды (группа «industrial»), морской воды (группа “marine”) и пресной воды (группа “fresh”). Группирование библиотек на родовом уровне приведено на графике PCA, построенном с помощью программы ClustVis (рис. 4) для 50 наиболее обильных родов, выявленных в библиотеках. Результаты графика PCA свидетельствуют о том, что бактериальные сообщества исследуемых групп образцов достоверно различаются между собой на родовом уровне. Таким образом, каждый водоём продуцирует свою уникальную микрофлору на подложке ПЭТФ, особенности которой определяются источниками питания и условий жизнедеятельности.

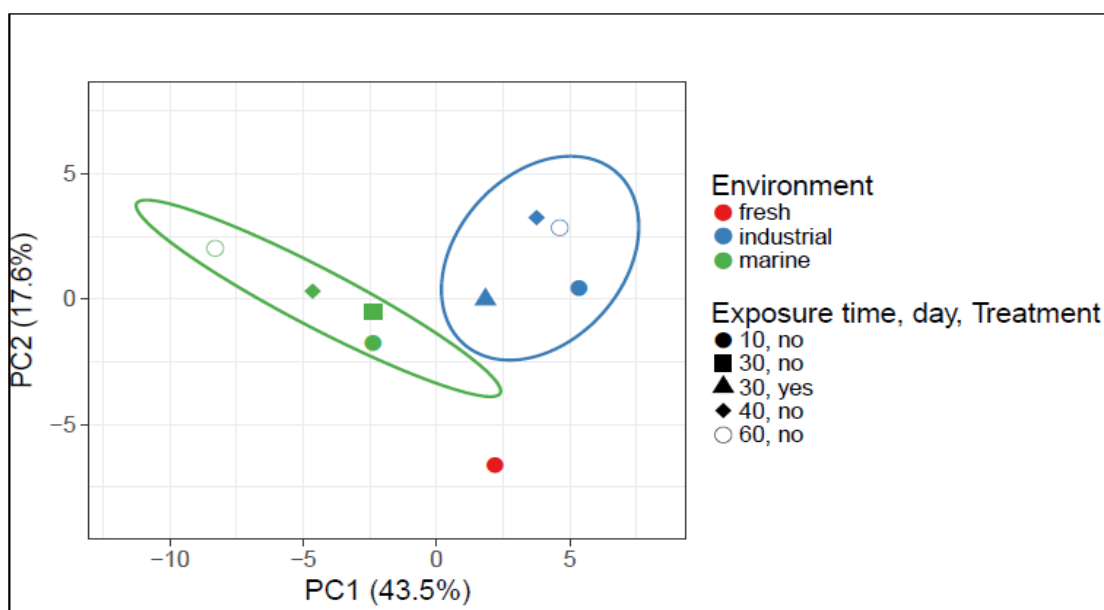


Рис. 4 – Распределение видов микроорганизмов по типам воды

Применение некоторых современных компьютерных программ позволяют *in silico* проследить потенциальные пути метаболизма и состав ферментов, их осуществляющих, на основании выявленного родового состава бактериальных сообществ. Так, с помощью модуля “Local Mapper”

программы iVikodak был проведен анализ ферментов пути метаболизма “Деградация полициклических ароматических углеводов”, присутствующих в исследуемых природных сообществах. В результате этого анализа среди ферментов этого пути, присутствие которых предсказано в исследуемых бактериальных сообществах, были обнаружены оба фермента, осуществляющие катаболизирование терефталевой кислоты до протокатеховой кислоты, причем эти ферменты были наиболее представлены в группе “industrial”. Эти данные подтверждают возможность осуществления бактериями группы “industrial” катаболизации, по крайней мере, промежуточного метаболита деградации ПЭТФ – терефталевой кислоты. Этот же модуль программы iVikodak позволяет оценить вклад различных таксонов бактерий в осуществление анализируемого пути метаболизма. По результатам анализа этот вклад различался для исследуемых групп сообществ. В биологических пробах, взятых с образцов материалов в оборотной воде, наиболее активными были представители родов гаммапротеобактерий *Pseudomonas* и *Aeromonas*, а также родов бетапротеобактерий *Acidovorax* и *Hydrogenophaga*; в пробах, взятых с образцов в Геленджике – родов альфапротеобактерий *Erythrobacter*, *Marivita* и *Altererythrobacter*; в пробах, взятых с образцов в Горетово – род бетапротеобактерий *Aquabacterium*. Поскольку именно для представителей рода *Pseudomonas*, согласно литературным данным, показана способность к деградации ПЭТФ, именно они, а возможно, и *Acidovorax*, могут быть бактериями-деструкторами ПЭТФ в исследуемых сообществах (Рис. 5).

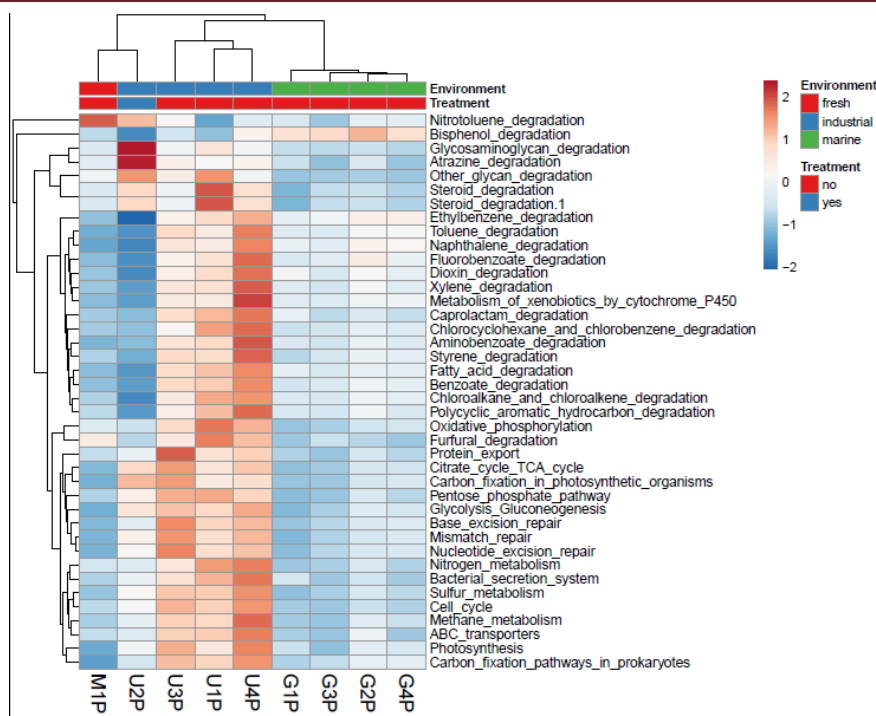


Рис. 5 – Активность микроорганизмов-биодеструкторов в отобранных пробах (где M1P — проба, отобранная после 10 дней экспозиции в Можайском водохранилище (Fresh), U1H, U2P U3P U4P — после 10, 20, 40 и 60 дней в оборотной воде нефтехимического предприятия (Industrial), G1P G2P G3P G4P – после 10, 30, 40 и 60 дней в воде Черного моря (Marine))

Размножение и распространение таких организмов, как обнаруженные в оборотной воде представители рода *Pseudomonas* и *Acidovorax*, может привести к разрушению на окружающей территории не только пластикового мусора, но и изделий длительной эксплуатации — трубопроводов, зданий и сооружений, при изготовлении которых используются полимерные материалы [12–17].

В настоящее время значительное количество исследователей занимается выделением и использованием вновь открытых штаммов, осуществляющих биологическую деструкцию полимерных материалов [18–23]. Авторами приведенных статей дискутируются вопросы модификации и использования ферментативного механизма этого процесса у выявленных штаммов бактерий. Однако никто не задумывается о последствиях повсеместного распространения подобного вида биодеструкторов, способных в течение короткого промежутка времени привести в негодность

не только изделия из пластика в виде биев, перегородок, корпусов судов, но и привести к разрушению лакокрасочных покрытий, защищающих практически все металлические конструкции.

Для обеспечения работоспособности технических изделий, объектов инфраструктуры и сооружений необходимо учитывать возможность биологического заражения штаммами-биодеструкторами, ранее не встречавшимися в данной местности. Исследование биоценозов в различных регионах, производствах, водоемах и других локальных отличающихся условиями окружающей среды, объектов позволит в значительной мере предотвратить преждевременное разрушение объектов инфраструктуры под действием биологической деградации и деструкции материалов.

Выводы:

Отсутствие контроля в сточных водах промышленных предприятий микроорганизмов — биодеструкторов может привести к распространению данного типа микрофлоры и снижению сроков безопасной эксплуатации сложных технических систем из ПКМ.

Захоронение отходов ПКМ может привести к развитию микроорганизмов-биодеструкторов в регионах захоронения и дополнительному распространению микроорганизмов-биодеструкторов.

Для предотвращения биодеградации ПКМ необходимо пересмотреть ряд мер по контролю за использованием, хранением и утилизацией конструкций и изделий из данного типа материалов для обеспечения длительных сроков эксплуатации.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований Договор № 18-29-05033\19 на выполнение гранта «Физическое и химическое воздействие организмов биодеструкторов на полиэфирные материалы в различных климатических зонах».

Литература

1 Ахияров Р.Ж., Бугай Д.Е., Лаптев А.Б. Проблемы подготовки оборотных и сточных вод предприятий нефтедобычи // Нефтепромысловое дело. 2008. № 9. С. 61–65.

2 Ахияров Р.Ж., Лаптев А.Б., Ибрагимов И.Г. Повышение промышленной безопасности эксплуатации объектов нефтедобычи при биозаражении и выпадении солей методом комплексной обработки пластовых вод // Нефтепромысловое дело. 2009. № 3. С. 44–46.

3 Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В. Основные направления исследований сохраняемости свойств материалов под воздействием климатических и эксплуатационных факторов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 547–561.

4 Shosuke Yoshida, Kazumi Hiraga, Toshihiko Takehana, Ikuo Taniguchi, Hironao Yamaji, Yasuhito Maeda, Kiyotsuna Toyohara, Kenji Miyamoto, Yoshiharu Kimura, Kohei Oda. A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate) // Science. 11 Mar 2016: Vol. 351, Issue 6278, pp. 1196-1199. DOI: 10.1126/science.aad6359.

5 Rani, M., Shim, W.J., Jang, M., Han, G.M., Hong, S.H. Releasing of hexabromocyclododecanes from expanded polystyrenes in seawater -field and laboratory experiments // Chemosphere. 2017. 185, P. 798–805.

6 Palm, G.J., Reisky, L., Böttcher, D., Bornscheuer, U.T., Weber, G. Structure of the plastic-degrading Ideonella sakaiensis MNETase bound to a substrate // Nature Communications. 2019. 10 (1), 1717.

7 Теремова М. И., Воробьева С. В., Романченко А. С. Углевородокисляющие бактерии как потенциальные деструкторы полиэтилена высокого давления // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. Выпуск № 11 / 2011, С. 133–138.

8 Кривушина А.А., Горяшник Ю.С. Способы защиты материалов и изделий от микробиологического поражения (обзор) // Авиационные

материалы и технологии, 2017. №2 (47). С.80–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-80-86.

9 Gregory M. R. Environmental implications of plastic debris in marine settings entanglement, ingestion, smothering, hangers-on, hitchhiking and alien invasions // *Philosophy Transaction Rich Society London Bay Biology Science*. 2002. 364. PP. 2013–2025.

10 Law, K. L., Morét-Ferguson, S., Maximenko N. A., Proskurowski, G., Peacock E. E., Hafner, J., Reddy, C. M. (2010). Plastic accumulation in the North Atlantic Subtropical Gyre // *Science* 3. PP. 1185–1188.

11 Carson, H. S., Colbert, S. L., Kaylor, M.J., McDermid K. J. Small plastic debris changes water movement and heat transfer through beach sediments // *Mar. Pollut. Bull.* 2011. 62. PP. 1708–1713.

12 Hadad D., Geresh S., Sivan A. Biodegradation of polyethylene by the thermophilic bacterium *Brevibacillus borstelensis* // *Jornal Application Microbiology*. 2005. 98. PP. 1093–1100.

13 Maeda Y., Nakayama A., Iyoda J., Hayashi K., Yamamoto N. Synthesis and biodegradation of the copolymers of succinic anhydride with various oxiranes // *Kobunshi Ronbunshu*. 1993.50. PP.723–729.

14 А.М. Коган, Е.В. Николаев, А.В. Голубев, А.Б. Лаптев, Д.А. Мовенко. Этапы биообращения и коррозии стали в Черноморской воде // *Электронный журнал «Труды ВИАМ»*. №6 (78) 2019. С. 83–94. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-84-9442 (дата обращения 08.07.2019 г.)

15 Лаптев А.Б., Голубев А.В., Киреев Д.М., Николаев Е.В. к вопросу биодеструкции полимерных материалов в природных средах (обзор). *Труды ВИАМ*. 2019. № 9 (81). С. 100–107. doi.org/ 10.18577/2307-6046-2019-0-9-100-107.

16 Коган А.М., Лаптев А.Б., Мовенко Д.А. биообращение и биокоррозия стали в морской воде. В сборнике: *Климат-2019: Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические*

системы материалы IV Всероссийской научно-технической конференции. 2019. С. 217–222.

17 Лаптев А.Б., Турова Т.П., Соколова Д.Ш. деструкция полиэфиров микроорганизмами-обрастателями в водных средах. В сборнике: Климат-2019: Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы материалы IV Всероссийской научно-технической конференции. 2019. С. 212–216.

18 Куршев Е.В., Николаев Е.В., Голубев А.В., Лаптев А.Б. Биодеструкция термопластов на основе полиэфиров в водных средах различной минерализации. В сборнике: Климат-2019: Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы материалы IV Всероссийской научно-технической конференции. 2019. С. 227–232.

19 Мовенко Д.А., Лаптев А.Б., Голубев А.В., Киреев Д.М. Анализ биодеструкции поверхности материалов в системе охлаждающей воды нефтехимического предприятия. Труды ВИАМ. 2019. № 7 (79). С. 112–124. doi.org/ 10.18577/2307-6046-2019-0-7-112-124.

20 Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Куршев Е.В., Горяшник Ю.С. Особенности биодеструкции термопластов на основе полиэфиров в различных климатических зонах. Труды ВИАМ. 2019. № 7 (79). С. 84–91. doi.org/ 10.18577/2307-6046-2019-0-7-84-91.

21 Няникова Г.Г., Царовцева И.М., Бухарев Г.М., Лаптев А.Б. Определение состава микробного сообщества, выделенного с поверхности типовых образцов материалов, экспонированных в прибрежной зоне Баренцева моря. Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2019. № 49 (75). С. 101–107.

22 Коган А.М., Николаев Е.В., Голубев А.В., Лаптев А.Б., Мовенко Д.А. Этапы биообрастания и коррозии стали в черноморской воде. Труды ВИАМ.

2019. № 6 (78). С. 84–94. doi.org/ 10.18577/2307-6046-2019-0-6-84-94

23 Лаптев А.Б., Бугай Д.Е., Александров А.А., Ларионов В.И. Экологические и биологические факторы воздействия на сложные технические системы. Безопасность в техносфере. 2017. Т. 6. № 4. С. 21–30.

УДК 678

Новые возможности 3D-ткачества для получения объёмно-армирующих преформ

Белинис П.Г.¹, к.т.н.; Лукьяненко Ю.В.¹

¹Лаборатория 3D-ткачества КНИТУ-КАИ, г. Казань

Аннотация:

На сегодняшний день композиционные материалы на основе 3D-цельнотканых объёмно-армированных преформ все больше находят применение в аэрокосмическом машиностроении. Такие композиционные материалы имеют повышенную стойкость к расслаиванию, отличаются высокими усталостными показателями, высокой прочностью в зоне концентраторов напряжений. Использование таких преформ позволяет упростить проблему соединений в сборных конструкциях, обеспечить возможность автоматизации производства. Новые возможности 3D-ткачества расширяют потенциальные области применения армированных композитов в различных отраслях.

Ключевые слова:

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

Композиты конструкционного назначения в большинстве случаев имеют слоистую структуру, полученную путём наложения слоев волокнистых материалов друг на друга.

К недостаткам слоистых композитов относят, недостаточное противодействие межслоевому сдвигу и возможность расслоения в процессе эксплуатационных нагрузок. Преодолеть эти недостатки можно с помощью цельнотканой объёмно-армирующей преформы, имеющей ортогональное армирование (армирование в трёх направлениях).

Одним из способов получения объёмно-армирующих преформ, является технология объёмного ткачества, – так называемое 3D-ткачество. Это сравнительно новая и достаточно сложная технология получения объёмных тканей большой толщины, у которых нити расположены не только в горизонтальной плоскости, но и в вертикальном направлении (или наклонном, близком к вертикальному).

Принципы структурного строения трехмерных тканей имеют большие перспективы для получения армирующих наполнителей для композиционных материалов. В наше время эта инновационная технология, наконец, оказалась по настоящему востребованной. И эту технологию развивает Казанский Национальный Исследовательский Технический Университет (КНИТУ-КАИ им. А.Н. Туполева), где организована лаборатория 3D-ткачества, для разработки и промышленного внедрения этой технологии.

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

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

Выбор оптимального варианта армирующего текстильного наполнителя играет очень важную роль в оптимизации свойств

применяемого композиционного материала. Среди армирующих текстильных наполнителей распространение получили различные виды объёмных (многомерных) текстильных наполнителей, получаемых методом ткачества, плетения, вязания.

Разнообразие структурных схем армирования и существенные различия в принципах построения армирующего каркаса даже в пределах одного класса композиционных материалов обуславливают трудности разработки расчётных моделей упругих свойств материала. Строго упорядоченная ортогональная структура армирующего каркаса, получаемого методом 3D-ткачества в наибольшей степени приспособлена для разработки расчётных моделей свойств материала.

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

Из нашего многолетнего опыта работы с имеющимся ткацким оборудованием и опыта его модернизации для получения новых технологических возможностей, мы пришли к решению о необходимости разработки и изготовления нового челночного ткацкого станка в максимальной степени адаптированного для получения на нем цельнотканых объёмных изделий сложной геометрической формы и внутренней армирующей структуры.

На рисунке 1 показана 3D-модель разработанного и изготавливаемого нами автоматизированного челночного ткацкого комплекса. В комплексе с

шпулярником и вспомогательными устройствами он имеет достаточно внушительные размеры (длина составляет 20 м, высота 4 м, ширина 2,5 м)

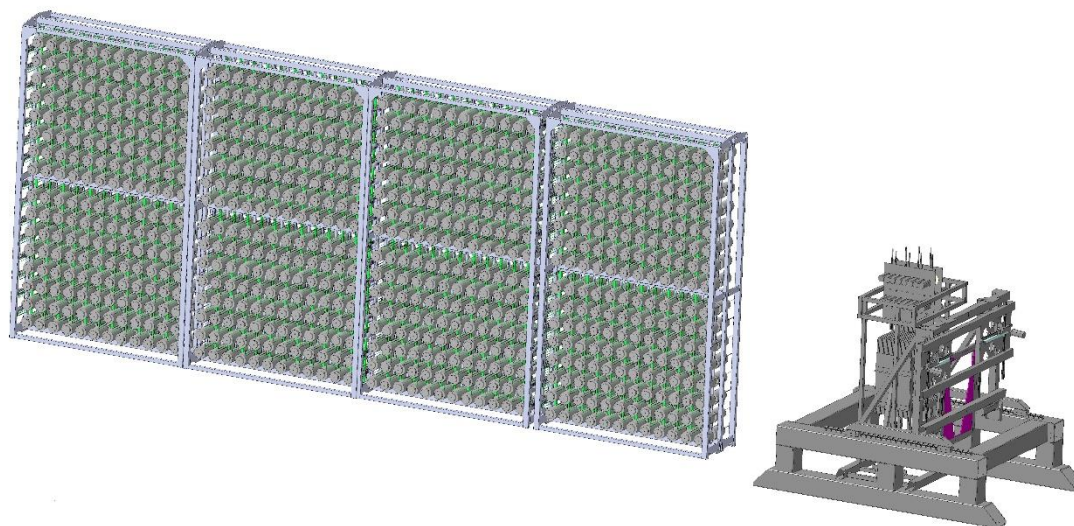


Рис. 1 – 3D-модель ткацкого станка

На данном оборудовании возможно будет изготавливать 3D-преформы шириной 600 мм, толщиной до 250 мм, длиной до 5000 мм. Все подвижные части станка не имеют жесткой механической связи друг с другом и приводятся в движение сервомоторами, что позволяет программировать цикл работы станка самым оптимальным способом, в котором можно минимизировать разрушение углерода в ходе технологического процесса

В конструкцию станка заложены следующие возможности:

- изменение ширины изделия с сохранением всех продольных армирующих элементов за счет технической возможности изменять расстояние между ними.

- изменение толщины (высоты) формируемого изделия от нескольких миллиметров до 250 миллиметров.

- Формирование закреплённых краёв изделия, предотвращающее рассыпание структуры в процессе последующей подготовки к формованию и пропитки связующим.
- Изменение профиля изделия и возможность формирования продольных и поперечных выступов и углублений.
- Изменение структуры армирования в специальных зонах изделия.
- Формирование участков изделия свободных от армирования, куда вставляются закладные элементы, с обтеканием этих зон армирующими нитями без их отсечения.
- Электронное, независимое управление всеми механизмами станка.
- Электронное программное управление последовательностью процесса формирования изделия.
- Возможность изготовления плоских и объёмных изделий спиралевидной формы.

Для проектирования используются как классические, так и современные методы компьютерного проектирования структур переплетений армирующих нитей (Рис. 2) и поддерживается сотрудничество с разработчиками новых, более совершенных систем компьютерного проектирования для разработки сложных объёмных структур, получаемых методами 3D-ткачества.

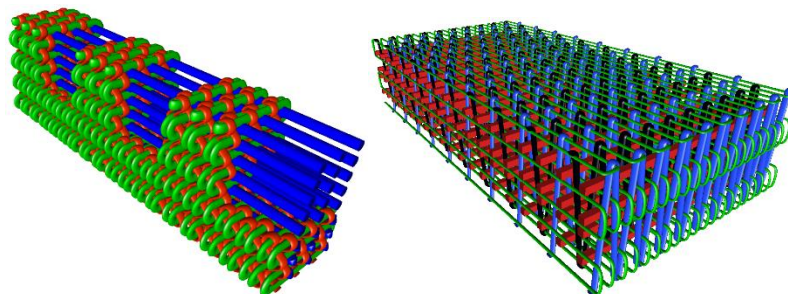


Рис. 2 – Пример трехмерных армирующих структур, выполненных методом компьютерного проектирования 3D Weave [1]

Объемные, трехмерные армирующие наполнители, получаемые методом 3D-ткачества, могут быть тонкостенными (Рис.3) и толстостенными (Рис. 4).

Тонкостенные (Рис. 3) – имеют сложный профиль и предназначены для формирования легких объемных, тонкостенных пустотных панелей или тонкостенных профилей, которые могут менять свой профиль, структуру и толщину по длине профиля. [1]



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

Толстостенные (полнотелые) (Рис. 4) – представляют собой объемную армирующую структуру, для формования объемных пластин или матов, весь объем которой заполнен армирующими нитями, расположенными в трех перпендикулярных направлениях, образуя ортогональную структуру армирования. Но возможно и более сложное строение, когда к ортогональному строению добавляются нити, идущие под углом к вертикали. Отформованные на базе таких армирующих структур ПКМ пластины, могут подвергаться механической обработке, с учетом расположения армирующих элементов внутри неё [1].



Рис. 4 – Фотографии объемных трехмерных структур, получаемых методом 3D-ткачества [1]



Рис. 5 – Многомерно-армированная углеродная преформа для углерод-углеродного композиционного материала [2]

Многомерно-армированные углерод-углеродные композиционные материалы (Рис. 5) представляют собой материалы на основе углеродной матрицы и плетеного каркаса трех- или четырехмерной структуры из углеродного волокна.

Предназначены для использования в изделиях высокотемпературной, атомной и ракетно-космической техники.

Многомерно-армированные углерод-углеродные композиционные материалы в силу уникально высокой термopрочности и эрозионной стойкости нашли применение в конструкциях ракетных двигателей твердого топлива и тормозных устройствах современной авиационной техники.

Трех- и четырехмерно армированные углерод-углеродные композиционные материалы выпускаются АО «НИИГрафит» в виде цилиндрических заготовок и параллелепипедов по серийным технологическим процессам [2].

Анализируя различные типы композиционных материалов, мы обратили внимание на изделия имеющие четкую ортогональную структуру. Армирующая решетка собирается вручную из небольших армирующих элементов в виде углеродных спиц, длиной 10–20 см, в конструкцию кубической формы, для последующего получения УУКМ изделий.

Применение 3D-ткачества для получения таких преформ ортогональной структуры, может дать перспективу автоматизации такого процесса и увеличения производительности.

Для изготавливаемого нами станка (Рис. 1) разработана технология радиального ткачества с помощью которой можно получать изделия цилиндрической формы, в виде сектора тела вращения (Рис. 6).

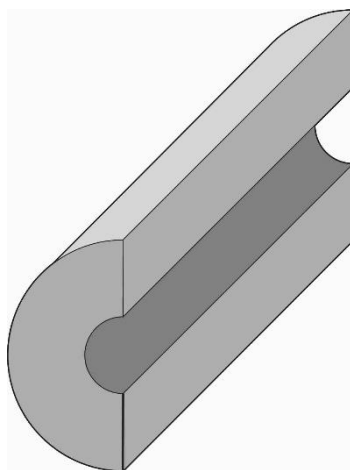


Рис. 6 – Схема 3D-преформы радиального ткачества

В таких преформах одна из армирующих систем (Рис.7 – Красный цвет) располагается по концентрическим траекториям параллельно цилиндрической поверхности преформы. Другая армирующая система расположена по радиальным траекториям (Рис.7 – Зеленый цвет). И третья

система расположена вдоль длины преформы (Рис.7 – Фиолетовый цвет), параллельно внешней поверхности.

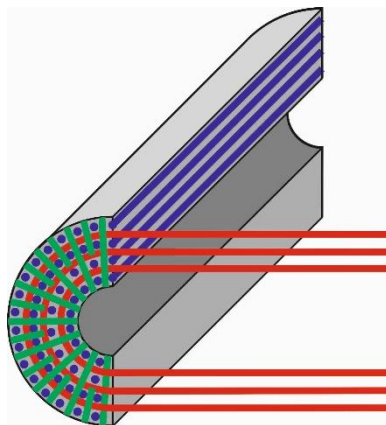


Рис. 7 – Схема 3D-преформы радиального ткачества с расположением армирующих нитей

Данную преформу радиальной структуры можно изготавливать с изменяемым вдоль длины профилем цилиндрической поверхности (Рис. 8)

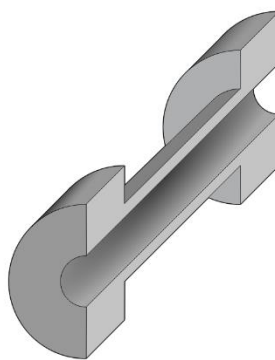


Рис. 8 – Схема 3D-преформы радиального ткачества с изменением профиля

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

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

Следует отметить и возможность прогнозирования прочностных характеристик изделия на базе объемно-армирующей преформы. Поскольку при проектировании структуры 3D-преформы учитывается каждая армирующая нить и её расположение в объёмной структуре преформы, то учитывая физико-механические характеристики армирующих нитей и связующего, можно прогнозировать и некоторые физико-механические характеристики ПКМ изделия, на базе этой преформы. А после проведения серии физико-механических испытаний изделий, на основе результатов этих испытаний, можно составить более точную методику расчета физико-механических характеристик изделия на базе конкретной 3D-преформы. Тем более, что преформы выработанные на станке будут единообразны. Возможность прогнозирования и расчетов по результатам испытаний, позволяет выполнить последующую корректировку структуры преформы, с целью получения оптимальных прочностных характеристик ПКМ изделия.

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

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

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

Использование 3D-ткачества в современном наукоемком производстве, для получения конструкционных материалов и объемно-армирующих преформ создает перспективы развития и применения новых решений в высокотехнологичных отраслях российской промышленности. [1]

Литература

1. Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения: материалы III Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 29 нояб. 2018 г.), [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». – М.: ВИАМ, 2018. – 406 с. Доклад: Возможности 3D-ткачества, для изготовления цельнотканых объемно-армирующих преформ для ПКМ, УУКМ и конструкционных изделий.
2. <http://niigrafit.ru/produktsiya/kompozity.php>

УДК 667.657

Лакокрасочные покрытия для защиты полимерных композиционных материалов

Меркулова Ю.И.¹, к.т.н.; Кузнецова В.А.¹, к.т.н.

yuliya-merkulova@inbox.ru

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

Аннотация:

Исследованы свойства систем лакокрасочных покрытий (ЛКП) на основе фторполиуретановой эмали ВЭ-69 в сравнении с отечественной эмалью УР-1161 и импортным аналогом С21/100 фирмы Акзонобель после факторов старения. Установлено, что после воздействия факторов старения система лакокрасочных покрытий на основе эмали ВЭ-69 обладают высокой стойкостью к действию агрессивных жидкостей, к УФ излучению, высокими адгезионными, физико-механическими и декоративными свойствами. Показано, что 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.

Ключевые слова

фторполиуретановая эмаль, атмосферостойкость, системы ЛКП, эрозионная стойкость, контактная коррозия.

Введение

Поверхность деталей из металлических сплавов и ПКМ подвергается сложному воздействию многих факторов. Среди них: широкий диапазон температурных перепадов, интенсивная солнечная радиация, повышенная доля ультрафиолета, эрозионный износ, неизбежное воздействие при эксплуатации горюче-смазочных веществ и других агрессивных жидкостей [1–3]. При этом ЛКП несёт в себе также декоративные функции. В настоящее время на внешней поверхности изделий авиатехники применяются различные функциональные лакокрасочные материалы [4, 5]. Однако с учетом высотного УФ облучения для внешних покрытий лучше всего показывают себя ЛКМ на основе полиуретанов, отличающиеся хорошей коррозионной и светостойкостью, кроме того, они сохраняют стабильность внешнего вида эмалей, полученных на их основе [6]. Одной из разновидностью полиуретанов являются фторполиуретаны, обеспечивающие получение покрытий с лучшей влагостойкостью, а следовательно и антикоррозионной защитой, благодаря наличию атомов фтора в структуре полимера.

Основная часть

Одной из разновидностью полиуретанов являются фторполиуретаны, обеспечивающие получение покрытий с лучшей влагостойкостью, а следовательно с необходимой защитой композитов от воздействия внешних факторов. Использование созданного на протяжении нескольких десятилетий научно-технического задела по разработке ЛКМ позволило разработать ФГУП «ВИАМ» атмосферостойкую фторполиуретановую эмаль ВЭ-69 на основе фторированных полиолов с отвердителем изоцианатного типа.

Стоит отметить, что эмаль ВЭ-69 применяется не только для защиты полимерных композиционных материалов, но также для антикоррозионной защиты конструкций из алюминиевых, магниевых сплавов, сталей.

Помимо высокой атмосферостойкости фторполиуретаны отличаются от полиуретанов низким водопоглощением. Нами были проведены исследования покрытия на основе эмали ВЭ-69 в сравнении с отечественными и импортными аналогами (рисунок 1). Водопоглощение систем ЛКП на основе эмали ВЭ-69 составляет не более 1,5% после выдержки в течение 30 суток, что также подтверждено результатами испытаний адгезионных свойств указанной системы (рисунок 2).

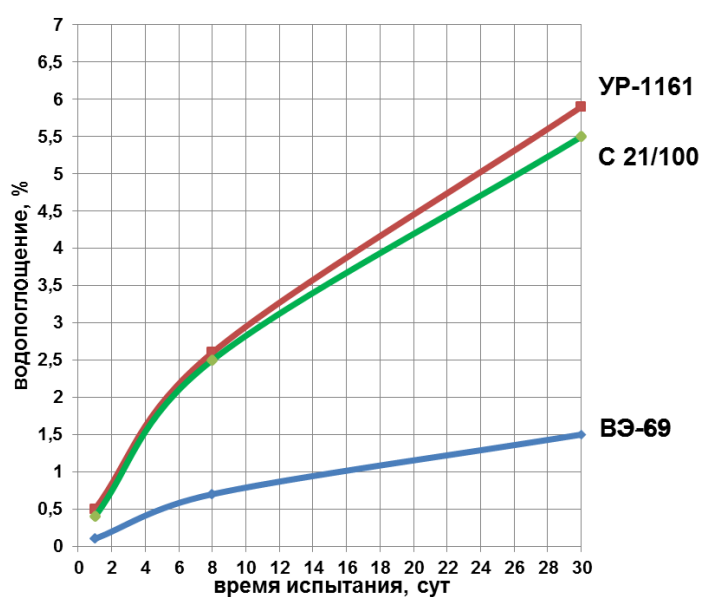


Рис. 1 – Изменение водопоглощения систем ЛКП

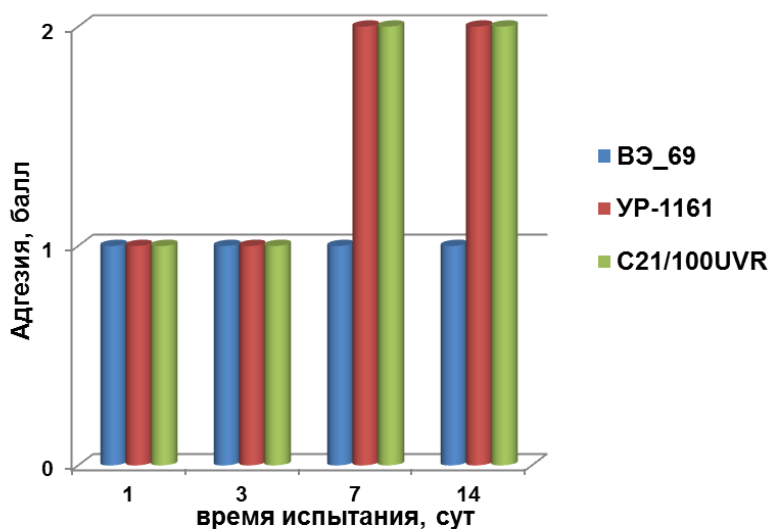


Рис. 2 – Изменение адгезии систем ЛКП после выдержки в воде в течение 14 суток

Также были проведены исследования свойств систем покрытий после воздействия факторов старения, а именно стойкость покрытий в условиях высокой влажности, и перепада температур, и стойкость ЛКП к царапанию. После 500 ч выдержки в условиях повышенной влажности внешний вид покрытий не изменился, отсутствуют вспучивания и другие повреждения, блеск покрытий на основе эмалей ВЭ-69 практически без изменений. После испытания по циклу ЛИ-14 система покрытий на основе эмалей ВЭ-69 сохраняет высокую прочность, эластичность, трещины и другие дефекты на покрытие отсутствуют (рисунок 3).

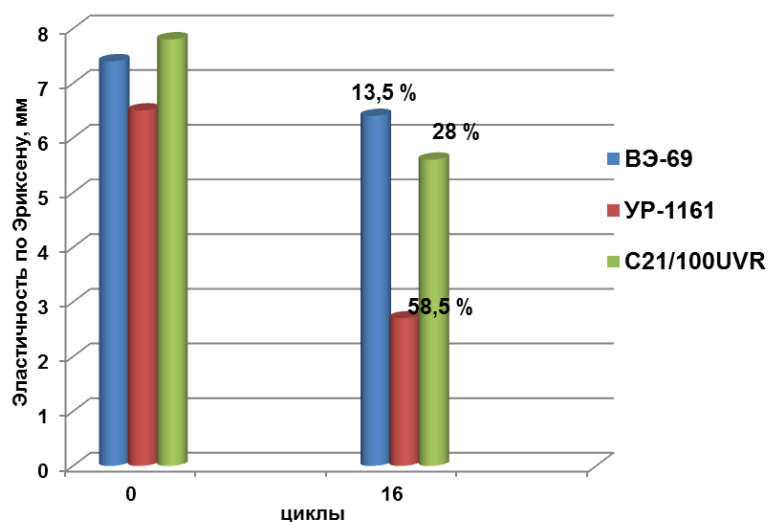


Рис. 3 – Изменение эластичности систем ЛКП после воздействия высокой влажности и перепада температур (16 циклов)

Для оценки изменения декоративных свойств изучена стойкость ЛКП к УФ излучению в аппарате искусственной погоды «АТЛАС UVCON» после выдержки в течение 1000 ч (рисунок 4).

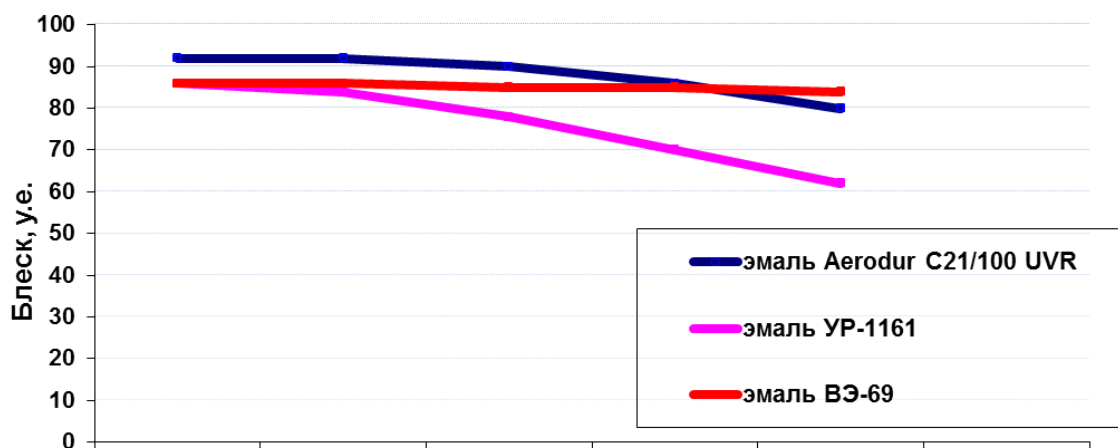


Рис. 4 – Изменение блеска покрытия после выдержки в течение 1000 ч в аппарате искусственной погоды «Атлас UVCON»

Установлено, что после 1000 часов испытания блеск эмали снизился не более чем на 5%, изменение цветности покрытий – небольшое (ΔE от 0,8 до 2,2 отн.ед.). Адгезия – высокая.

По результатам комплексных исследований установлено, что после воздействия факторов старения система лакокрасочных покрытий на основе эмали ВЭ-69 обладают высокой стойкостью к действию агрессивных жидкостей, к УФ излучению, высокими адгезионными, физико-механическими и декоративными свойствами.

С целью снижения токсичности лакокрасочных материалов и соблюдения требований экологической безопасности все большее внимание уделяется разработке и применению материалов, не содержащих токсичных пигментов, в том числе хроматов. Во ФГУП «ВИАМ» разработана и паспортизована система покрытий с применением бесхроматной грунтовки ВГ-37 и эмали ВЭ-69 (таблица 1). По результатам комплексных исследований система ЛКП рекомендована для применения на авиационных изделиях всеклиматического исполнения.

Технологические свойства системы покрытий с применением бесхроматной грунтовки ВГ-37 и эмали ВЭ-69

Тип подложки	Система ЛКП	Общая толщина, мкм	Привес покрытия, г/см ³
Алюминиевые сплавы с Ан.Окс.нхр	ВГ-37 х.с.+ 2 сл. ВЭ-69	70 – 110	120-150
Углепластик			

Использование указанной системы ЛКП позволяет исключить выделения токсичных хроматов, а также снизить трудоемкость процесса окраски так как грунтовка ВГ-37 не требует предварительного зашкурирования перед нанесением эмали.

Отдельно хотелось бы отметить, что во ФГУП «ВИАМ» разработана эрозионнотойкая радиопрозрачные система ЛКП на основе полиуретановой эмали ВЭ-71 для защиты антенных обтекателей из ПКМ. Для устранения поверхностных дефектов и защиты конструкций из ПКМ радиотехнического назначения от эрозионного воздействия, влаги и внешних воздействующих факторов окружающей среды в составе системы применяется шпатлевка ВШ-20.

Известные сейчас системы покрытий для защиты обтекателей рекомендуются в основном горячей сушки. Вышеуказанная система покрытий холодной сушки, обладает высокой эрозионной стойкостью, ремонтпригодна.

Современные конструкции год от года становятся все более сложными и многофункциональными, требуют применения металлических и полимерных композиционных материалов, возникает много соединений разнородных материалов. Поэтому защита конструкций от коррозии, старения и биоповреждений является одной из важнейших научно-технических и экономических проблем.

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.

Таблица 2

Основные свойства ВЗП-1 и ВП-1

	ВП-1	ВЗП-1
Содержание токсичных хроматных пигментов, %	100	50
Адгезия к Д16АТ Ан.Окс.нхр., стали 30ХГСА, ПКМ	1	1
Степень дисперсности, мкм	50	40
Коррозионная стойкость после испытаний в КСТ (распространение коррозии от надреза, мм)	После 2000 ч 0	После 3000 ч 0
Топливонабухаемость, %	0,7	0,6
Влагопоглощение, %	2,6	1,9
Грибостойкость, балл	2	2

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

Литература

1. Семенова Л.В., Каримова С.А., Полякова А.В. Современные комплексные системы защиты конструкций из металлических, полимерных композиционных материалов и их соединений //Новости материаловедения. Наука и техника. 2014. №3. С. 1–9.
2. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии //Авиационные материалы и технологии. 2015. №2. С. 76–87.
3. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А., Малова Н.Е. Развитие авиационных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №5. С. 49–54.

4. Семенова Л.В., Малова Н.Е., Кузнецова В.А., Пожого А.А. Лакокрасочные материалы и покрытия //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 315–327.

5. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения - основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России. // Интеллект и тех-нологии, 2016. № 2 (14). С. 16–21.

6. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А. Основные направления повышения эксплуатационных, технологических и экологических характеристик лакокрасочных покрытий для авиационной техники // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV, №1. С. 96–102.

7. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А., Малова Н.Е. Развитие авиационных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №5. С. 49–54.

УДК 622

Исследование изменения физико-химических свойств отвержденного полиимидного связующего при воздействии климатических факторов

Сарваева Г.А.¹; Лаптев А.Б.¹, д.т.н.;

Воробьев Н.Н.¹; Хасков М.А.¹, к.х.н.

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

Аннотация:

Методом факторного эксперимента построена регрессионная модель изменения твердости полиимидного связующего при воздействии температуры и влажности. Коэффициент аргумента температуры имеет отрицательное значение, а коэффициент аргумента – влажности – положительное, следовательно, варьируя значения температуры и влажности и их переменного воздействия можно обеспечивать сохраняемость свойств материала на требуемом уровне. Показано, что связующее ВС-51 достаточно стойкое и в отсутствие сильного и длительного перегрева или увлажнения (недостижимых в реальных условиях) может длительно эксплуатироваться без изменения требуемых механических характеристик.

Ключевые слова

ПКМ, воздействие температуры и влажности

Для учёта воздействия климатических и внешних воздействующих факторов (коррозия, старение и биоповреждение), в настоящее время, приняты два основных вида климатических испытаний изделий и образцов материалов – это натурные и ускоренные климатические испытания. Натурные климатические испытания проводятся на открытых площадках климатических станций, находящихся в различных климатических поясах, и позволяют оценить изменение свойств материалов в реальных условиях эксплуатации. Ускоренные (лабораторные) климатические испытания на воздействие коррозии, старения и биоповреждения, позволяют оценить стойкость сплавов и ПКМ при воздействии искусственно созданных факторов окружающей среды. Для установления механизма разрушения в металлических материалах при натурной экспозиции необходимо проведение длительных испытаний, до 10–15 лет [1, 2] для ПКМ – до 15 лет. Результаты по скорости и механизму разрушения металла при коррозионном воздействии в условиях ускоренных испытаний можно получить в течение 0,5–1 года [2], при этом, как правило, занижается прогнозный срок безопасной эксплуатации металла и изменяется механизм коррозионного разрушения.

Определенный, как правило, на 20 лет службы ресурс планера ВС в период его эксплуатации продлевается «по состоянию», при условии тщательной диагностики и проведения ремонтных работ в условиях авиаремонтного предприятия [3, 4] и может поэтапно достигать 45-50 лет. Для материалов, планируемых к применению в изделиях всеклиматического исполнения (по ГОСТ 15150-68), отсутствие прямых данных по климатической стойкости в условиях различных климатических зон не позволяет гарантировать сохраняемость свойств материала в изделии в процессе длительной эксплуатации.

По ГОСТ 13377-75, ресурс – это наработка объекта от начала эксплуатации или её возобновления после среднего или капитального

ремонта до наступления предельного состояния. В качестве меры продолжительности может быть любой неубывающий параметр, характеризующий продолжительность эксплуатации объекта. Для самолётов и авиационных двигателей естественной мерой ресурса служит налёт в часах [5-7].

Авиационные правила (АП25. 571) [8] включают пункт: «Оценка прочности, уровня проектирования и качества производства должна показать, что аварийной или катастрофической ситуации из-за усталости, *коррозии*, дефектов производства или случайного повреждения можно избежать в течение всего времени эксплуатации самолета».

Получение точных значений сохраняемости свойств и механических характеристик материалов во многом определяет значение коэффициента запаса прочности для отдельных узлов, агрегатов и изделия в целом. Снижение коэффициента запаса прочности приводит к значительному снижению веса ВС и, как следствие, к увеличению грузоподъемности и повышению эффективности эксплуатации авиационной техники.

Для реализации поставленной цели разработана программа комплексных исследований материалов, которая позволит получать сведения о климатической стойкости материалов при одновременном воздействии климатических и эксплуатационных факторов. Данная методика включает использование неразрушающего контроля роста повреждений (трещин) образцов в напряженном состоянии, экспонирующихся на климатической площадке, в камере или морском стенде.

На структуру и свойства материалов существенное влияние оказывают климатические факторы при хранении и эксплуатации техники. К таким факторам по ГОСТ 26883-86 относятся атмосферные осадки, морской туман, пыль и песок, коррозионно-активные агенты морской воды и почвенно-грунтовой среды, тепловой удар, атмосферное давление и солнечное излучение и др.

Проектирование современных воздушных судов по принципу «безопасного повреждения» допускает появление повреждения конструкции и его развитие в процессе эксплуатации до не критических размеров. Во время эксплуатации это повреждение должно быть обнаружено, и конструкция отремонтирована. Такой подход требует многопутной (статически неопределимой) конструкции, где силовые элементы подстраховывают друг друга, и подразумевает использование материалов с высокими характеристиками сопротивления развитию повреждаемости и разрушению, гарантирующими межремонтный срок эксплуатации. С целью определения оптимального, контролируемого при эксплуатации критерия разрушения рассмотрены перспективы применения метода акустической эмиссии при оценке повреждаемости материалов в условиях воздействия климата [9, 10].

Факторы, влияющие на работоспособность элементов технических устройств, могут быть классифицированы [11] по следующим признакам: вид материала, точка максимального воздействия и протекания процессов, вызывающих изменение свойств и состояния материала и элемента конструкции; энергия, определяющая характер процесса; тип эксплуатационного воздействия (возникающие только в условиях активной работы элементов и существующие независимо от того, работают они или выключены); механизм протекания процессов.

Разработка новых узлов и агрегатов авиационной техники требует увеличения энергоэффективности и экологичности, в том числе за счет снижения веса изделий и шума двигателей. Одним из способов достижения данной цели является замена металлических материалов панели газогенератора на термостойкие ПКМ. При этом, внедряемые материалы должны удовлетворять достаточно жестким требованиям эксплуатации: температуры от -60 до +320°C, относительная влажности воздуха от 10 (полет) до 98% (стоянка).

В рамках создания перспективного двигателя ПД-14 для ближне- и среднемагистрального самолета МС-21 производства ПАО «Корпорация Иркут» разработана мотогондола двигателя, состоящая на 65% из ПКМ (рис. 1).

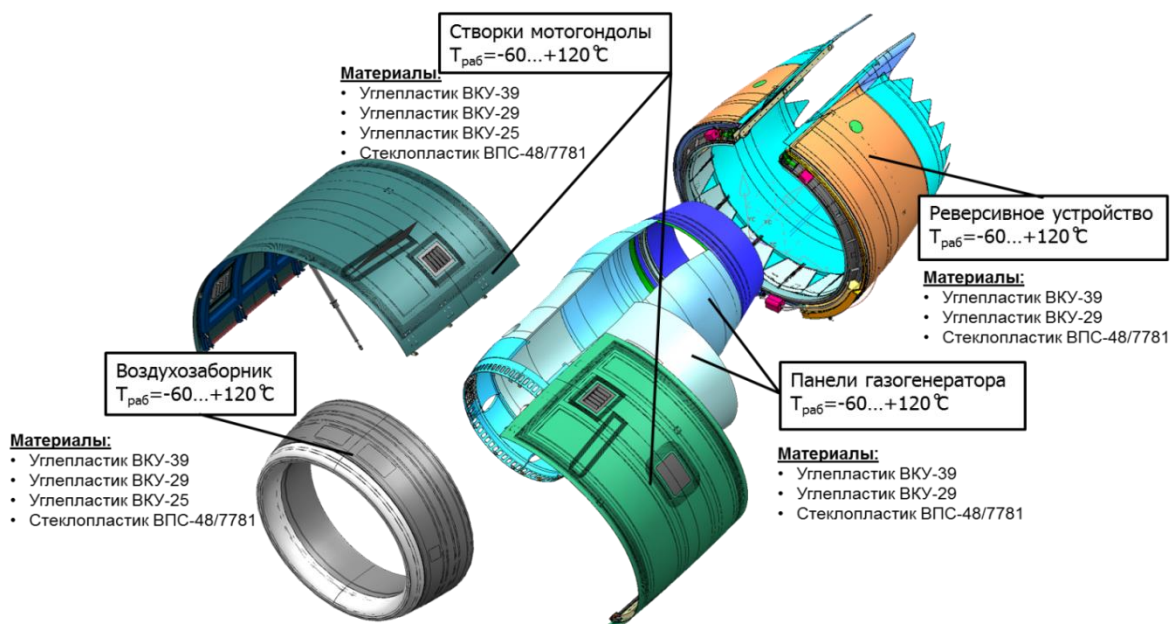


Рис. 1 – Мотогондола двигателя ПД-14 и ПКМ входящие в ее состав

В различных узлах отечественной авиационной техники широко используются ПКМ на основе фенол-формальдегидных, эпоксидных смол и изоцианатов, однако они не могут применяться при условиях эксплуатации панели газогенератора. В мировой промышленности для реализации данных требований широкое применение нашли термостойкие ПКМ на основе полиимидных связующих. Полиимиды применяются в промышленности для создания термостойких ПКМ, пенопластов, пленок, изоляций, клеев. В качестве примера на рис. 2 приведен сотовый звукоизолирующий материал.

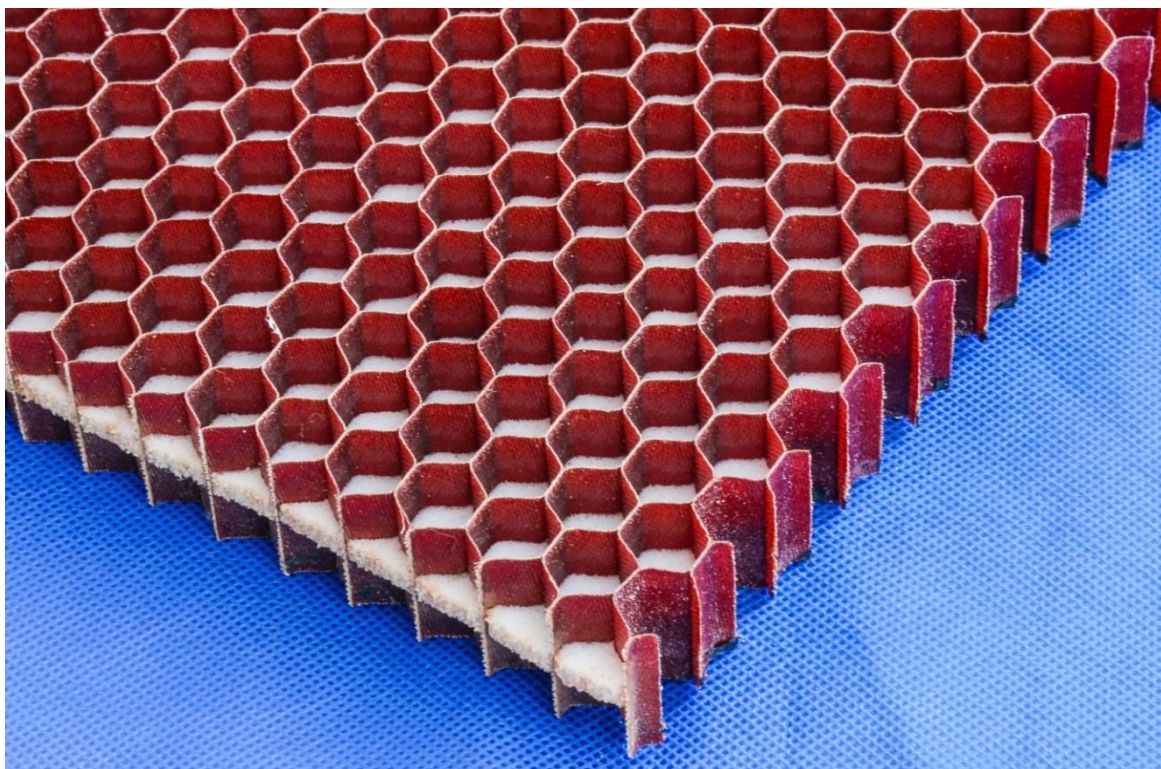


Рис. 2 – Фотография ЗМК марки ВЗМК-1

ЗМК марки ВЗМК-1 (Рис. 2) рекомендован для применения в звукопоглощающих конструкциях (ЗПК) авиационных двигательных установок для снижения шума на местности.

Целью работы являлось исследование изменений физических и химических свойств отвержденной полимерной матрицы полиимидного связующего марки ВС-51 при воздействии температуры и влажности.

Для достижения цели проводились исследования изменений физических и химических свойств ВС-51 под воздействием климатических факторов в натуральных условиях и лабораторных условиях при переменном и совместном воздействии факторов (влияние температуры, влажности и совместное влияние температуры и влажности).

Так же проведен анализ и выявлены значения и виды действующих климатических факторов, оказывающих влияние на химические и физические характеристики ВС-51.

На детали мотогондолы двигателя действие климатических факторов ограничено влиянием температуры и влажности, так как панели газогенератора, изготавливаемые из полиимида не имеют непосредственного выхода на наружный контур и не подвержены воздействию осадков, солнечного излучения, ветра и других климатических факторов.

На образцах (Рис. 3) были проведены исследования.

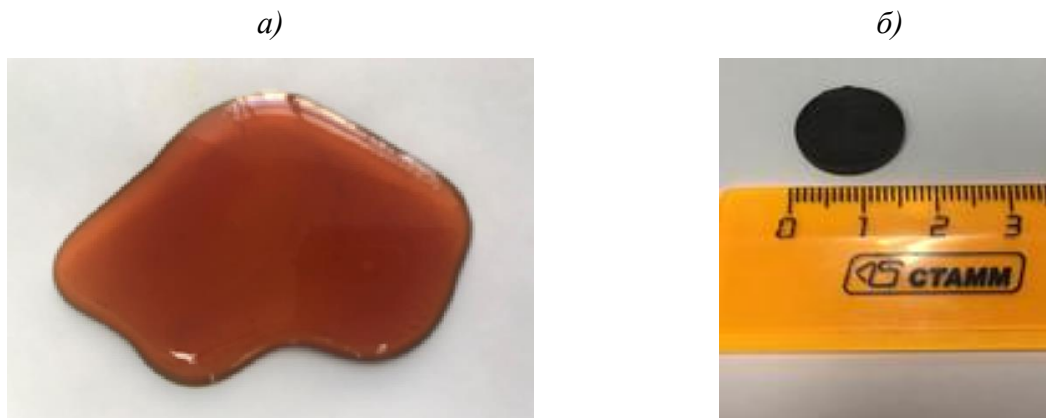


Рис. 3 – Внешний вид связующего а) до отверждения, б) после отверждения (образец для исследований)

Для определения степени деструкции полиимидного связующего под действием тепла и влаги проведены следующие исследования:

Методы испытаний и исследований:

- термическое старение выполнялось по ГОСТ 9.707-81 при температурах 280°C, 295°C, 310°C, 325°C;
- термовлажностное старение проводилось при условиях:
 - при температуре 23°C, 96% влажности, 100 часов;
 - при температуре 90°C, 96% влажности, 100 часов.
- натурные климатические испытания под навесом, в течение 1 года в условиях умеренного (МЦКИ) и умеренно теплого (ГЦКИ) климата;
- метод ИК Фурье применялся для исследования химических изменений в полимерной матрице;
- определение твердости проводилось по ГОСТ 4670;
- ТМА, ДМА, ТГА совмещенный с ДСК.

Методы исследования свойств связующего ВС-51 в процессе старения

Определение температуры начала термодеструкции:

Физико-химический метод – термогравиметрический анализ (ТГА метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры);

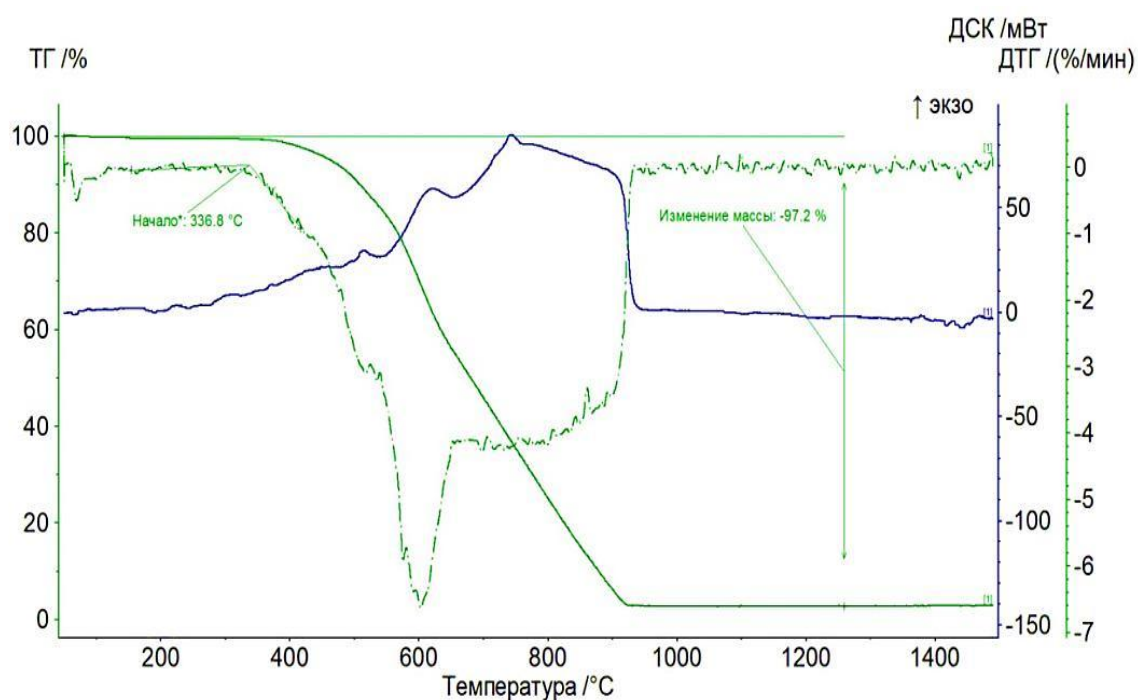


Рис. 4 – Определение стабильности связующего ВС-51 , определённое методом ТГА и ДСК

Из рисунка видно, что образец является термически стабильным до температуры 337°C, после чего начинает активно разрушаться вплоть до полного выгорания (унос массы составил 97%).

Динамический механический анализ (ДМА) – позволяет определить температуру фазовых превращений и механических характеристик при осциллирующей нагрузке. Образец определенной геометрической формы подвергается механическому воздействию при непрерывном нагреве с заданной скоростью. Температуру стеклования – условная температура при

которой происходит переход из высокоэластичного в твердое стеклообразное состояние, определяют как температуру при которой наблюдается значительное падение динамического модуля упругости.

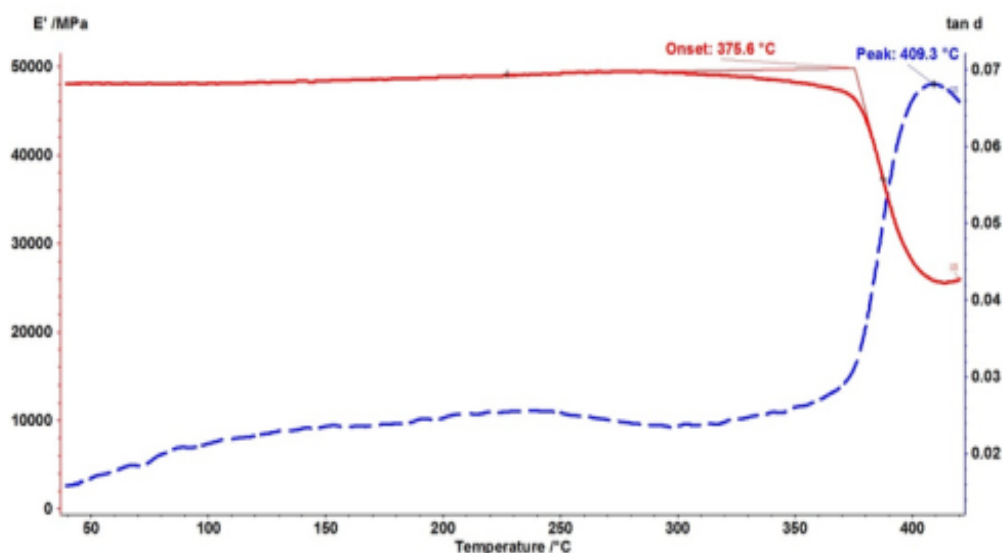


Рис. 5 – Температура стеклования углепластика на основе связующего ВС-51, определенная методом ДМА

Из рис. 5 видно, что температура стеклования углепластика на основе связующего ВС-51 ниже, чем температура стеклования самого связующего 376°C.

На рисунке 6 и таблице № 1 приведены результаты определения температуры стеклования связующего ВС-51 методом ДМА.

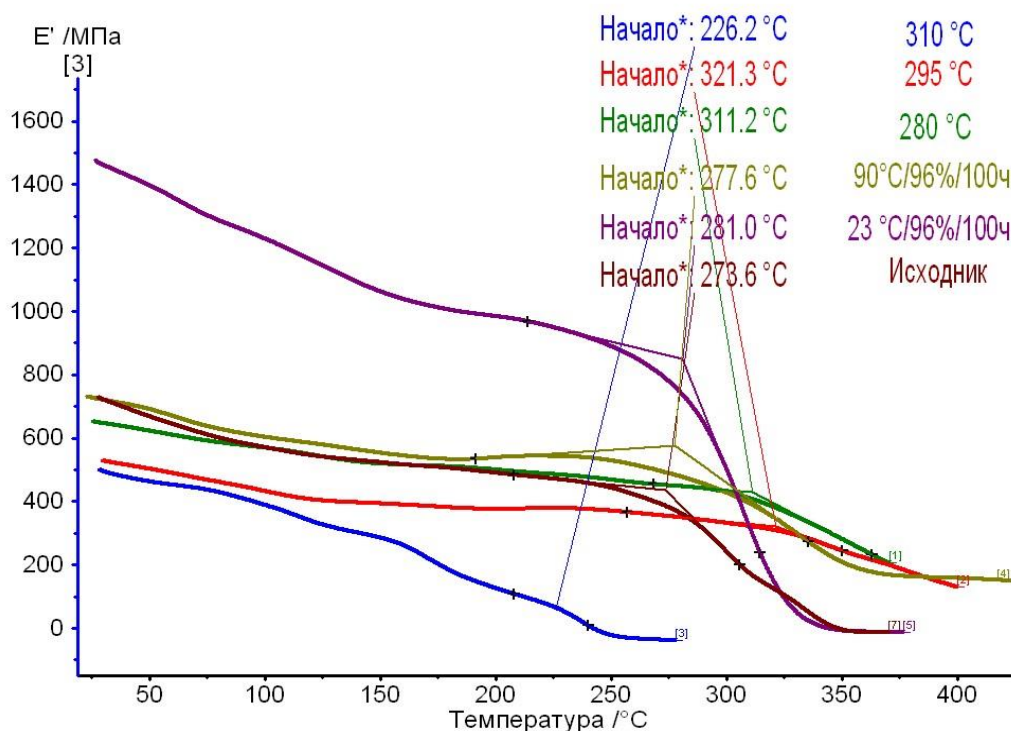


Рис. 6 – Определение температуры стеклования связующего ВС-51 методом ДМА

Таблица 1

Результаты определения температуры стеклования:

Образцы после испытаний	Температура стеклования, °C
ТС 310 °C/600 ч	226,2
ТС 295 °C/600 ч	321,3
ТС 280 °C/600 ч	311,2
ТВС 23 °C/96 %/100	281
ТС 90 °C/96%/100 ч	277,6
Исходное отвержденное	273,6

Термомеханический анализ (ТМА) – метод термического анализа, используется для регистрации изменений размеров материала в зависимости от температуры. Метод ТМА позволяет измерить коэффициент линейного теплового расширения и определить температуру стеклования рисунок 7, таблица № 2.

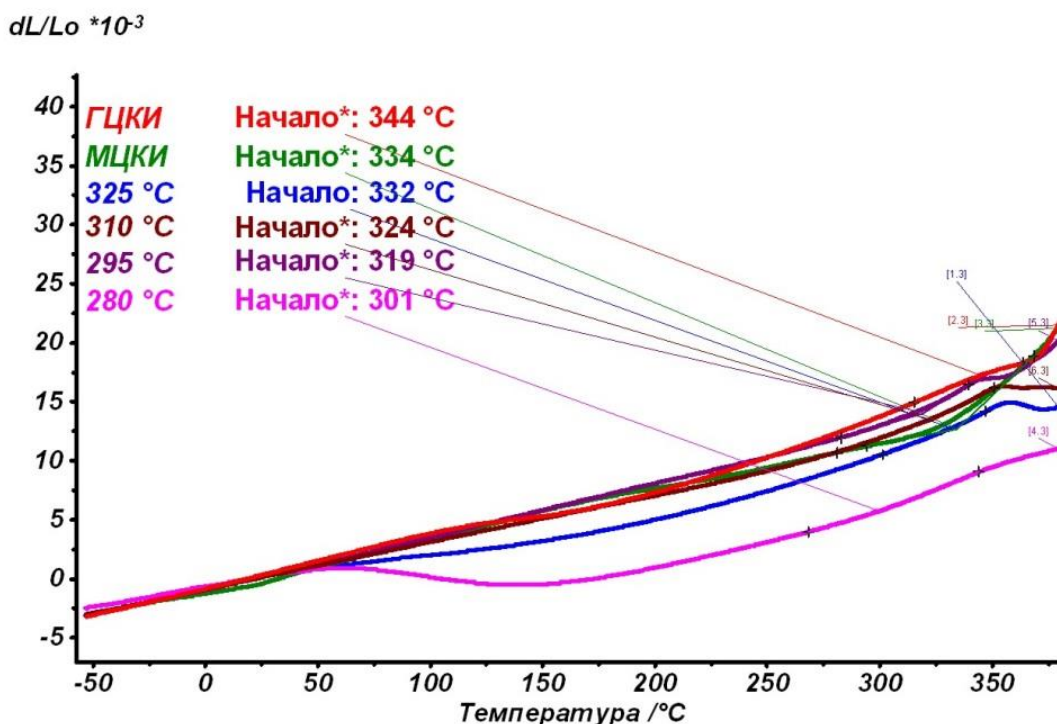


Рис. 7 – Определение температуры стеклования методом ТМА

Таблица 2

Результаты определения температуры стеклования:

Образцы после испытаний	Температура стеклования, °C
ГЦКИ	344
МЦКИ	334
ТС 325°С	332
ТС 310°С	324
ТС 295°С	319
ТС 280°С	301

Химическая стабильность (изменение состава химических веществ в материале) определялась химическим методом – ИК-Фурье спектроскопия (регистрация спектров поглощения ИК-излучения различными химическими связями – для каждой функциональной группы существует свой максимум поглощения излучения, что даёт возможность качественно идентифицировать функциональные группы и, в некоторых случаях,

провести количественный или полуколичественный анализ). На рис. 8 приведены результаты исследований методом ИК-Фурье спектроскопии.

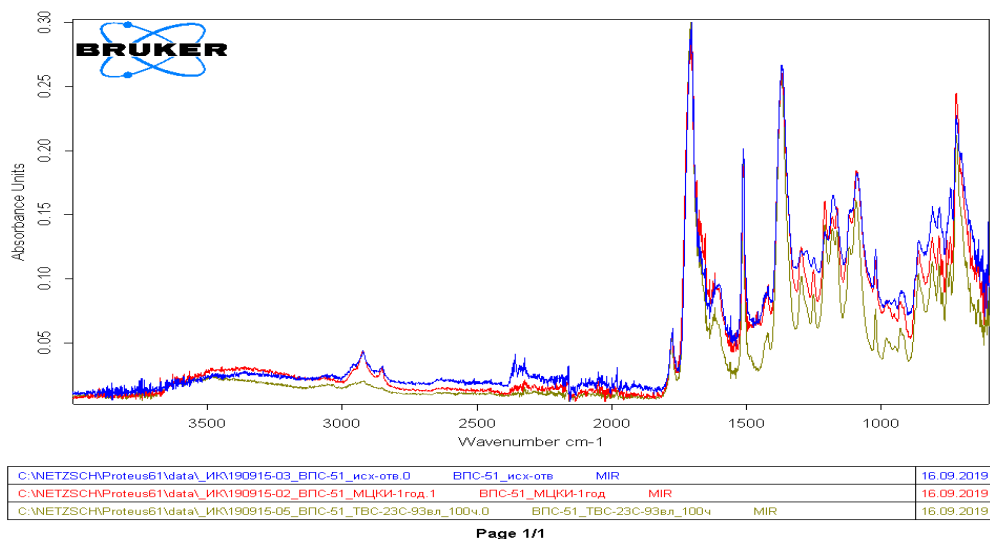


Рис. 8 – ИК-спектр исходного неотвержденного, после годового цикла в МЦКИ и после тепловлажностного воздействия связующего ВС-51

Из рис. 8 видно, что после воздействия климатических факторов различного уровня на образце ВС-51 на ИК-Фурье спектрах не появляется новых полос поглощения, так же не наблюдается исчезновения уже имеющихся, что указывает о несущественном изменении химического состава поверхности.

С увеличением уровня действующих факторов изменяется угол наклона базовой линии Ик-Фурье спектров. Наблюдаемое явление может быть обусловлено изменениями оптических свойств поверхности (увеличением шероховатости), что приводит к уменьшению твердости образца, что согласуется с данными из таблицы №3.

Результаты испытаний по определению твердости по ГОСТ 4670 полиимидного связующего в исходном состоянии

№ п/п	Значение нагрузки F_r , Н	Глубина вдавливания h_r , мкм	Твердость Н, Н/мм ²
1	726	256	188
2	720	273	180
3	700	246	182
4	720	246	181
5	720	246	187

На основании анализа напряженного состояния деталей мотогондолы была выбрана наиболее чувствительная механическая характеристика для панелей газогенератора – твердость материала.

Испытания на определения твердости проводились на твердомере ZHU 2,5, № DO721878/2014, сертификат о калибровке № СК С 0370 до 18.08.2020 г. по ГОСТ 4670. На первом образце было сделано 6 измерений твердости (МЦКИ по 3 с каждой стороны). На втором 5 измерений твердости (на ГЦКИ одной стороне).

Согласно ГОСТ 4670-2015 допускается применять плоскопараллельные образцы диаметром 10 мм. Образец для испытаний размещают таким образом, чтобы он находился на рабочем столе, а его поверхности были перпендикулярны к направлению приложенной силы.

Предварительную нагрузку F_0 , равную 9,8 Н, прикладывают в течение 5 с в точке, отстоящей от края образца не менее чем на 5 мм. Устанавливают устройство для определения глубины вдавливания на нулевую отметку.

Затем постепенно и плавно прикладывают испытательную нагрузку F_m в течение времени от 2 до 3 с.

Выбирают значение испытательной нагрузки F_m из следующих значений: 49,0; 132; 358, 961 Н так, чтобы с учетом поправки на деформацию корпуса глубина вдавливания h находилась в диапазоне от 0,15 до 0,35 мм. В

нашем случае, нагрузка была подобрана так, что бы глубина вдавливания была 0,25 мм. Для продавливания использовался шарик диаметром 5 мм. Через 30 с после приложения испытательной нагрузки F_m измеряют глубину вдавливания под нагрузкой h_1 , после чего проводят обработку результатов.

Обработка результатов

$$F_r = F_m * \frac{0.21}{h - 0.25 + 0.21}$$

где F_m – испытательная нагрузка, Н

$h = h_1 - h_2$ -глубина вдавливания после внесения поправки на деформацию корпуса прибора, мм

h_1 – глубина вдавливания под испытательной нагрузкой, мм

h_2 – деформация корпуса прибора под испытательной нагрузкой, мм

$$H = \frac{F_r}{\pi d h_r} \text{ где,}$$

F_r – уменьшенная испытательная нагрузка, Н

d – диаметр шарика (в нашем случае 5 мм), мм

h_r – уменьшенная глубина вдавливания, мм

В таблице 4 приведены результаты эксперимента, в таблице 5 – приведенные значения факторов. Расчет выполнен методом факторного эксперимента в соответствии с [12, 13].

Таблица 4

Среднегодовые значения воздействующих факторов

	Температура воздуха, °С	Относительная влажность воздуха, %	Твердость, НВ
МЦКИ	10,69	71,14	232
ГЦКИ	17,8	76,83	179
Термостат	280	0	12
Климатическая камера	23	96	155

Приведенные значения воздействующих факторов

Условия испытаний	Температура воздуха, °С	Относительная влажность воздуха, %	Твердость
	X	Y	Z
МЦКИ	-1	0,67	232
ГЦКИ	-0,96	0,75	179
Термостат	1	-1	12
Климатическая камера	-0,86	1	155

На рис. 9 приведены аналитическая и графическая зависимости изменения твердости от уровня действующих климатических факторов.

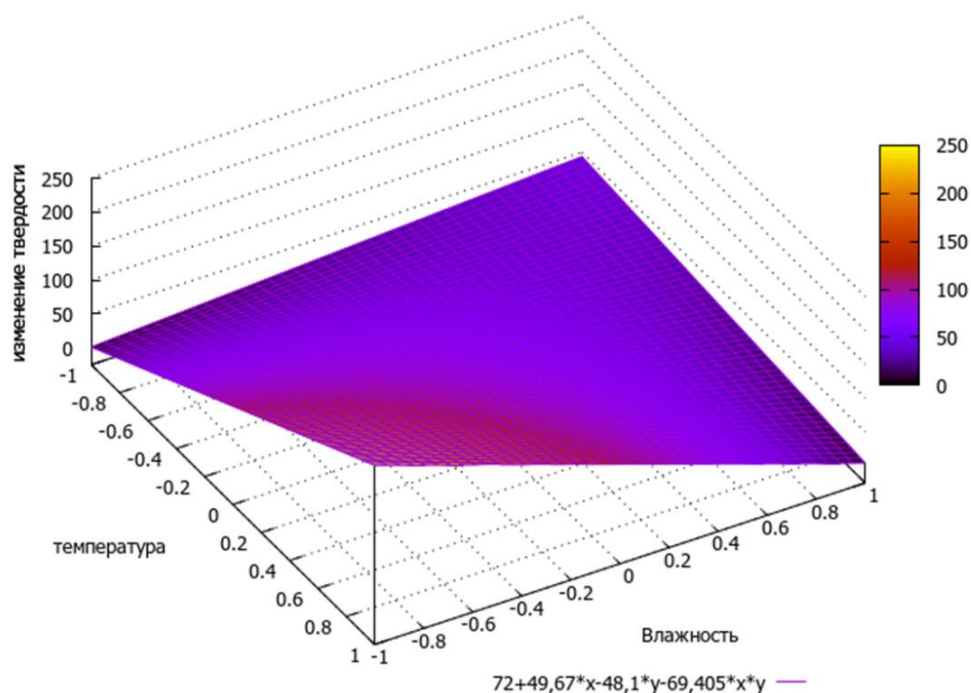


Рис. 9 – Изменение твердости полиимидного связующего в зависимости от уровня температуры и влажности в течение 3 месяцев экспозиции

Методом факторного эксперимента построена регрессионная модель изменения твердости полиимидного связующего при воздействии температуры и влажности. Коэффициент аргумента температуры имеет отрицательное значение, а коэффициент аргумента – влажности –

положительное, следовательно варьируя значения температуры и влажности и их переменного воздействия можно обеспечивать сохраняемость свойств материала на требуемом уровне.

Заключение

Исследование изменений физических и химических свойств отвержденной полимерной матрицы полиимидного связующего под воздействием климатических факторов в лабораторных условиях при воздействии факторов температуры и влажности показало, что полимерная матрица не выдерживает длительное воздействие высоких температур свыше 280°C, Однако при этом одновременное воздействие температуры и влажности не вызывает значительного снижения прочностных характеристик.

Методом факторного эксперимента построена регрессионная модель изменения твердости полиимидного связующего при воздействии температуры и влажности. Коэффициент аргумента температуры имеет отрицательное значение, а коэффициент аргумента – влажности – положительное, следовательно, варьируя значения температуры и влажности и их переменного воздействия можно обеспечивать сохраняемость свойств материала на требуемом уровне.

Учитывая особенности эксплуатации мотогондолы и панелей газогенератора в ее составе можно заключить, что связующее ВС-51 достаточно стойкое и в отсутствие сильного и длительного перегрева или увлажнения (недостижимых в реальных условиях) может длительно эксплуатироваться без изменения требуемых механических характеристик.

Литература

1. Каблов Е.Н., Кириллов В.Н., Жирнов А.Д., Старцев О.В., Вапиров Ю.М. Центры для климатических испытаний авиационных ПКМ // Авиационная промышленность. 2009. № 4. С. 36–46.

2. Kablov E., Murashov V., Rumyantsev A. Diagnostics of Polymer Composites by Acoustic Methods // Ultrasound. Kaunas: Technologija. 2006. №2. P. 7–10.

3. Курс М.Г., Лаптев А.Б., Кутырев А.Е., Морозова Л.В. Исследование коррозионного разрушения деформируемых алюминиевых сплавов при натурно-ускоренных испытаниях. Часть 1. // Вопросы материаловедения. № 1(85), 2016. С. 116–126.

4. Ахияров Р.Ж., Лаптев А.Б., Ибрагимов И.Г. Повышение промышленной безопасности эксплуатации объектов нефтедобычи при биозаражении и выпадении солей методом комплексной обработки пластовой воды // Нефтепромысловое дело. 2009. № 3. С. 44–46.

5. Лаптев А.Б., Навалихин Г.П. Повышение безопасности эксплуатации промысловых нефтепроводов // Нефтепромысловое дело. 2006. № 1. С. 48–52.

6. Ахияров Р.Ж., Матвеев Ю.Г., Лаптев А.Б., Бугай Д.Е. Ресурсосберегающие технологии предотвращения биозаражения пластовых вод предприятий нефтедобычи // Нефтегазовое дело. Электронный научный журнал. 2011. №5. С. 232–242. (дата обращения 01.08.2016 г.).

7. Ахияров Р.Ж., Лаптев А.Б., Мовенко Д.А., Белова Н.А. Исследование аномально низкой коррозионной стойкости трубной стали теплообменной аппаратуры для нефтепереработки. // Нефтяное хозяйство. 2016. № 1. С. 118–121.

8. Ерасов В.С., Нужный Г.А., Гриневич А.В., Терехин А.Л. Трещиностойкость авиационных материалов в процессе испытания на усталость // Труды ВИАМ. 2013. №10. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 29.02.2016).

9. Курс М.Г., Лаптев А.Б., Кутырев А.Е., Морозова Л.В. Исследование коррозионного разрушения деформируемых алюминиевых сплавов при

натурно-ускоренных испытаниях. Часть 1. // Вопросы материаловедения. 2016. № 1(85). С. 116–126.

10. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. III. Значимые факторы старения // Деформация и разрушение материалов. 2011. №1. С. 34–40.

11. Меламедов И.М. Физические основы надёжности. Л.: Энергия. 1970, 152 с.

12. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука. 1976. 279 с.

13. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Скирта А.А., Лаптев Д.А. Метод оценки состояния материалов в процессе климатического старения. Авиакосмическое приборостроение. 2016. № 11. С. 20–29.

УДК 678

Оценка свойств и структуры SMC-материалов

Соколов И.И.¹, к.т.н.; Коваленко А.В.¹;

Тундайкин К.О.¹; Студенов И.Г.¹

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

Аннотация:

По результатам микроструктурных исследований стеклопластика, в том числе после механических испытаний после воздействия эксплуатационных факторов установлено влияние температуры и влажности на структуру материала ВПС-63. При этом выявленные изменения не приводят к значительному ухудшению прочностных характеристик материала.

Ключевые слова

ПКМ, воздействие эксплуатационных факторов

В настоящее время в различных отраслях промышленности наблюдается устойчивая тенденция к замещению традиционных материалов (металл, бетон, керамика и т.д.) на полимерные композиционные материалы (ПКМ), что объясняется в первую очередь их высокими техническими характеристиками, такими как низкая плотность, высокая прочность, климатическая стойкость, устойчивость к негативным воздействиям окружающей среды и др. ПКМ все более активно проникают в гражданские сектора экономики, такие как автомобилестроение, строительство, энергетика и другие отрасли промышленности.

Одним из направлений развития ПКМ стало появление SMC-материалов, позволяющих в условиях средне- и крупносерийного производства получать изделия по традиционной прессовой технологии.

SMC-материалы (препреги) представляют собой листовые пресс-материалы на основе полиэфирной или винилэфирной смолы, армированные коротковолокнистым наполнителем (преимущественно стеклянным), содержащие также те или иные сочетания специальных добавок: активный разбавитель, катализатор, ингибитор процесса отверждения, загуститель, окрашивающий состав, компенсатор усадки и другие вспомогательные добавки. SMC-материалы перерабатываются в изделия (элементы интерьера и экстерьера транспорта и объектов инфраструктуры, детали свето- и электротехнических изделий и т.п.) методом прямого прессования. Широкий спектр доступных компонентов обеспечивает многообразие возможных комбинаций при создании SMC-материалов.

Экономические затраты при производстве SMC-материалов достаточно низки, так как значительную долю в составе композиции (до 75% по массе) составляют относительно недорогие наполнители неорганической природы. SMC-материалы могут заменить традиционно используемый в РФ для изготовления элементов интерьера общественных сооружений, в том числе ориентированных на массовые скопления людей, полипропилен, который

характеризуется недостаточно высокими значениями пожарной безопасности. При этом SMC-материалы превосходят полипропилен по комплексу эксплуатационных свойств, в том числе при воздействии агрессивных факторов окружающей среды, в результате чего суммарный экономический эффект от применения SMC-материалов оказывается существенно выше за счет увеличения межремонтных интервалов и продления жизненного цикла готовой продукции.

К SMC-материалам (с учетом их назначения) предъявляется достаточно широкий комплекс требований, систематизируя который можно выделить следующие основные параметры:

- длительная жизнеспособность SMC-препрега в условиях хранения, которая характеризуется возможностью сборки технологического пакета (в ряде случаев со сложной геометрией поверхности) из слоев SMC-препрега и проведения его формования с образованием монолитного материала. По устоявшейся отечественной и мировой практике жизнеспособность SMC-препрега должна сохраняться в течение 60 суток и более;

- умеренная температура формования (~ 150-160°C);

- минимальное время отверждения при прессовании (не более 30 с на 1 мм толщины стенки изделия);

- высокие упруго-прочностные характеристики (прочность при изгибе не менее 100 МПа, модуль упругости при изгибе не менее 10 ГПа, ударная вязкость не менее 30 кДж/м²);

- высокая стойкость к неблагоприятным эксплуатационным факторам, в том числе к УФ;

- высокая пожарная безопасность (квалификация материалов как не поддерживающих горение при удалении источника пламени, низкая дымообразующая способность, низкое содержание токсичных веществ при дымообразовании).

В ФГУП «ВИАМ» разработан SMC-материал марки ВПС-63 на основе винилэфирного связующего, обладающий высоким уровнем сохранения эксплуатационных свойств, в том числе в условиях воздействия отрицательных и повышенных температур, влажности и ультрафиолетового излучения, характеризующийся высокой пожарной безопасностью. SMC-препрег характеризуются достаточной жизнеспособностью при хранении – более 90 суток, не требует при формовании приложения высокого давления (давление прессования 100 атм) и температуры (температура формования 140–150°С), обеспечивает продолжительность изготовления не более 30 с на 1 мм толщины стенки изделия. Разработанный стеклопластик соответствует по уровню упруго-прочностных и специальных свойств разработкам ведущих зарубежных фирм, таких как Polynt, Menzolit (Италия), ВУК (Германия) и др. (таблица 1).

Таблица 1

Свойства разработанного ФГУП «ВИАМ» SMC-материала и материалов зарубежного производства

Характеристика	SMC-материал марки ВПС-63	Зарубежные SMC-материалы
Прочность при изгибе, МПа	160	120-160
Модуль упругости при изгибе, ГПа	15	10-15
Ударная вязкость, кДж/м ²	74	50-70
Горючесть	V0 UL 94 (трудногорючие)	
Группа дымообразующей способности	Д2 (с умеренной дымообразующей способностью)	
Группа токсичности продуктов горения	Т2 (умеренноопасные по токсичности продуктов горения)	

Характер изменения прочности при изгибе стеклопластика после теплового и термовлажностного старения, воздействия УФ излучения представлен на рисунках 1–3.

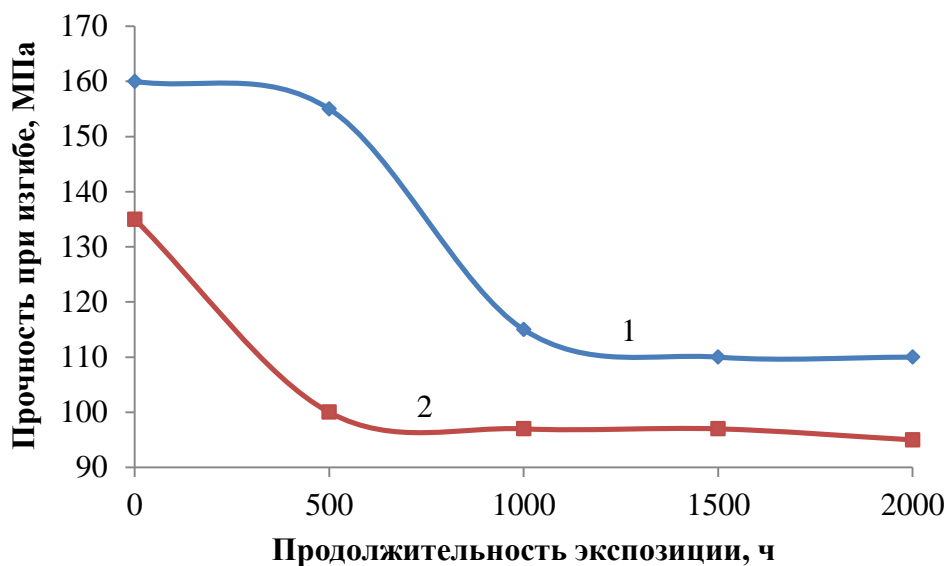


Рис. 1 – Изменение прочности при изгибе стеклопластика ВПС-63 при тепловом старении при температуре 80°C в зависимости от времени экспозиции (1 – температура испытаний 20°C; 2 – температура испытаний 80°C)

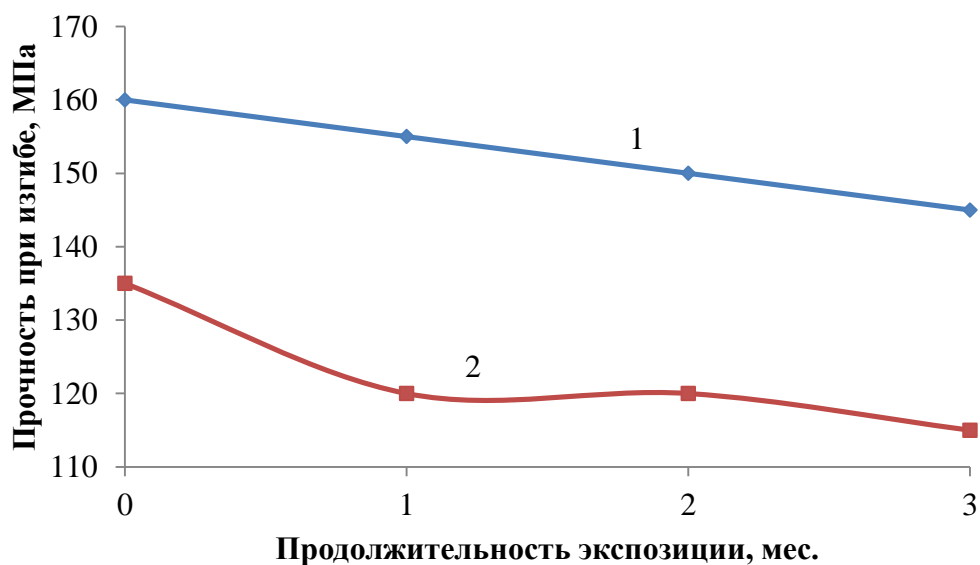


Рис. 2 – Изменение прочности при изгибе стеклопластика ВПС-63 при термовлажностном старении при температуре 60°C и влажности 85% в зависимости от времени экспозиции (1 – температура испытаний 20°C; 2 – температура испытаний 80°C)

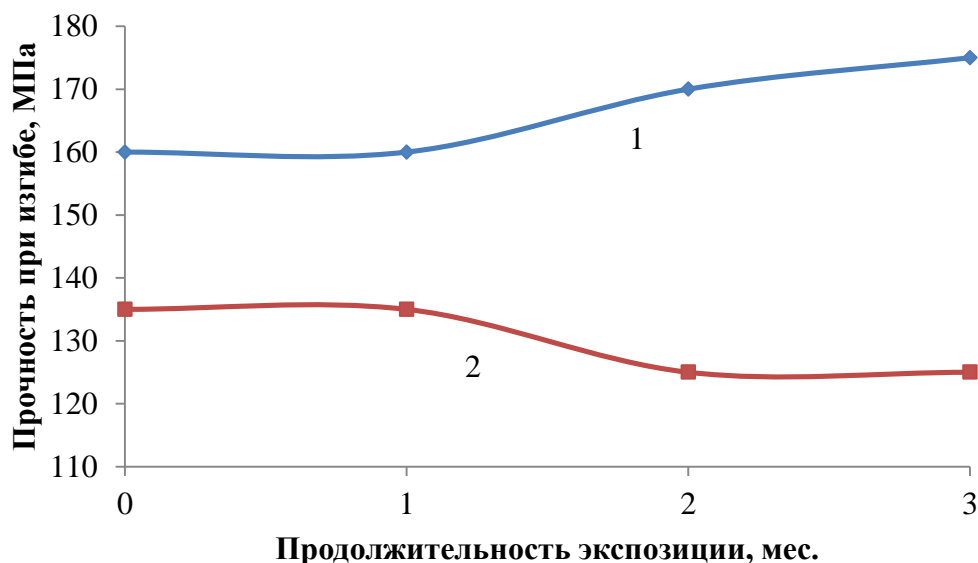


Рис. 3 – Изменение прочности при изгибе стеклопластика ВПС-63 при воздействии УФ излучения в зависимости от времени экспозиции (1 – температура испытаний 20°C; 2 – температура испытаний 80°C)

Методом сканирующей электронной микроскопии на установке TESCAN VEGA 3 XMU в режиме вторичных электронов при увеличениях от $\times 40$ до $\times 20000$ проведен микроструктурный анализ образцов стеклопластика ВПС-63, в том числе после механических испытаний на изгиб:

- при температуре минус 65°C;
- после теплового старения при температуре 80°C в течение 2000 час;
- после экспозиции в течение 3 мес. в камере тепла и влаги.

Микроструктурные исследования образца стеклопластика ВПС-63, вырезанного из края плиты, показали (рисунки 4–6), что между всеми стеклянными волокнами находится слой матрицы, в которой содержится большое количество частиц порошкообразного наполнителя неправильной формы. Микроструктура матрицы под волокнами двухфазная (рисунок 4; позиция 5, 6), одна фаза рыхлая округлой формы, другая – сплошная и более плотная, ее содержание превышает (в 2–3 раза) количество рыхлой (рисунок 4; позиция 5). Вероятно, рыхлая фаза состоит из винилэфирной компоненты, а плотная – из эпоксидной. Микрофазовая структура скола винилэфирной

компоненты матрицы состоит из мелких дисперсных частиц размерами не более 100–200 нм, которые образуют цепочки (рисунок 4; позиция 3, 4, 7, 8). Необходимо отметить практически полное отсутствие микропор в образце стеклопластика. В образце, вырезанном из середины плиты, в сколе матрицы обнаружено наличие микропор размерами от 0,5 до 3 мкм.

Из сравнения полученных данных микроструктурных исследований можно сделать вывод, что структура образцов стеклопластика ВПС-63, вырезанных из края и центра плиты не различается, за исключением наличия в последнем значительного количества микропор.

Микроструктурные исследования поверхности разрушения стеклопластика ВПС-63, образовавшейся при испытаниях на изгиб при температуре минус 60°C, показали (рисунок 5), что разрушение материала происходит как по границе между волокнами и матрицей, так и по слою матрицы (рисунок 5; позиции 1, 2, 5, 6, 9, 10). В объеме материала в сколе матрицы и в матрице между стеклянными нитями обнаружены крупные поры размерами до 1 мм (указаны стрелками, рисунок 5, позиция 1), а также микропоры размерами до 4,5 мкм (рисунок 5, позиция 3), однако микротрещины отсутствуют. На поверхности волокон остаются фрагменты матрицы. Пространство между всеми стеклянными волокнами заполнено матрицей с порошкообразным наполнителем (рисунок 5, позиции 1-4). Разрушение отдельных стеклянных волокон проходит с образованием хрупкого поперечного скола волокна (рисунок 5, позиция 10). Структура матрицы сохраняется двухфазной с разной плотностью упаковки, дисперсные частицы микрофазовой структуры образуют цепочки (рисунок 5, позиции 3, 4, 6–8, 12). Разрушение слоя матрицы между волокнами происходит хрупко (рисунок 5, позиции 9, 10, 11, 12), при этом образование торсионов слабо выражено (рисунок 5, позиции 6, 9, 10, 11).

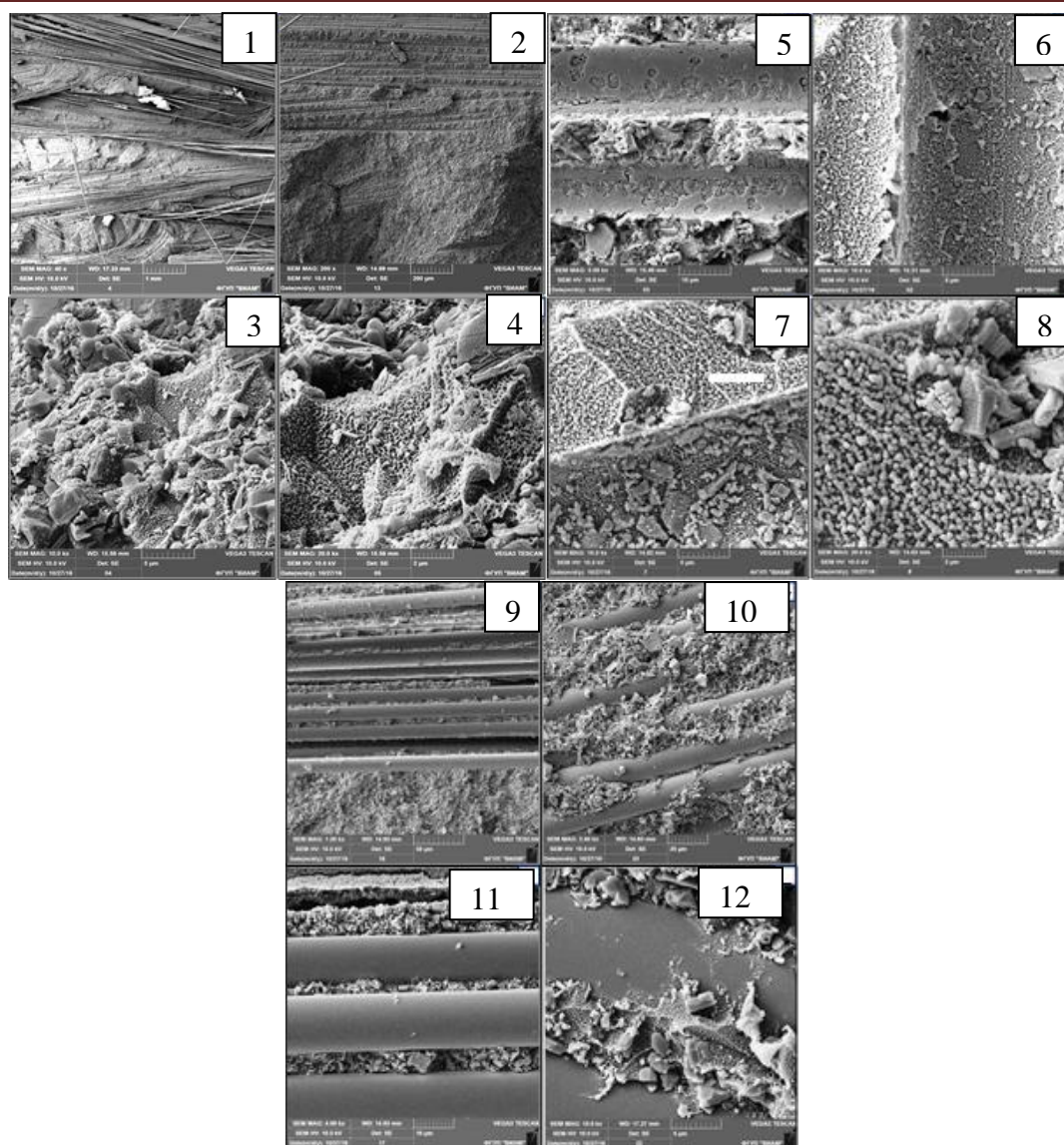


Рис. 4 – Микроструктура поверхности расслоения стеклопластика ВПС-63, образец вырезан из края плиты: 1) общий вид поверхности расслоения, $\times 40$; 2) то же, $\times 200$; 3) порошкообразный наполнитель с прослойками матрицы, $\times 10000$; 4) то же, $\times 20000$; 5) двухфазная структура матрицы под волокнами, $\times 5000$; 6) то же, $\times 10000$; 7) скол матрицы между волокнами и матрица под волокнами, $\times 10000$; 8) микрофазовая структура скола матрицы между волокнами, $\times 20000$; 9) поверхность волокон и матрица между ними, $\times 1000$; 10) матрица с порошкообразным наполнителем между волокнами, $\times 2000$; 11) поверхность волокон с матрицей между ними, $\times 4000$; 12) то же, $\times 10000$

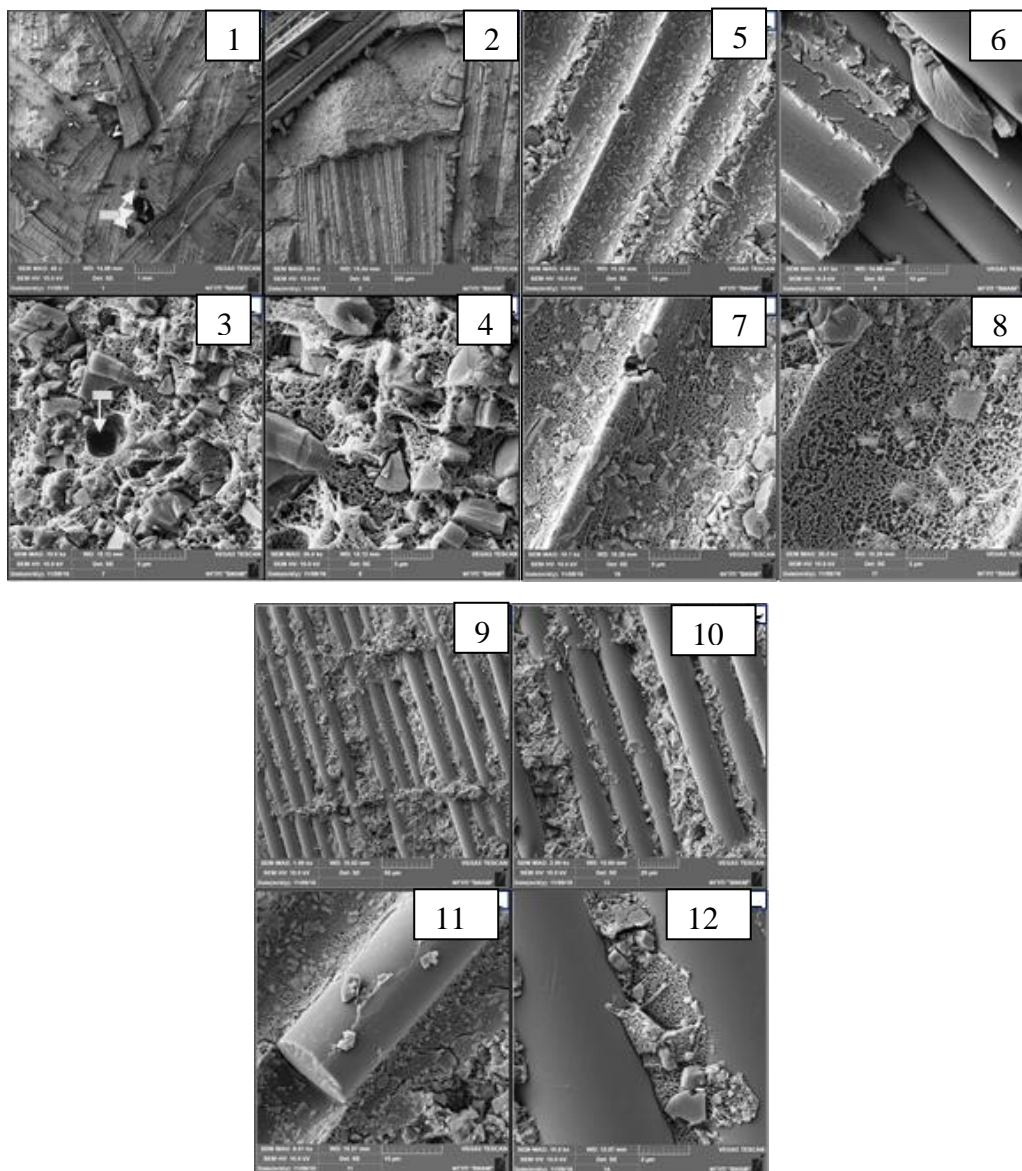


Рис. 5 – Микроструктура поверхности расслоения стеклопластика ВПС-63 при испытаниях на изгиб при температуре минус 65°С: 1) общий вид поверхности расслоения, $\times 40$; 2) волокна, скол матрицы и матрица под волокнами, $\times 200$; 3) порошкообразный наполнитель в матрице, $\times 10000$; 4) то же, $\times 20000$; 5) матрица под волокнами с порошкообразным наполнителем, $\times 4000$; 6) хрупкий скол матрицы, $\times 4000$; 7) двухфазная структура матрицы под волокнами, $\times 10000$; 8) то же, $\times 20000$; 9) матрица между стеклянными волокнами, $\times 1000$; 10) то же, $\times 2000$; 11) хрупкий скол стекловолокна и остатки матрицы на его поверхности, $\times 6000$; 12) поверхность волокон и матрица между ними, $\times 10000$

Исследования поверхности расслоения, образовавшейся при испытаниях на изгиб стеклопластика ВПС-63 после термостарения при 80°С в течение 2000 часов, показали, что разрушение материала проходит как по слою матрицы, так и по ее границе с волокнами (рисунок 6). Микрофазовая

структура скола матрицы в процессе термостарения, по сравнению с исходным образцом, уплотняется (рисунок 6; позиции 3, 4), в ней также встречаются микропоры размерами до 3 мкм (рисунок 6; позиции 3, 12). Микрофазовая структура матрицы под волокнами сохраняет двухфазную структуру (рисунок 6, позиции 5-8). При сравнении микрофазовой структуры матрицы под волокнами после теплового старения с ее структурой до испытаний (сравните рисунок 4) обнаружено, что размеры рыхлой фазы увеличиваются, а сплошная фаза начинает распадаться на более мелкие дисперсные частицы (рисунок 6, позиции 7, 8). Пространство между волокнами заполнено матрицей, на поверхности отдельных волокон остаются фрагменты матрицы с частицами наполнителя (рисунок 6, позиции 9–12).

В образце стеклопластика после экспозиции в камере тепла и влаги в течение трех месяцев и последующих испытаний на изгиб расслоение проходит преимущественно по границе волокно-матрица (рисунок 7). Микрофазовая структура скола матрицы уплотняется, частицы дисперсной фазы становятся более мелкими (рисунок 7; позиция 3). В матрице стеклопластика, также как и в исходном материале, встречаются поры размерами до 4 мкм (рисунок 7; позиция 3). Пространство между стеклянными волокнами пропитано связующим, в котором находятся частицы порошкообразного наполнителя (рисунок 7, позиция 5). На некоторых участках стеклопластика наблюдается образование отслоения матрицы от волокон (рисунок 7; позиция 6). Микрофазовая структура матрицы под волокнами сохраняет двухфазную структуру, но она претерпевает значительные изменения (рисунок 7; позиция 7, 8). Сплошная фаза с более плотной структурой покрывается микротрещинами и образует крупные блоки (рисунок 7; позиция 7, 8), а дисперсные частицы в фазе с рыхлой структурой увеличиваются в размерах с образованием агрегатов (рисунок 7; позиция 8).

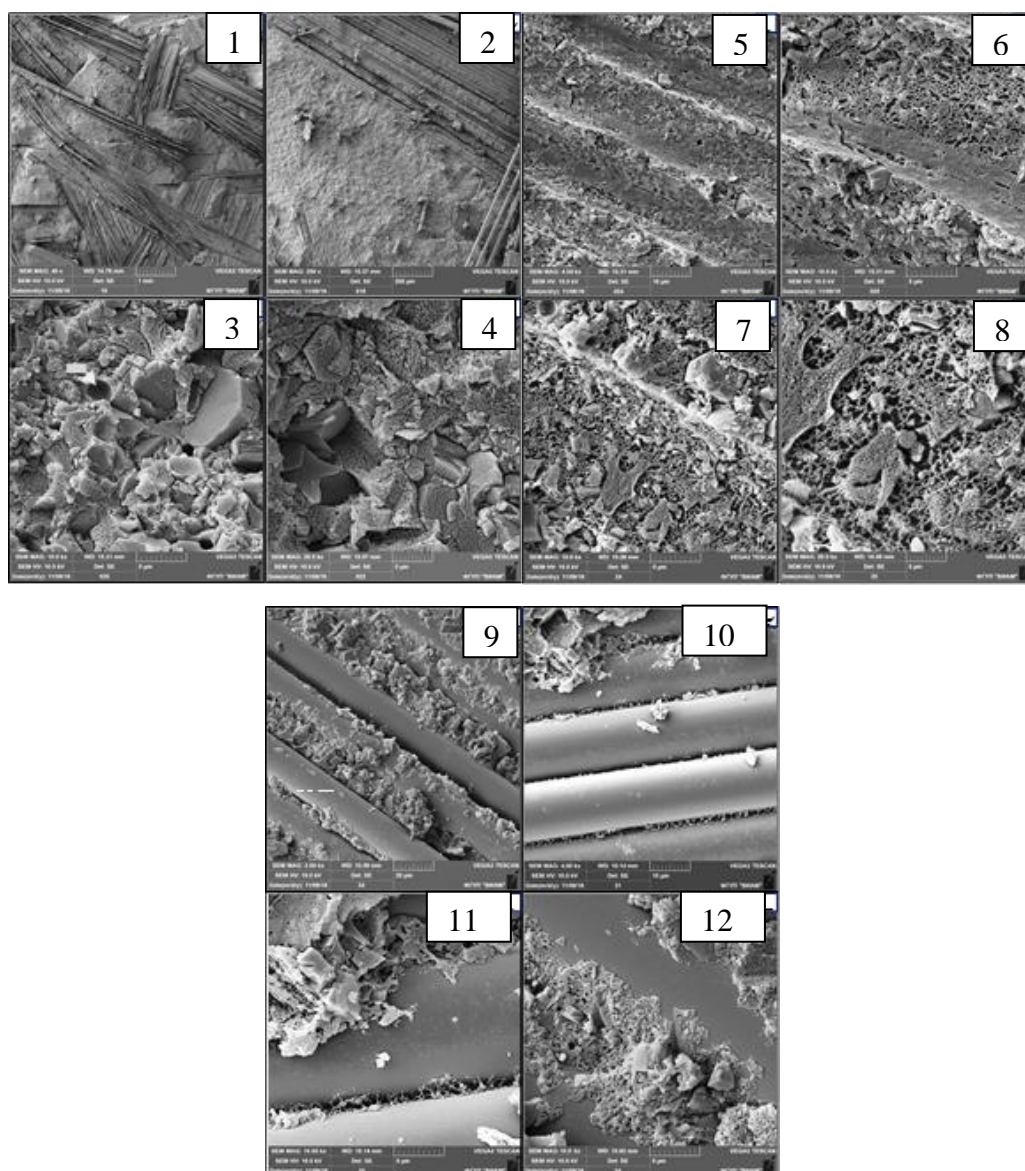


Рис. 6 – Микроструктура поверхности расслоения стеклопластика ВПС-63 после теплового старения при температуре 80°C в течение 2000 часов и последующего испытания на изгиб: 1) общий вид поверхности расслоения, $\times 40$; 2) волокна, скол матрицы и матрица под волокнами, $\times 200$; 3) порошкообразный наполнитель и поры в матрице, $\times 10000$; 4) то же, $\times 20000$; 5) двухфазная структура матрицы под волокнами, $\times 4000$; 6,7) то же, $\times 10000$; 8) то же, $\times 20000$; 9) поверхность волокон и скол матрицы между ними, $\times 2000$; 10) то же, $\times 4000$; 11, 12) то же, $\times 10000$

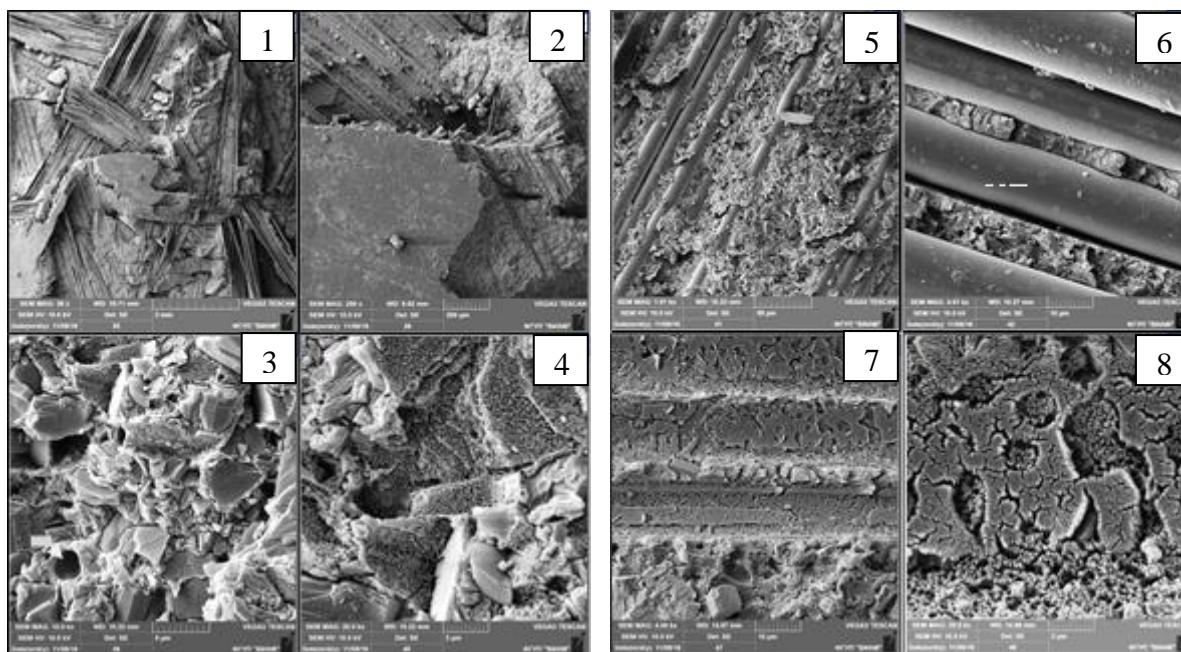


Рис. 7 – Микроструктура поверхности расслоения стеклопластика ВПС-63 после экспозиции в камере тепла и влаги в течение 3-х месяцев и последующего испытания на изгиб: 1) общий вид поверхности расслоения, $\times 38$; 2) то же, $\times 200$; 3) порошкообразный наполнитель в матрице, $\times 10000$; 4) то же, $\times 20000$; 5) поверхность волокон и матрица между ними, $\times 1000$; 6) торсионы в матрице между волокнами и отслоение матрицы от волокна, $\times 4000$; 7) двухфазная структура скола матрицы и матрица под волокнами, $\times 4000$; 8) то же, $\times 20000$

Наблюдаемые изменения микрофазовой структуры матрицы в стеклопластике ВПС-63 после трех месяцев старения в камере тепла и влаги, очевидно, происходят вследствие протекания процесса гидролиза, особенно заметного в винилэфирной компоненте полимерного связующего.

По результатам микроструктурных исследований стеклопластика, в том числе после механических испытаний после воздействия эксплуатационных факторов установлено влияние температуры и влажности на структуру материала. При этом выявленные изменения не приводят к значительному ухудшению прочностных характеристик материала.

Проведены исследования микроструктуры импортного стеклопластика, в результате которых установлено, что в сколе матрицы (рисунок 8; позиция 1) содержится большое количество порошкообразных частиц неправильной формы и разных размеров, которые часто образуют агрегаты (рисунок 8; позиции 2–4). Микрофазовая структура матрицы однофазная и рыхлая, она состоит из дисперсных частиц размером до 100 нм,

образующих цепочки (рисунок 8; позиции 7, 8, 12). Эта структура подобна структуре рыхлой фазы в стеклопластике ВПС-63. В матрице под волокнами также содержится большое количество порошкообразного наполнителя (рисунок 8; позиции 5-8). Пространство между стеклянными волокнами полностью заполнено связующим с порошкообразным наполнителем (рисунок 8; позиции 9–12).

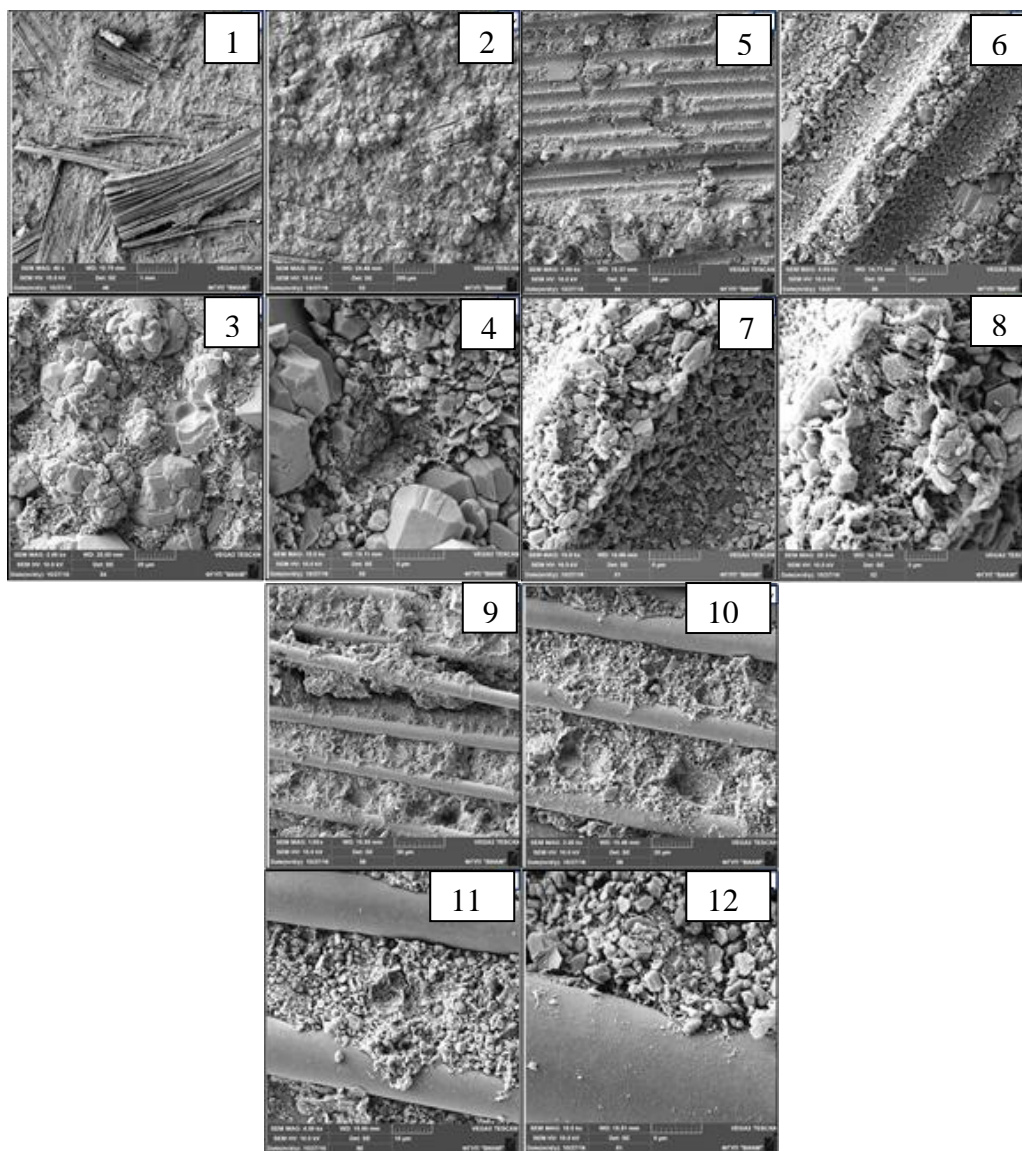


Рис. 8 – Микроструктура поверхности расслоения импортного стеклопластика: 1) общий вид поверхности расслоения, $\times 40$; 2) то же, $\times 200$; 3) порошкообразный наполнитель в матрице, $\times 2000$; 4) то же, $\times 10000$; 5) матрица под волокнами, $\times 1000$; 6) порошкообразный наполнитель в матрице между и под волокнами, $\times 4000$; 7) то же, $\times 10000$; 8) микрофазовая структура скола матрицы между волокнами, $\times 20000$; 9) поверхности стеклянных волокон и скол матрицы между ними, $\times 1000$; 10) матрица с порошкообразным наполнителем между волокнами, $\times 2000$; 11) поверхность волокон с матрицей между ними, $\times 4000$; 12) граница раздела между волокном и сколом матрицы, $\times 10000$

УДК 678

Полимерные композиционные материалы на основе клеевых препрегов пониженной горючести

Старков А.И.¹; Куцевич К.Е.¹; Тюменева Т. Ю.¹;

Комаров В.А.²

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

²*ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва» (Самарский университет)», г. Самара*

Аннотация:

Затронуты важные проблемы, связанные со снижением веса изделий из ПКМ и повышением их огнестойкости и пожаробезопасности. Показаны основные преимущества полимерных композиционных материалов на основе клеевого связующего пониженной горючести. В статье содержатся сведения об особенностях технологического процесса изготовления конструкций панелей пола самолета из полимерных композиционных материалов на основе клеевых препрегов. Приведены данные о физико-механических свойствах образцов трёхслойных сотовых панелей пола с обшивками из клеевых угле- и стеклопластиков.

Ключевые слова:

пониженная горючесть, клеевое связующее, угле-, стеклонаполнители, клеевые препреги, композиционные материалы, прочностные характеристики, сотовая конструкция.

В перспективных направлениях развития науки и техники в XXI веке важную роль занимает отрасль композиционных материалов. Тенденция по увеличению применения в современном самолетостроении материалов из ПКМ взамен традиционным металлам и сплавам обуславливается уникальными свойствами ПКМ: высокие упруго-прочностные характеристики в сочетании с низкой плотностью, неподверженность коррозии, широкие возможности переработки, высокие диэлектрические свойства, а также экономическая и весовая эффективность конечного изделия.

Вместе с тем, одной из важных задач является снижение веса изделия из ПКМ, которое достигается за счет исключения отдельного адгезионного слоя. Эта задача успешно реализуется за счет ранее разработанных в ФГУП «ВИАМ» композиционных материалов клеевых марок КМКС и КМКУ, которые нашли широкое применение в конструкции изделий авиационной техники. Отличительной особенностью препрегов на основе клеевых связующих по сравнению с препрегами на основе других расплавных и растворных связующих является возможность изготовить сложные слоистые сотовые конструкции из ПКМ за одну технологическую операцию и, как следствие, значительно снизить трудоемкость работ. Однако, существенным недостатком данных материалов является их низкая пожаробезопасность и токсичность, что исключает возможность их применения в интерьере самолета в связи с замкнутостью пространства. В связи с постоянным ужесточением требований к пожаробезопасности, важной задачей остается повышение огнестойкости изделий из ПКМ [1, 4].

Трудности при создании пожаробезопасных ПКМ заключаются не только в различных требованиях к материалу в зависимости от области применения, но и в наличии разнообразных показателей огнестойкости и пожаробезопасности. При этом в условиях развития отечественного рынка ПКМ важно создавать материал с учетом использования компонентов

внутрирыночного производства сохранив независимость от западных производителей [3, 5].

В ФГУП «ВИАМ» ведется создание нового класса полимерных композиционных материалов на основе клеевых препрегов пониженной горючести по уровню свойств, не уступающих мировым аналогам (материалы фирмы Hexcel (США)).

Был определен технический уровень и тенденции развития в области композиционных материалов клеевых (далее – КМК) пониженной горючести для интегральных и сотовых конструкций.

В процессе тематического поиска было изучено более 1000 охранных документов на изобретения, относящиеся к исследуемому объекту. Предварительный анализ проводился по каждой стране отдельно с целью оценки значимости изобретений и выявления фирм-разработчиков. Было выявлено, что лидером среди стран, занимающихся данной проблематикой, является Российская Федерация (Рис.1)

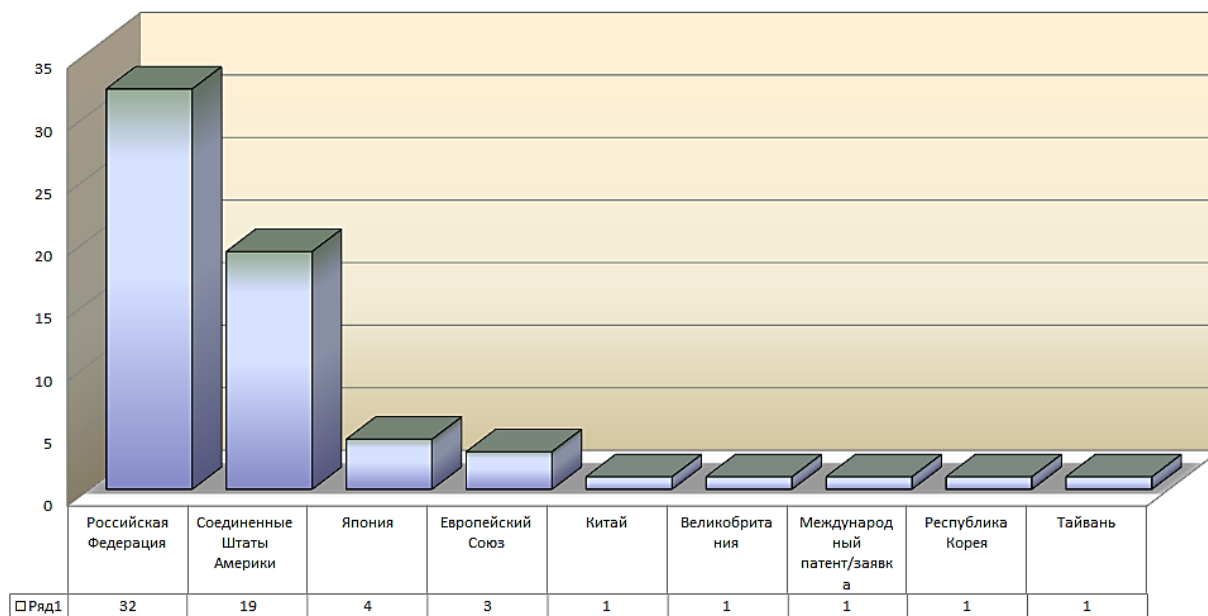


Рис. 1 – Общее количество охранных документов по странам выдачи

Установлены следующие тенденции развития объекта исследования:

- снижение горючести ПКМ для интегральных и сотовых конструкций за счет применения синергетических пламезамедляющих систем в составе полимерных связующих и негорючих наполнителей;
- улучшение технологических свойств за счет возможности изготовления за одну технологическую операцию сложных слоистых сотовых конструкций из ПКМ;
- повышение экологической безопасности за счет использования расплавных связующих, что уменьшит количество выбросов вредных веществ в атмосферу;
- повышение огнестойкости при сохранении механических характеристик за счет применения бромированных эпоксидных смол вместо антипиренов. [5, 7].

При разработке ПКМ на основе клеевых препрегов пониженной горючести в качестве матрицы было выбрано клеевое связующее марки ВСК-14-6 с теплостойкостью 80°С. При этом в качестве наполнителя для КМК рассматривались стеклоткани Т-60(ВМП) и Т-10, и углеродные ткани Ст-11088, УОЛ-300Р а также высокопрочный углеродный жгутовой наполнитель марки SYT49(S)-12К. По результатам исследования комплекса свойств ПКМ были выбраны образцы КМК на основе высокопрочного углеродного жгутового наполнителя марки SYT49(S)-12К и стеклоткани Т-60(ВМП) со средними значениями при растяжении > 1400 МПа и > 1300 МПа соответственно.

Разработаны составы препрегов для изготовления КМК и получен патент на изобретение № 2676634 от 09.01.2019 г. [8].

Подобные ПКМ могут быть применены для изготовления деталей и агрегатов монолитной и сотовой конструкции как в салоне самолета (панели пола), так и для агрегатов наружного контура, что обеспечит снижение пожароопасности изделия.

Требования к конструкциям со стороны потребителей композиционных материалов формулируются довольно просто: конструкция должна иметь необходимую прочность и жёсткость при минимуме массы. Причем, типовые конструкции, такие как трёхслойные композитные панели должны быть конкурентоспособны по сравнению с зарубежными аналогами. Требования к панелям пола самолёта в салоне формулируется так: масса квадратного метра должна быть меньше 3 кг при заданной нормированной нагрузке. Для того, чтобы это лаконичное требование превратить в требование к механическим характеристикам композита, необходима разработка научно-обоснованных методов [1, 9].

В виду отсутствия опыта в разработке технических требований к композиционным клеевым материалам применительно к конструкции трехслойных сотовых панелей пола (расчет и выбор критериев прочности конструкции сотовых панелей пола) к данной работе был привлечен соисполнитель – «Самарский университет».

По результатам проведенных исследований организацией-соисполнителем были разработаны математические модели типовых конструкций трехслойных сотовых панелей пола с обшивками из композиционного материала клеевого на основе связующего марки ВСК-14-6 для четырех зон (проход пассажирского салона, багажно-грузовой отсек, под креслами пассажирского салона, входов/выходов пассажирского салона) [9].

Разработаны технические требования к композиционным клеевым материалам для трехслойных сотовых панелей пола с целью снижения их весовых характеристик.

Вместе с тем, были исследованы технологические режимы и разработана нормативно-техническая документация на изготовление препрегов на основе клеевого связующего пониженной горючести марки ВСК-14-6 с теплостойкостью 80°C и стекло-, угленаполнителей для КМК.

В соответствии с разработанными технологическими инструкциями на автоматизированной установке Coatema BL-2800 изготовлены опытные партии клеевых препрегов на основе клеевого связующего пониженной горючести марки ВСК-14-6 и стекло-, угленополнителей с присвоением следующей маркировки КМКУ-6.80.SYT49(S) и КМКС-6.80.T60(ВМП).

Из опытных партий клеевых препрегов автоклавным методом формования изготовлены плиты и образцы углепластика марки ВКУ-59 и стеклопластика марки ВПС-68.

Исследования показали, что прочность при растяжении при 20°C для углепластика ВКУ-59 на основе клеевого препрега КМКУ-6.80.SYT49(S) составила > 1400 МПа, для стеклопластика ВПС-68 на основе клеевого препрега КМКС-6.80.T60(ВМП) – > 1300 МПа, при этом сохранение прочности образцов ПКМ при температуре испытания 80°C составило 90%.

Для определения жизнеспособности разработанных КМК были проведены повторные испытания на определение прочностных характеристик после хранения препрегов в течение 3 месяцев при температуре от +8°C до +25°C, которые показали сохранение свойств в пределах 97%. При этом необходимо отметить, что жизнеспособность зарубежных аналогов (например фирмы Нехсел (США)) при тех же условиях хранения составляет не более 1 месяца.

Для обеспечения поставки материалов были разработаны технические условия на клеевые угле- и стеклопрепреги:

– ТУ 1-595-11-1775-2018 «Препрег клеевой марки КМКУ-6.80.SYT49(S) углепластика марки ВКУ-59»,

– ТУ 1-595-11-1776-2018 «Препрег клеевой марки КМКС-6.80.T60(ВМП) стеклопластика марки ВПС-68».

Технические условия на клеевые препреги регламентируют показатели качества, представленные в таблице 1.

Технические требования к клеевым препрегам

Наименование показателя	Марка материала			
	КМКУ-6.80. SYT49(S).45	КМКС-6.80. T60(ВМП).37	КМКУ-6.80. SYT49(S).65	КМКС-6.80. T60(ВМП).55
1. Содержание клеевого связующего в препреге, %	35 - 45	37 - 45	55 - 65	55 - 65
2. Предел прочности при сдвиге клеевых соединений алюминиевого сплава Д16АТ или Д19АТ при температуре (20±2)°С, МПа, не менее	-	-	20,0	20,0
3. Предел прочности при равномерном отрыве обшивки от сот из фольги АМг2Н ячейка 2,5 мм, при температуре (20±2)°С, МПа, не менее	-	-	3,9	3,9
4. Предел прочности при растяжении при температуре (20±2)°С, МПа, не менее	1400	1300	-	-
5. Предел прочности при сжатии при температуре (20±2)°С, МПа, не менее	900	550	-	-

Разработана программа по общей квалификации (паспортизации) полимерных композиционных материалов на основе клеевых препрегов пониженной горючести и исследованы следующие свойства образцов углепластика ВКУ-59 и стеклопластика ВПС-68 со схемой армирования $[0^\circ]_n$: прочность, модуль упругости и относительное удлинение растяжении, прочность и модуль упругости при сжатии, прочность и модуль упругости при статическом изгибе, кажущийся предел прочности при межслоевом сдвиге. Результаты исследований представлены в таблице 2.

Таблица 2

Механические свойства углепластика ВКУ-59 и стеклопластика ВПС-68 со схемой армирования $[0]_n$ при температуре испытаний 20 и 80°C

Наименование характеристики, НД	Марка материала			
	ВКУ-59		ВПС-68	
	Температура испытаний, °C			
	20	80	20	80
Прочность при растяжении, σ_B , МПа, ГОСТ Р 56785-2015	2550	2385	1430	1275
Модуль упругости при растяжении, E , ГПа, по ГОСТ Р 56785-2015	125	126	46	45
Относительное удлинение при растяжении, δ , %, по ГОСТ Р 56785-2015	2,0	1,9	3,1	2,8
Предел прочности при сжатии, σ_B^c , МПа, по ГОСТ 33519-2015	1050	850	770	635
Модуль упругости при сжатии, E^c , МПа, по ГОСТ 33519-2015	128	124	58	54
Прочность при изгибе, σ_B^H , МПа, по ГОСТ 56810-2015	1380	910	1345	760
Модуль упругости при поперечном изгибе, E_{II}^H , ГПа, по ГОСТ 56810-2015	123	106	53	51
Прочность при межслоевом сдвиге, τ_n , МПа по ГОСТ 32659-2014	49	47	77	49

Проведены испытания образцов углепластика ВКУ-59 и стеклопластика ВПС-68 по АП-25 Приложение F часть I п. 853 (а) на горючесть и по АП-25 Приложение F Часть V п. 853(d) на дымообразование согласно программе паспортизации (таблицы 3, 4).

Таблица 3

Результаты испытаний на горючесть углепластика ВКУ-59 и стеклопластика ВПС-68

Наименование материала	Толщина образца, мм	Классификация
Углепластик ВКУ-59	1,11	отвечают требованиям АП-25 Приложение F часть I
	2,10	
	3,99	
Стеклопластик ВПС-68	1,23	отвечают требованиям АП-25 Приложение F часть I
	2,28	
	4,18	

Установлено, что образцы углепластика ВКУ-59 и стеклопластика ВПС-68 по горючести отвечают требованиям АП-25 Приложение F часть I п. 853 (а).

Таблица 4

Результаты испытаний на дымообразование углепластика ВКУ-59 и стеклопластика ВПС-68

Наименование материала	Толщина образца, мм	Режим испытания	Д max	Классификация
Углепластик ВКУ-59	1,10 2,07 4,39	Горение	344	V сильнодымящий
			405	
			655	
	Пиролиз	319		
		303		
		445		
Стеклопластик ВПС-68	1,18 2,22 4,20	Горение	451	V сильнодымящий
			639	
			818	
	Пиролиз	345		
		473		
		639		

Установлено, что образцы углепластика ВКУ-59 и стеклопластика ВПС-68 по дымообразованию относятся к классу V – сильнодымящие.

Исследованы технологические режимы (варьировались давление, температура и время формования) изготовления методами автоклавного и прямого прессового формования интегральных и сотовых конструкций панелей пола с обшивками из клеевых препрегов на основе связующего марки ВСК-14-6: углепрепрега КМКУ-6.80.SYT49(S) на основе наполнителя – углеродного жгута SYT49(S) и стеклопрепрега КМКС-6.80.Т60(ВМП) на основе наполнителя - стеклоткани Т-60(ВМП).

Температура формования конструкций панелей пола определялась по диапазону температур переработки клеевого связующего ВСК-14-6. Давление и время выдержки, необходимые для образования галтелей в сотовом наполнителе и для качественного совмещения обшивок с

заполнителем, определяли по результатам значений равномерного отрыва обшивки конструкций панелей пола от полимерных сот марки ПСП-1.

По результатам исследований для изготовления за один технологический цикл интегральных и сотовых конструкций панелей пола с обшивками из клеевых угле- и стеклопрепрегов на основе клеевого связующего марки ВСК-14-6 выбран многоступенчатый технологический режим с конечной температурой формования 140°C.

По полученным данным разработана технология изготовления за один технологический цикл интегральных и сотовых конструкций панелей пола с обшивками из клеевых препрегов (КМКУ-6.80.SYT49(S) на основе наполнителя – углеродного жгута SYT49(S) и КМКС-6.80.T60(ВМП) на основе наполнителя – стеклоткани Т-60(ВМП)), работоспособных в интервале температур от минус 60 до плюс 80°C. На разработанную технологию выпущена ТР.

По разработанной ТР на оборудовании УНТЦ ФГУП «ВИАМ» изготовлены образцы трехслойных сотовых конструкций панелей пола и исследованы их свойства.

Прочность при сжатии трехслойных сотовых панелей при 20°C от 5,7 до 14,1 МПа обусловлена прочностью сотозаполнителя ПСП-1. Установлено, что усилие отслаивания обшивки от сотового заполнителя при 20°C составило от 121 до 450 Н/76мм. Характер разрушения – расслоение слоев обшивки говорит о том, что прочность клеевого соединения обшивки с сотозаполнителем выше межслоевой.

Основные свойства образцов трехслойных сотовых конструкций панелей пола
(средние значения)

Свойства	Трехслойная сотовая конструкция с обшивками из углепластика марки ВКУ-59		Трехслойная сотовая конструкция с обшивками из стеклопластика марки ВПС-68	
	Сотозаполнитель ПСП-1 с плотностью 96 кг/м ³	Сотозаполнитель ПСП-1 с плотностью 144 кг/м ³	Сотозаполнитель ПСП-1 с плотностью 96 кг/м ³	Сотозаполнитель ПСП-1 с плотностью 144 кг/м ³
Разрушающая нагрузка при 4-х точечном изгибе при 20°С, Н (ГОСТ Р 56791)	2775	2435	1340	1585
Разрушающая нагрузка при 3-х точечном изгибе при 20°С, Н (ГОСТ Р 56798)	3780	3830	3590	4680
Прочность при сжатии трехслойной сотовой панели при 20°С, МПа (ГОСТ Р 56816)	5,7	13,5	6,8	14,1
Усилие отслаивания обшивки от сотового заполнителя при 20°С, Н/76мм (ГОСТ Р 56792)	450	121	411	365

Организацией-соисполнителем «Самарский университет» разработана программа испытаний и исследован комплекс физико-механических свойств полученных образцов трёхслойных сотовых панелей пола с обшивками из клеевых угле- и стеклопластиков (прочность и модуль упругости при сжатии; прочность при четырехточечном изгибе, прочность при отслаивании обшивки от сотового заполнителя, прочность при сдвиге в плоскости слоев обшивки, прочность при четырехточечном изгибе при циклическом нагружении, прочность при отслаивании обшивки от сотового заполнителя при циклическом нагружении). Испытания проводились при температуре +20°С, +80°С, -60°С и при +20°С после циклического

воздействия температур (по режиму: в течение 60 мин равномерный подъем температуры от +20 до +80°C, выдержка при +80°C в течение 180 мин, равномерное понижение температуры от +80 до -60°C в течение 120 мин, выдержка при минус 60°C в течение 180 мин, равномерный подъем температуры от -60 до +20°C в течение 60 мин).

Установлено, что прочностные характеристики при температуре испытаний +20°C образцов трехслойных сотовых панелей пола с обшивками из клеевых угле- и стеклопластиков на основе связующего марки ВСК-14-6 удовлетворяют поставленным требованиям.

Исследования показали работоспособность обшивок из клеевых угле- и стеклопластиков на основе связующего марки ВСК-14-6 в интервале температур от минус 60°C до плюс 80°C и возможность их применения для изготовления трёхслойных сотовых панелей пола.

Определены параметры повреждаемости полученных образцов трехслойных сотовых панелей пола с обшивками из клеевых угле- и стеклопластиков при воздействии повторно-статического нагружения. Установлено, что трёхслойные сотовые панели пола с обшивками из клеевых угле- и стеклопластиков на основе связующего марки ВСК-14-6 обладают пластичностью за счет образования микротрещин в связующем, и устойчивы к воздействию повторно-статического нагружения.

Сравнительная оценка трехслойных сотовых панелей пола с обшивками из клеевых угле- и стеклопластиков на основе связующего марки ВСК-14-6 в сопоставлении с существующими панелями пола (изделий Ил-114, Ил-96, Ту-204, Ту-214) показала их высокую весовую эффективность (масса 1 м² панелей пола 2,5–3,6 кг вместо 2,6–5,6 кг) в совокупности с обеспечением требуемых характеристик.

Литература

1. Куцевич К.Е., Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф., Тюменева Т.Ю. Клеевые препреги – перспективные материалы для деталей и агрегатов из ПКМ // *Авиационные материалы и технологии*, 2017. №S. С. 379–387. DOI 10.18577/2071-9140-2017-0-S-379-387.
2. Куцевич К.Е., Тюменева Т.Ю., Петрова А.П. Влияние наполнителей на свойства клеевых препрегов и ПКМ на их основе // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №4. С. 51–55. DOI 10.18577/2071-9140-2017-0-4-51-55.
3. Валуева М.И., Гуляев И.Н., Сидорина А.И. Рынок российских углеродных наполнителей сегодня. Обзор // *Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн.*, 2016. № 4. С. 77–87. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения 20.09.2018).
4. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития полимерных композиционных и функциональных материалов // *Авиационные материалы и технологии*, 2012. №S. С. 231–242.
5. Дементьева Л.А., Сереженков А.А., Бочарова Л.И., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е., Петрова А.П. Свойства композиционных материалов на основе клеевых препрегов // *Клеи. Герметики. Технологии*, 2012. №6. С. 19–24.
6. Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф., Сереженков А.А., Куцевич К.Е. Основные свойства и назначение ПКМ на основе клеевых препрегов // Тез. докл. XIX Междунар. науч.-технич. конф. «Конструкции и технология получения изделий из неметаллических материалов». Обнинск: ОНПП «Технология», 2010. С. 11–12.
7. Дементьева Л.А., Сереженков А.А., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е. Клеевые препреги и слоистые материалы на их основе // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №2. С. 19–21.

8. Препрег на основе клеевого связующего пониженной горючести и стеклопластик, углепластик на его основе: пат. № 2676634 Рос. Федерация; опубл. 09.01.2019 г.

9. Комаров В.А., Кишов Е.А., Чарквиани Р.В. Опыт проектирования и испытаний агрегата механизации крыла из углепластика // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 2016. №5. С. 102–110.

УДК 678

Получение ПКМ на основе легкоплавких фталонитрилов методом вакуумной инфузии

Тимошкин И.А.¹

timoshkin.ilya@gmail.com

¹*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова» (МГУ им. М.В. Ломоносова).*

Аннотация:

Фталонитрилы – относительно новый класс терморезистивных полимеров, обладающих уникально высокой термической и термоокислительной стабильностью до 400°C. В докладе обсуждаются разработанные легкоплавкие связующие на основе фталонитрилов, обеспечивающие технологичность на уровне эпоксидных смол, и углепластики, полученные на их основе.

Ключевые слова:

авиационные материалы, материалы для авиационных двигателей, высокотемпературные углепластики, негорючие материалы, терморезистивные связующие, углеродные волокна.

Современные высокотехнологичные отрасли промышленности, такие как авиация и космос, требуют внедрения новых материалов, способных обеспечить качественный технологический скачок за счет уникального сочетания своих характеристик. Одним из таких направлений являются полимерные композиционные материалы (ПКМ), обладающие анизотропией свойств и позволяющие получать заданные эксплуатационные характеристики при сниженной массе изделия. Данная область научных исследований выделена Правительством РФ в «Стратегических направлениях развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года». Однако, полимерные связующие для изготовления ПКМ обладают ограничениями по температуре переработки и эксплуатации, обусловленным различными технологическими параметрами, а также термоокислительной стабильностью и термомеханическими свойствами.

В настоящий момент в промышленном применении в качестве высокотемпературных полимерных матриц используются бисмалеимидные, полиимидные, бензоксазиновые, и цианатэфирные связующие. Предельная температура эксплуатации изделий на основе таких матриц все еще не превышает 250–300°C. Для обеспечения более высоких температур эксплуатации композиционный изделий актуально создание технологичных легких полимерных связующих. Таким высоким требованиям могут удовлетворять полимерные матрицы на основе соединений из класса фталонитрилов (ФН).

Первые разработки в области фталонитрилов относятся к 1975 году, когда группа американских ученых из военно-морской научно-исследовательской лаборатории получили фталоцианин с высокой молекулярной массой. В течение последующих нескольких десятилетий эта группа ученых внесла значительный вклад в развитие данной тематики. Основным преимуществом данного класса соединений является повышенная стойкость к термоокислению и воздействию высоких температур

(Температура стеклования $> 400^{\circ}\text{C}$, Температура 5% потери массы $> 500^{\circ}\text{C}$). Наряду с этим, основными недостатками известных на сегодняшний день полимерных матриц на основе фталонитрилов являются высокая температура отверждения ($280\text{--}300^{\circ}\text{C}$) и узкий интервал переработки ($180\text{--}230^{\circ}\text{C}$), так как исходные мономеры обладают высокой температурой плавления. К настоящему моменту единственным известным способом переработки фталонитрильных связующих в ПКМ является использование растворной препреговой технологии. Данная технология накладывает ограничение на геометрию и габариты конечных изделий, а также на скорость и стоимость производства деталей ПКМ.

В рамках данной работы решалась задача по разработке связующих, способных реализовывать весь термический и термомеханический потенциал нового класса полимеров – фталонитрилов. При этом учитывались технологические параметры составов, чтобы обеспечивать перерабатываемость современными методами получения ПКМ, такими как вакуумная инфузия.

На основании граничных условий предъявляемых к материалам для их переработки были сформулированы следующие требования к связующим:

- температура плавления связующего менее 150°C ;
- вязкость связующего менее $1000\text{ мПа}\cdot\text{с}$, которая сохраняется в течение более 4 часов;
- температура отверждения менее 200°C , чтобы обеспечить использование рядовых вспомогательных материалов для инфузии.

Для реализации этих требований на основании анализа литературы были выбраны следующие мономеры (Рисунок 1), из которых путем смешения получали фталонитрильные связующие.

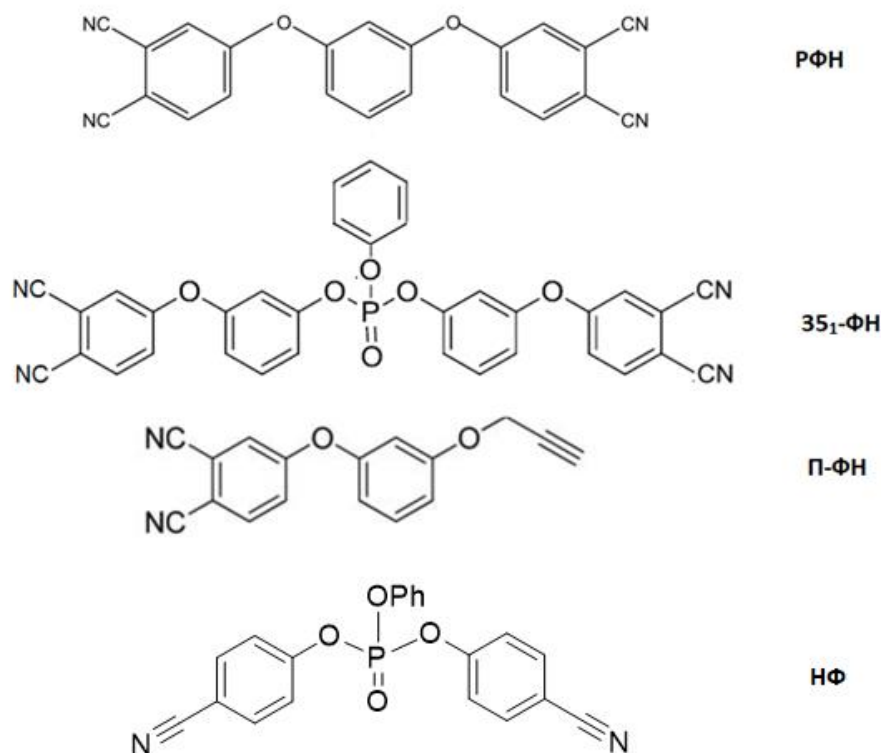


Рис. 1 – Мономеры, выбранные для фталонитрильных связующих

За основной компонент смеси брали мономер РФН. Этот мономер достаточно распространен, но имеет температуру плавления 185°C. Фосфорсодержащий мономер 35₁-РН имеет наиболее низкую температуру плавления 16°C, однако обладает и недостатком – хрупкость после отверждения из-за высокой степени сшивки полимерной сетки. Мономер П-РН, содержащий пропаргиловый фрагмент находится в промежуточном положении, с температурой плавления 117°C, и может выступать инициатором полимеризации. Сомономер бис-бензонитрила НФ не является фталонитрилом, однако выступает в смеси в роли реактивного разбавителя, позволяя значительно снизить температуру плавления и вязкость связующего.

Было изготовлено 7 составов фталонитрильных связующих на основе данных мономеров (Таблица 2) путем их смешения в реакторе под вакуумом при температуре 180°C.

Состав связующих, разработанных для получения ПКМ методом вакуумной инфузии

Наименование связующего	Соотношение компонентов		
	РФН	35 ₁ -ФН	П-ФН
ВИФН-1	70	30	-
ВИФН-2	50	50	-
ВИФН-3	60	30	10
ВИФН-4	50	30	20
ВИФН-5	40	30	30
	РФН	35 ₁ -ФН	НФ
ВИФН-6	70	10	20
ВИФН-7	50	20	30

Связующее ВИФН-1, с соотношением компонентов РФН:35₁-ФН = 70:30 при проведении измерения вязкости состава начинало кристаллизоваться. Такой эффект обусловлен кристалличностью модификатора. Поэтому его использование для вакуумной инфузии было исключено. Снижением количества мономера РФН до 50% в составе ВИФН-2 удалось избежать кристаллизации. Связующее начинало размягчаться при температуре около 120°C и становилось жидким при 145–150°C. Вязкость при температуре 150°C сохраняет значение меньше 1000 мПа·с в течение более чем 10 часов.

Для того чтобы достичь более низкой вязкости при температуре плавления связующего была предпринята попытка заместить мономер РФН на П-ФН, содержащий фталонитрильную и пропаргиловые группы. Основным недостатком данного мономера является высокое тепловыделение при отверждении, что исключает возможность его использования в больших удельных количествах в смеси. Анализ кривой ДСК состава ВИФН-4 показал, что плавление трехкомпонентной смеси происходит при 150–160°C. При этом пиков плавления индивидуальных веществ (185°C для РФН и 117°C для П-ФН) на кривой не наблюдается, а суммарное тепловыделение

при отверждении составило 470 Дж/г, что является приемлемым значением даже для формования композитов большой толщины. Состав ВИФН-3 обладал необходимой вязкостью при температурах выше 180°C, а ВИФН-5 демонстрировал слишком большой экзотермический эффект при отверждении. Для смеси ВИФН-4 значения вязкости при 150°C находились в пределах 300 мПа·с, а жизнестойкость связующего составила более 24 часов.

В ходе работы также было предложено вводить в смесь фосфорсодержащий бензонитрил НФ в качестве активного разбавителя. Было изготовлено две смеси – ВИФН-6 и ВИФН-7.

Связующее ВИФН-6 по результатам испытаний показало улучшенную технологичность по сравнению со всеми ранее описанными связующими. Согласно данным ДСК температуры стеклования связующих составили 25 °С для связующего ВИФН-6 и 23 °С для связующего ВИФН-7, соответственно. Значения вязкости, пригодные для вакуумной инфузии (ниже 1000 мПа·с), достигаются для обоих связующих ВИФН-6 и ВИФН-7 при температурах выше 100 °С, а оптимальные – ниже 300 мПа·с при температуре выше 110 °С.

Было проведено исследование термостойкости отвержденных связующих на основе полученных мономеров методами ТМА И ТГА (Таблица 3). Теплостойкость всех исследованных систем превысила 400°C. Наибольшие показатели термостойкости наблюдались для связующих с большим содержанием фосфорсодержащего мономера 35₁-ФН.

Для образцов ВИФН-1, ВИФН-6 и ВИФН-7 показатели термической и термоокислительной стабильности являются наиболее высокими. Стоит обратить внимание, что активный разбавитель НФ в своей структуре также имеет гетероатом фосфора, который, по-видимому, обеспечивает значения TAr5% выше 510°C.

Термическая и термоокислительная стабильность полученных в ходе работы связующих

Связующее	$T_{ст}, ^\circ C$	$T_{5\%}^{Ar}, ^\circ C$	КО, %	$T_{5\%}^{Воздух}, ^\circ C$	КО, %
ВИФН-1	479	513	78	516	12
ВИФН-2	460	490	76	490	18
ВИФН-4	428	489	75	490	23
ВИФН-6	453	511	74	511	14
ВИФН-7	461	520	75	520	16

Для полученных образцов связующих также были исследованы механические характеристики (Рисунок 2). Показатели прочностных характеристик изменяются в пределах от 49,2 МПа до 94,9 МПа. Наилучшим образом прочность реализуется в образцах связующих с наиболее гибким молекулярным скелетом. Исключением из этого правила является связующее ВИФН-4, содержащее гибкие мономеры 35₁-ФН и П-ФН. По всей видимости отверждение с интенсивным тепловыделением приводит к деструктивным эффектам в полимерной матрице. Добавление активного разбавителя НФ в смесях ВИФН-6 и ВИФН-7 позволяет значительно увеличить прочностные характеристики с 75,0 МПа до 94,9 МПа.

На основании произведенного анализа характеристик связующих для получения ПКМ методом вакуумной инфузии были выбраны составы ВИФН-2, ВИФН-4, ВИФН-6 и ВИФН-7, обладающие необходимыми технологическими параметрами – низкой вязкостью ниже 1000 мПа·с и широким технологическим окном пропитки и отверждения.

Термическая и термоокислительная стабильность (Таблица 4) полученных ПКМ находится на высоком уровне. Термическая стабильность оказались выше, чем для смолы, что укладывается в существующие

закономерности. Так, для всех материалов потеря массы 10% массы в аргоне не происходит в ходе эксперимента, а $T_{5\%Ar}$ находится выше $600^{\circ}C$.

Таблица 4

Термостойкость полученных образцов ПКМ

Связующее	$T_{ст},$ $^{\circ}C$	$T_{5\%}^{Ar},$ $^{\circ}C$	$T_{10\%}^{Ar},$ $^{\circ}C$	$T_{5\%}^{Воздух},$ $^{\circ}C$	$T_{10\%}^{Воздух},$ $^{\circ}C$	КО $900^{\circ}C,$ %
ВИФН-2	429	637	>900	515	557	91,3
ВИФН-4	402	616	>900	527	572	90,2
ВИФН-6	419	641	>900	531	580	92,4
ВИФН-7	422	647	>900	535	585	92,1

В ходе работ были определены механические характеристики полученных образцов ПКМ. Прочностные характеристики были измерены при комнатной и повышенной ($T=300^{\circ}C$) температурах. Сводные показатели полученных механических характеристик представлены в таблице 5.

Механические характеристики полученных образцов ПКМ находятся на достаточно высоком уровне для высокотемпературных композитов. Важно отметить, что при измерении прочностных характеристик при $300^{\circ}C$ наблюдается незначительное изменение исследуемых параметров, что означает возможность эксплуатации разработанных материалов при высоких температурах.

Для всех образцов при разрушении наблюдалось расслаивание образца. Прочность на растяжение оказалась больше для тех образцов, в которых было более гибкое и пластичное связующее. Так максимальные значения прочности были получены для образцов ВИФН-6 и ВИФН-7 (687 ± 16 и 695 ± 20 МПа), в составе которых присутствовал активный разбавитель НФ. Интересно, что прочность при растяжении увеличивается при температуре $300^{\circ}C$ по сравнению с тем же значением при комнатной температуре. При нагреве увеличивается предельное растяжение связующего до разрыва, в

связи с чем для разрушения необходимо приложить большую нагрузку. По тем же причинам наблюдается падение прочности материала на сжатие при 300°C – при сжатии размягчение матрицы ведет к снижению прочности.

Таблица 5

Сводные данные механических характеристик полученных образцов ПКМ

Наименование характеристики	Образец ПКМ			
	ВИФН-2	ВИФН-4	ВИФН-6	ВИФН-7
Предел прочности при растяжении при 25°C в направлении [0], σ_{11}^+ , МПа	487	669	685	695
Предел прочности при растяжении при 300°C в направлении [0], σ_{11}^+ , МПа	535	691	701	715
Предел прочности при сжатии при 25°C в направлении [0], σ_{11}^- , МПа	341	429	538	540
Предел прочности при сжатии при 300°C в направлении [0], σ_{11}^- , МПа	315	382	498	501
Предел прочности при межслоевом сдвиге при 25°C, τ_{13} , МПа	31	37	36	42
Предел прочности при межслоевом сдвиге при 300°C, τ_{13} , МПа	30	35	33	34
Предел прочности при сдвиге в плоскости при 25°C, τ_{12} , МПа	66	78	75	80
Предел прочности при сдвиге в плоскости при 300°C, τ_{12} , МПа	64	73	71	74

Наибольшие значения прочности при межслоевом сдвиге и сдвиге в плоскости листа получены также для образцов ВИФН-7. Падение прочности межслоевого сдвига при измерении при 300°C для материалов ВИФН-2, ВИФН-4, ВИФН-6 находится на уровне погрешности измерений. Для наиболее прочного состава ВИФН-7 характерно падение сдвиговой прочности при нагревании до 300°C, связанное с большим количеством отверждающего агента в смеси (до 20% м-АФБ). При этом предел прочности при сдвиге в плоскости имеет достаточно высокие значения для композитов с

термостойкими матрицами, а падение значения этого параметра при нагревании до 300°C не превышает 10,0%.

Выводы

1. На основании исследования реологических свойств связующих установлены оптимальные соотношения компонентов для различных способов технологической переработки фталонитрильных связующих в полимерные композиционные материалы.

2. Впервые было показано, что использование реактивного разбавителя НФ в смеси с фталонитрильными мономерами позволяет значительно улучшить технологические характеристики связующих: снизить вязкость до значений < 300 мПа·с при 110°C, температуру стеклования < 30 °C.

3. Показано, что введение в состав связующего фосфорсодержащего фталонитрильного мономера 35₁-ФН и бис-бензонитрильного сомономера НФ приводит к повышению термоокислительной стабильности полимерной матрицы $T_{5\%}^{\text{воздух}} > 500$ °C, в связи с повышенным содержанием фосфора.

4. Впервые получены образцы полимерных композиционных материалов на основе фталонитрильных связующих методами вакуумной инфузии.

5. Наибольшие значения механических характеристик были получены для образцов с высоким содержанием фосфора в полимерной матрице: прочность при растяжении – 715 ± 24 МПа, прочность при сжатии – 540 ± 37 МПа, прочность при межслоевом сдвиге 42 ± 4 МПа, прочность при сдвиге в плоскости листа – 80 ± 4 МПа. Образцы ПКМ сохраняют более 75% своих характеристик при испытаниях при 300°C.

УДК 539.3

Исследование концентрации напряжений в обтекателе летательного аппарата и выработка рекомендаций по выбору геометрических параметров и физических свойств материала обтекателя, шпангоута и корпуса

Виноградов Ю.И.¹; Маслов А.И.²; Улесов В.В.²;
Шалыга С.В.²; Шишурин А.В.²

s.v.shalyga@vpk.npomash.ru

¹*Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, г. Москва*

²*АО «ВПК «НПО машиностроения», г. Реутов*

Аннотация:

Даны рекомендации по выбору геометрических параметров и физических свойств материалов, помогающие снизить напряжения в обтекателе летательного аппарата.

Ключевые слова:

обтекатель летательного аппарата

В данной работе исследуется концентрация напряжений в коническом обтекательном летательного аппарата (ЛА), обусловленная соединением с цилиндрическим корпусом ЛА, в зависимости от шпангоута, его геометрических параметров и физических свойств материала обтекателя, шпангоута и корпуса ЛА.

Целью исследования является снижение максимальных напряжений в обтекателе (конусе) различными способами: рассмотрение вариантов конструктивного решения и изменение механических характеристик материала конической оболочки в области контакта со шпангоутом или повышение прочности материала оболочки.

На Рис.1. схеме изображена расчетная схема, состоящая из конической и цилиндрической оболочки, шпангоута и усиленной части конической оболочки в области шпангоута. Толщина оболочки h . $R_2 = 0,2 R_1$. Размеры усиленной части конической оболочки и шпангоута варьируются в ходе исследования. Конструкция нагружена внешним давлением в условиях нагрева (равномерная по толщине температура до 1500°C). На правом торце конструкции рассмотрена заделка, на левом конце – свободный край. Выбор свободного края на левом торце обусловлен более приемлемым моделированием деформаций при высоких температурах (при заделке сильно сказывается эффект стеснения краев, не имеющий в данном случае физического смысла).

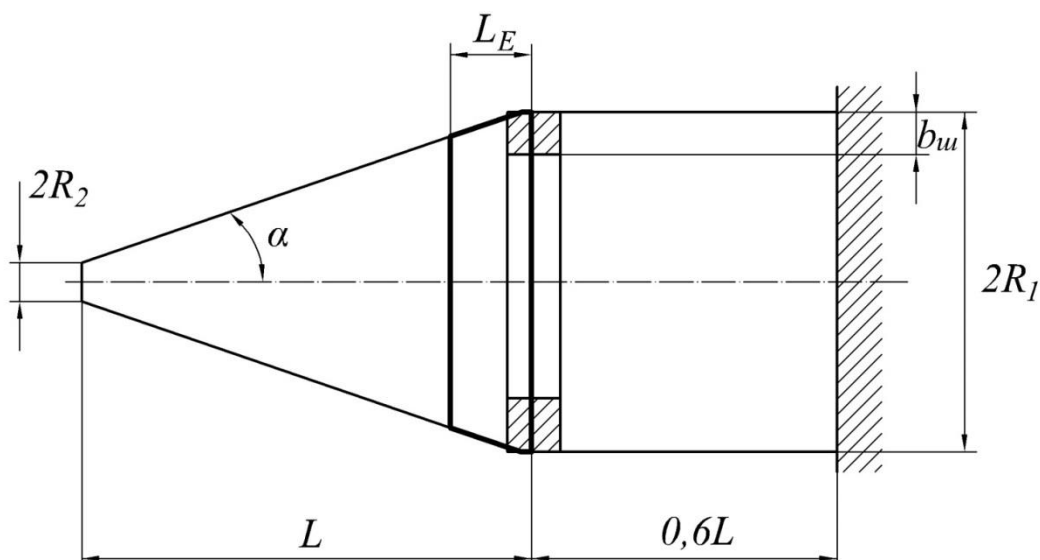


Рис. 1 – Расчетная схема исследования

Ожидается, что наибольшие напряжения возникают в зоне сопряжения цилиндрической и конической оболочек, в том числе при усилении шпангоутом. Другая зона концентрации напряжений – в области вершины конуса.

При составлении разрешающих уравнений учтем, что для изотропного материала обтекателя соотношение жесткостей в выражении для переменной z разрешающего уравнения пропорционально толщине отсека обтекателя и, следовательно, отношению координаты s к толщине отсека h . Удобнее от координаты s перейти к радиусу и длине отсека, выражающимся через угол при вершине конуса R_1/h и l/R_1 .

Также в разрешающее уравнение входит соотношение между жесткостями, выражающееся через коэффициент Пуассона ν и αT – температурная составляющая деформации. Влияние шпангоутов квадратного поперечного сечения $b=h$ определяется соотношением h/R .

Перечисленные критерии подобия позволяют для напряжений выбрать в качестве обезразмеривающего комплекса величину $q_3 L/R$, где q_3 – внешнее давление.

При нагружении внешним давлением и равномерном распределении температуры по толщине конструкции напряженно-деформированного состояния осесимметричное и требует расчета по моментной теории. Соотношение толщины и характерных размеров конструкции позволяет считать её тонкостенной и проводить расчеты с использованием классической теории Кирхгофа-Лява.

Решения уравнений классической теории для конических оболочек содержат быстро изменяющиеся функции. Это создает трудности для численных методов решения краевых задач. Поэтому далее строится аналитическое решение уравнений классической теории в специальных функциях. Это дает возможность согласно предложенному [3, 4] методу функционального нормирования выделить доминирующие решения и простым нормированием добиться хорошей обусловленности матрицы линейных алгебраических уравнений для определения произвольных постоянных из граничных условий [2, 6].

Для осесимметричного нагружения отсеков конической формы имеем [7] уравнения равновесия, уравнения совместности деформаций и соотношения упругости для изотропного тела. Деформации конструкции, связанные с температурой, суммируем с упругими деформациями.

В результате комплексного преобразования получается разрешающее уравнение для комплексной функции $\tilde{T}_1 = T_1 + k_0 k_2$,:

$$[\delta(\delta + 2) - z]\tilde{T}_1 = D + F_2 z^2, \quad (1)$$

где $\delta = s \frac{d}{ds} = z \frac{d}{dz}$, $D = \frac{C_5}{A_1}$, $F_2 = -\frac{q_3 A_1}{2ctg^2 \gamma}$, $k_0 = i \sqrt{D_{11} \frac{\Delta}{C_{11}}}$, $A_1 = \frac{D_{11}}{k_0}$,

$\Delta = C_{11} C_{12} - C_{12}^2$, s – меридиональная координата, отсчитываемая от вершины оболочки, q_3 – распределенная нагрузка, γ – угол при вершине конуса, C_5 – произвольная постоянная, равная с точностью до множителя неуравновешенной осевой нагрузке; C_{ij} и D_{ij} – обобщенные жесткости материала.

При равномерном распределении температуры по толщине конструкции [3] температурные деформации:

$$\varepsilon_1^{(T)} = \varepsilon_2^{(T)} = \alpha T ,$$

$$k_1^{(T)} = k_2^{(T)} = 0 ,$$

α – коэффициент температурного расширения, T – изменение температуры по сравнению с нормальной. За нормальную температуру принимаем 20°C .

Для цилиндрической оболочки решения выражаются через экспоненциальные функции. Частные решения однородной части дифференциального уравнения (1) выражаются [5,7] через гипергеометрические функции первого и второго рода, а затем через функции Томсона. В соответствии с методом функционального нормирования [4], выделены доминирующие функции, и частные решения однородного уравнения представлены в виде:

$$\begin{aligned} \tilde{T}_1^{(1)} &= {}_0F_1(; 3; z) \\ &= \frac{8}{x^2} \left\{ bei(x) + \frac{2}{x} \frac{d}{dx} ber(x) + i \left[-ber(x) + \frac{2}{x} \frac{d}{dx} bei(x) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\tilde{T}_1^{(2)} = -\frac{16}{x^2} \left\{ kei(x) + \frac{2}{x} \frac{d}{dx} ker(x) + i \left[-ker(x) + \frac{2}{x} \frac{d}{dx} kei(x) \right] \right\}, \quad (3)$$

$$x = \sqrt{\frac{4z}{i}} = 2 \sqrt{\text{sctgy} \sqrt{\frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{11}D_{11}}}}.$$

Теперь достаточно лишь функционально нормировать функции (2) и (3) согласно [4], и получится система решений, которую можно использовать в вычислениях при произвольных длинах конструкции.

Поскольку корни определяющего для (1) уравнения отличаются от степеней z в правой части на целое число, то частные решения неоднородного уравнения, соответствующие внешнему давлению и осевому растяжению конуса, находим в виде

$$\tilde{T}_1^{(5)} = D \left(\frac{1}{z^2} - \frac{1}{z} \right), \quad (4)$$

$$\tilde{T}_1^{(H)} = -F_2(3+z) = \frac{q_3 A_1}{2ctg^2 \gamma} (3+z). \quad (5)$$

Через разрешающую функцию выражаются другие комплексные величины и в конечном итоге – физические величины задачи. Моменты и деформации находятся из соотношений упругости. Температурные деформации учитываются в соотношениях упругости для частного решения неоднородного уравнения, соответствующего произвольной постоянной C_5 . Перемещения находятся из соотношений между деформациями и перемещениями.

Параметры рассматриваемой расчетной схемы позволяют считать подкрепляющий шпангоут тонким. Влияние тонкого шпангоута на конический обтекатель сводится [1] к радиальному усилию и моменту, изгибающему шпангоут из своей плоскости.

Для шпангоута с модулем упругости E , радиусов R , основанием b и высотой h поперечного сечения радиальное усилие X , с которым шпангоут действует на конический обтекатель, связано с радиальным перемещением ξ и температурной деформацией [1]:

$$X^{(k)} = \left(\frac{\xi}{R} - \varepsilon_2^{(T)} \right) \frac{Ebh}{R}. \quad (6)$$

При равномерном распределении температуры, дополнительной кривизны не возникает, поэтому момент, изгибающий шпангоут из его плоскости, связан с углом поворота сечения шпангоута [1]:

$$M_1^{(k)} = \vartheta \frac{Ebh^3}{12R^2}. \quad (7)$$

Для стыковки двух отсеков конструкции, граничащих через шпангоут: левого (I) и правого (II) – используем условие непрерывности величин перемещений u, v, w , угла ϑ , усилий T_l, S_l^*, Q_l^* и момента M_l .

$$X^{(II)} - X^{(I)} - \left(\frac{\xi}{R} - \varepsilon_2^{(T)} \right) \frac{Ebh}{R} = 0, \quad (8)$$
$$X = T_1 \sin \gamma + Q_1^* \cos \gamma,$$
$$\xi = u \sin \gamma + w \cos \gamma.$$

Условие для моментов с учетом влияния шпангоута аналогично получается в виде:

$$M_1^{(II)} - M_1^{(I)} - \vartheta \frac{Ebh^3}{12R^2} = 0. \quad (9)$$

Рассмотрим полученное влияние температуры на напряжения в обтекателе. Расчеты выполнялись при $E = 1 \cdot 10^5$ МПа, $q_3 = 0,13$ МПа, $L_E = 0,1L$, без шпангоута (поскольку его влияние сильно сказывается на величине напряжений) и различных температурах. Графики безразмерных напряжений имеют вид:

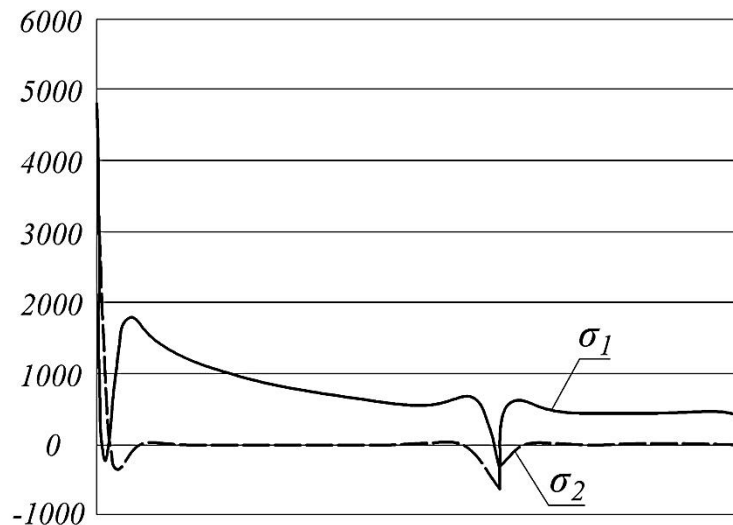


Рис. 2 – Напряжения в обтекателе при $t^\circ = 20^\circ$

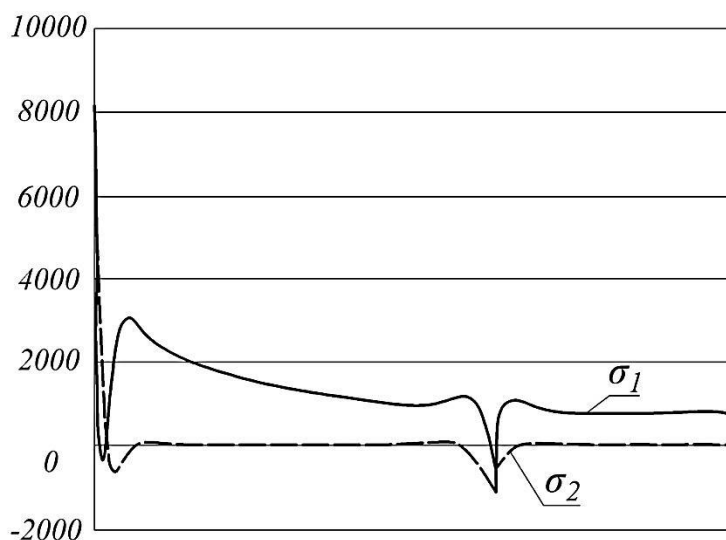


Рис. 3 – Напряжения в обтекателе при $t^\circ = 750^\circ$

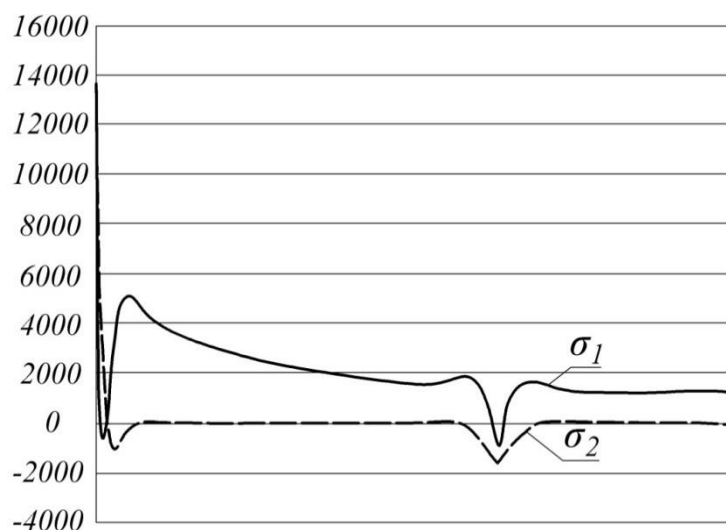


Рис. 4 – Напряжения в обтекателе при $t^\circ = 1500^\circ$

Рассмотрим влияния модуля упругости усиленного участка на напряжения в обтекателе. Расчеты выполнялись при модуле упругости основной части обтекателя $E = 1 \cdot 10^5$ МПа, $q_3 = 0,13$ МПа, $L_E = 0,1L$, без шпангоута, $t^\circ = 1500^\circ$ и различных модулях упругости E участка обтекателя. Графики безразмерных напряжений:

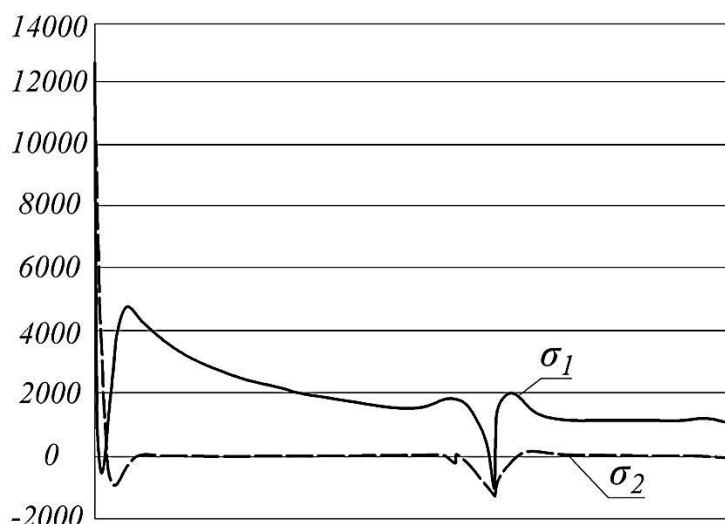


Рис. 5 – Напряжения в обтекателе при $E = 0,5 \cdot 10^5$ МПа

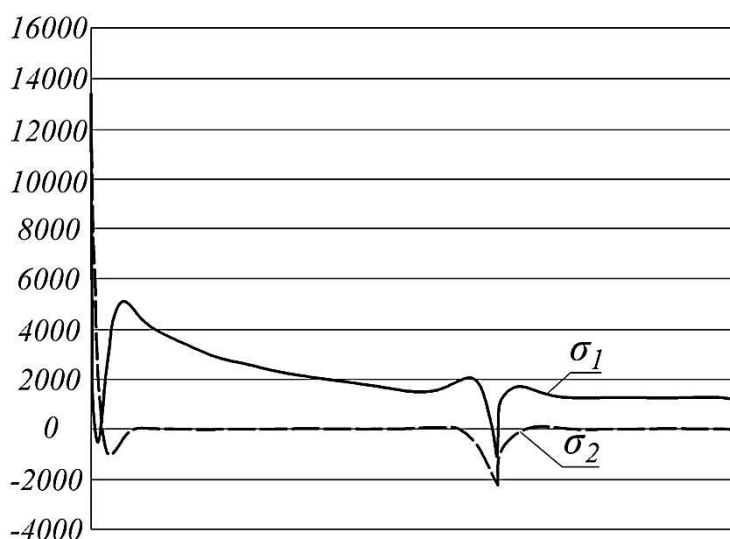


Рис. 6 – Напряжения в обтекателе при $E = 1,5 \cdot 10^5$ МПа

При увеличении E в 3 раза максимальные напряжения σ_1 в области шпангоута увеличиваются на 16%, а напряжения σ_2 – на 74%. Такая же зависимость в процентах сохраняется и при отсутствии температурных деформаций.

Рассмотрим влияние длины упругости ослабленного участка на напряжения в обтекателе. Поскольку увеличение модуля усиленного (ослабленного) участка обтекателя показало, что для уменьшения напряжений в области шпангоута нужно уменьшить модуль упругости обтекателя, то речь идет об ослаблении участка обтекателя. Расчеты

выполнялись при модуле упругости материала основной части обтекателя $E = 1 \cdot 10^5$ МПа, ослабленного участка $E = 0,5 \cdot 10^5$ МПа, $q_3 = 0,13$ МПа, без шпангоута, $t = 1500^\circ$ и различных длинах L_E ослабленного участка обтекателя. Графики безразмерных напряжений:

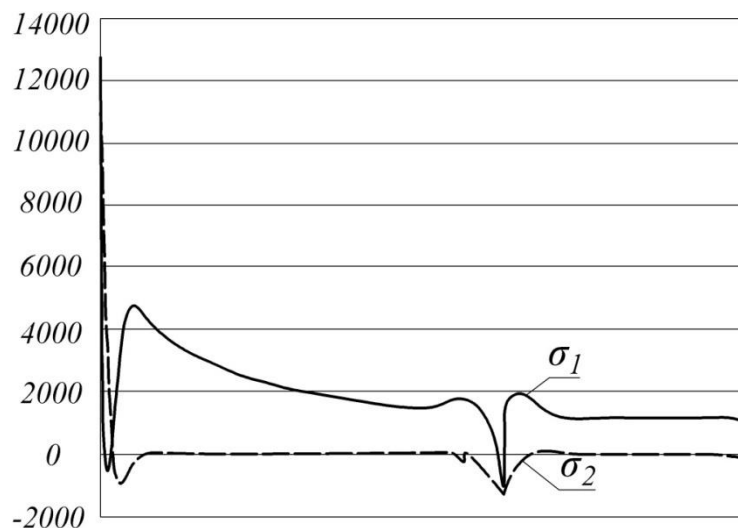


Рис. 7 – Напряжения в обтекателе при $L_E = 0,1L$

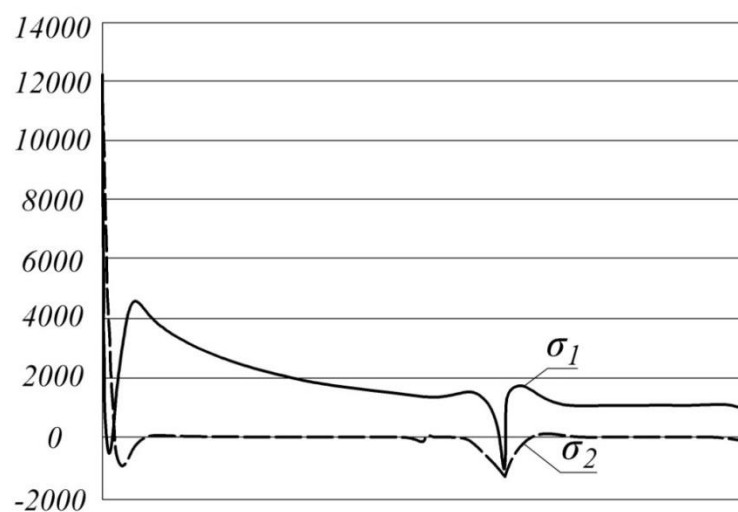


Рис. 8 – Напряжения в обтекателе при $L_E = 0,2L$

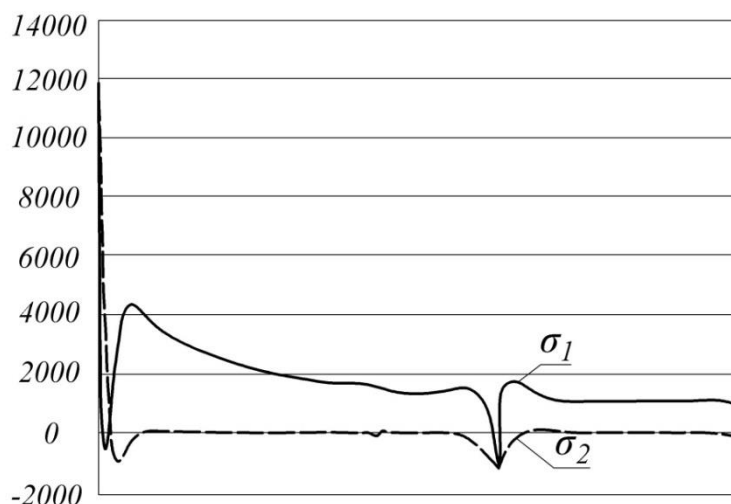


Рис. 9 – Напряжения в обтекателе при $L_E = 0,3L$

При увеличении длины ослабленного участка в 2 и 3 раза максимальные напряжения σ_1 в области шпангоута уменьшаются на 6,9% и 10,9%, а напряжения σ_2 – на 3,7% и 7,7%.

Рассмотрим влияние жесткости шпангоута на напряжения в обтекателе. Расчеты выполнялись при модуле упругости основной и усиленной части обтекателя $E = 1 \cdot 10^5$ МПа, $q_3 = 0,13$ МПа, $L_E = 0,1L$, $t^\circ = 1500^\circ$. Графики безразмерных напряжений:

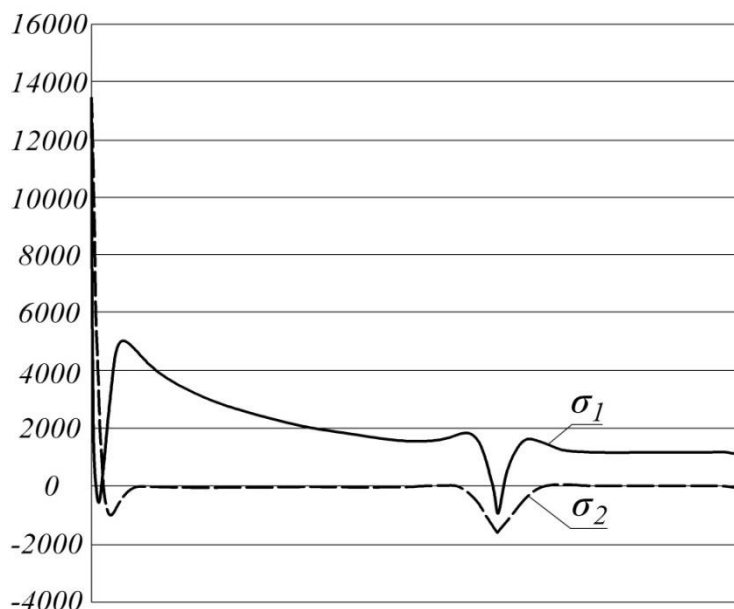


Рис. 10 – Напряжения в обтекателе при толщине и ширине шпангоута h

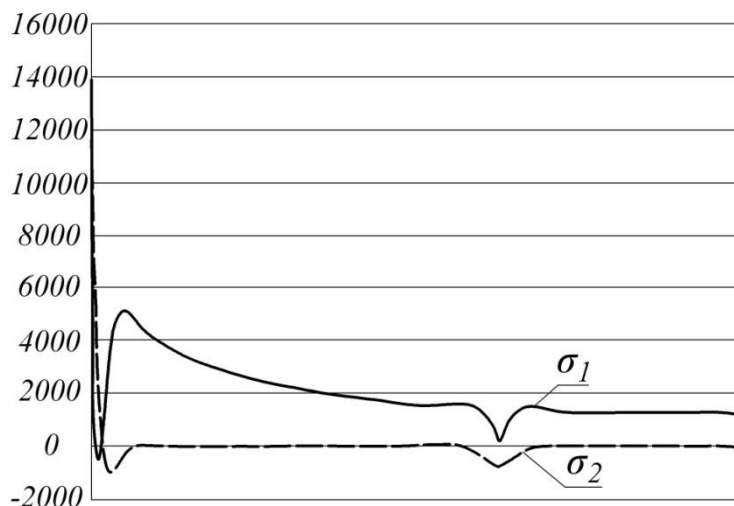


Рис. 11 – Напряжения в обтекателе при толщине и ширине шпангоута $3h$

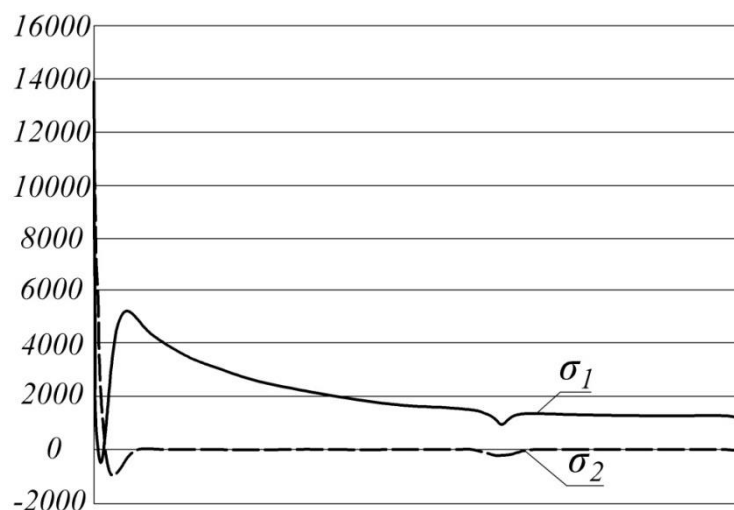


Рис. 12 – Напряжения в обтекателе при толщине и ширине шпангоута $5h$

Таким образом, при увеличении толщины и ширины шпангоута до $5h$ происходит практически сглаживание максимальных напряжений в области сопряжения обтекателя и цилиндрической части конструкции.

В итоге исследования были сформированы рекомендации по выбору геометрических параметров и физических свойств материалов, помогающие снизить напряжения в обтекателе летательного аппарата [8, 9].

Литература

1. Биргер И.А. Стержни, пластины, оболочки. М.: Наука, 1992. 392 с.

2. Виноградов А.Ю. Вычисление начальных векторов для численного решения краевых задач // ЖВМ и МФ. 1995. т.35, № 1. С. 156–159.
3. Виноградов Ю.И., Виноградов А.Ю., Функции Коши-Крылова и алгоритмы решения краевых задач теории оболочек // ДАН РФ, 2000, т.375, №3, С. 331–333.
4. Виноградов Ю.И., Меньков Г.Б. Метод функционального нормирования решений жестких линейных обыкновенных дифференциальных уравнений для краевых задач // Доклады РАН. 1998. т.358. №6. С. 763–764.
5. Виноградов Ю.И. Метод решения обыкновенных дифференциальных уравнений // ДАН РФ, 2006, т.409, №1, С.15–18.
6. Виноградов Ю.И. Методы вычислений и построения алгоритмов решения краевых задач // Доклады АН СССР. 1988, т.298. №2, с.308-313
7. Коваленко А.Д., Григоренко Я.М., Ильин Л.А. Теория тонких конических оболочек и её приложение в машиностроении. Киев: Издательство АН УССР, 1963. 287 с.
8. Способ изготовления деталей из титановых сплавов: пат. 2569441 Рос. Федерация: МПК В23К20/14, В21D26/055 / В.В. Улесов [и др.], заявитель и патентообладатель Реутов, АО ВПК НПО машиностроения. - № 2014127577; заявл. 08.07.2014, опубл. 27.11.2015, Бюл. № 7.
9. Способ изготовления деталей из титановых сплавов: пат. 2614919 Рос. Федерация: МПК В23К20/18, В21D26/055, С22F1/18 / В.В. Улесов [и др.], заявитель и патентообладатель Реутов, АО ВПК НПО машиностроения. - № 2015146651; заявл. 29.10.2015, опубл. 30.03.2017, Бюл. № 10.

УДК 681.5, 535.8, 678.74

Новые термостабильные фотополимеры для прецизионной двухфотонной 3D-печати

Шавкута Б.С.¹; Коркунова О.С.²; Ганин Д.В.³, к.ф.-м.н.; Дудова Д.С.¹

b.shavkuta@gmail.com, olgak13180@mail.ru,
ganin.daniil@gmail.com, dudovadasha@mail.ru

¹ ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН

² БИП СО РАН

³ ЦФП ИОФ РАН

Аннотация:

В работе было проведено исследование механических, линейных и нелинейных оптических свойств нового типа термостабильных (до 300°C) полимеров для прецизионной 3D-печати. С использованием уникального лазерного комплекса нелинейной фотолитографии на основе фемтосекундного лазера были проведены исследования прецизионной контролируемой фотополимеризации термостойких полимеров и подобраны режимы формирования прототипов термостойких микрооптических элементов с высоким разрешением.

Ключевые слова:

Фотополимеризация, 3D-печать, фотополимеры, термостойкие полимеры.

Введение

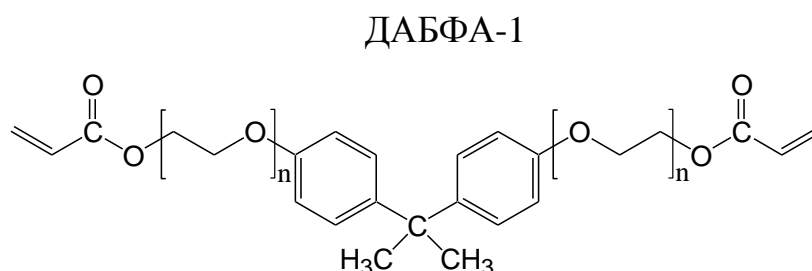
Актуальными задачами в области прецизионной 3D-печати является разработка новых полимерных материалов с улучшенными свойствами, а также методов формирования 3D-объектов с высоким разрешением [1]. Одним из новых направлений в этой области является разработка оптически прозрачных полимерных фотоотверждаемых материалов способных сохранять свои оптические и механические свойства в условиях высоких температур (до 300°C) [2], а также методов формирования на их основе оптических объектов с высоким разрешением для использования в оптических системах. Целью данной работы являлось исследование оптических и механических свойств гетероцепных термостабильных полимеров, а также формирование из них оптических микроэлементов с помощью двухфотонной микростереолитографии [3]. Данная технология способна обеспечить микронное и субмикронное разрешение, а также позволяет формировать структуры сложной формы.

Экспериментальная часть

Создание фоточувствительных полимерных композиций

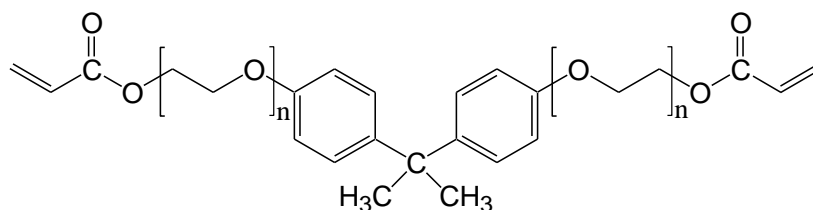
Для достижения поставленной цели предлагается использование специальных фотополимерных композиций. Был сформирован ряд фоточувствительных систем, которые в дальнейшем использовались для получения трехмерных структур. Устойчивыми оказались смеси:

№1 - ДАБФА-1 (2 мл) - Диакрилат этоксиллированного бис-фенола А ($M_n=512$).



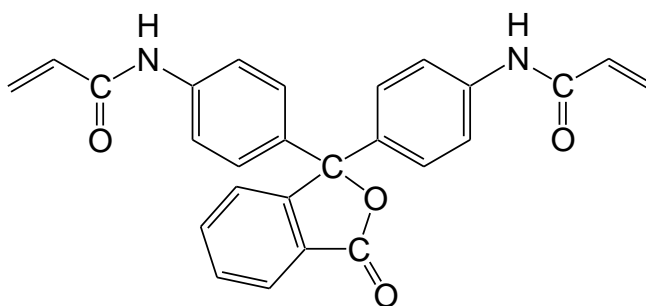
№2 - ДАБФА-2 (2 мл) - Диакрилат этоксиллированного бис-фенола А ($M_n=468$).

ДАБФА-2

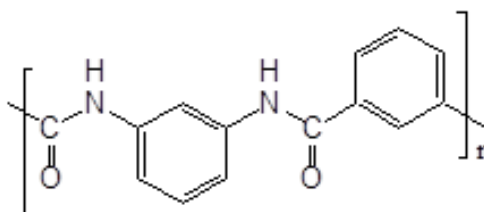


№3 - 10% МПА - ароматический гетероцепный полимер поли-N,N'-(м-фенилен)изофталамид, 10% ДАКА-0 - 4,4'-диакриламид дифенилфталида

ДАКА-0.



МПА



Работы по созданию фоточувствительных композиций были выполнены в Байкайском институте природопользования Российской академии наук.

Полученные фоточувствительные композиции

Характеризация полученных фоточувствительных композиций

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Alpha (Bruker Optik GmbH).

Исследование механических характеристик материалов проводилось с помощью испытательной машины Instron 4465 при температуре 20°C и влажности около 50% при скорости растяжения 2 мм/мин, размеры образцов составляли 50×5×2 мм³ (образцы формировали с помощью фотоотверждения матрицей светодиодов с длиной волны 263 нм).

Адаптация комплекса двухфотонной полимеризации для работы с термостабильными РРС

Для формирования трехмерных структур был использован фемтосекундный лазерный комплекс двухфотонной фотополимеризации. Основой данного комплекса является фемтосекундный высокочастотный иттербиевый лазер с генератором второй гармоники (длина волны 525 нм, длительностью импульсов 200 фс, частотой повторения импульсов 70 МГц. Для формирования трехмерной модели использовалась прецизионная система сканирования, состоящая из трех прецизионных моторизированных трансляторов на воздушной подушке ABL1000 (Aerotech) и высокоскоростного гальваносканера (ScanLab). Данная система сканирования позволяет формировать объекты с точностью 50 нм.

Для формирования трехмерных структур из термостабильных полимеров, в связи с различной их вязкостью, а также с целью формирования тонких пленок был создан спейсер, удерживающий полимерную композицию. Спейсер представлял собой два кварцевых покровных стекла толщиной 100 мкм, между которыми зажимались твердые полимерные пленки различных толщин. В центре пленки было отверстие, в отверстие капали фоточувствительные композиции и накрывали покровным стеклом. Благодаря данной методике удавалось получать стабильный по толщине слой фоточувствительной композиции заданной толщины.

Формирование трехмерных объектов производилось в капле фотокомпозиции на кварцевом стекле с помощью фокусировки лазерного излучения через стекло.

Формирование тестовых структур и определение оптических и механических свойств, созданных РРС

Формирование одиночных линий

На первом этапе производилось формирование одиночных линий. Был использован фокусирующий объектив с увеличением 20х. Выбрана скорость сканирования 40 мм/с и мощности 30–70 мВт с шагом 10 мВт. В результате обработки удалось сформировать устойчивые линии. Разрешение печати составило $1,1 \pm 0,2$ мкм.

Исследование оптических свойств полимерных фоточувствительных композиций

Определение спектров поглощения полимерных композиций

Для определения спектров поглощения полимерных композиций были сформированы образцы площадью 10 мм^2 и толщиной 100 мкм.

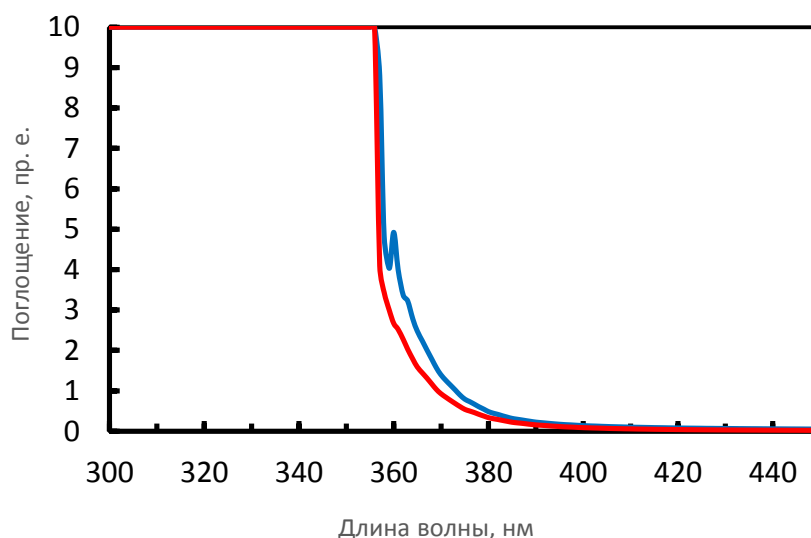


Рис. 1 – Спектры поглощения фоточувствительной композиции №2. Красная линия - поглощение до полимеризации, Синяя линия – после фотополимеризации матрицей светодиодов с длиной волны 263 нм

На рис. 1 видно, что спектр поглощения после фотоотверждения меняется не значительно, главным образом происходит некоторое увеличение поглощения вблизи граничной области длин волн (360 нм).

Как видно из рис. 2 все 3 отобранные фоточувствительные композиции остаются высокопрозрачными в диапазоне длин волн от 500 нм и выше. Воздействие высоких температур (нагрев до 400 градусов и термостатирование) в течение 1 часа приводят к незначительному увеличению поглощения образцов из композиций №3 и №2. Изменение

спектра пропускания образца из композиции №1 весьма сильное, слабое поглощение остается только в диапазоне длин волн более 1 мкм, что несколько снижает перспективность применения данной фоточувствительной композиции. Однако стоит отметить, что воздействие высокой температуры в течение более короткого срока (менее 30 минут) слабо влияют на спектр поглощения образца из композиции №1, показывая его хорошую кратковременную термостойкость.

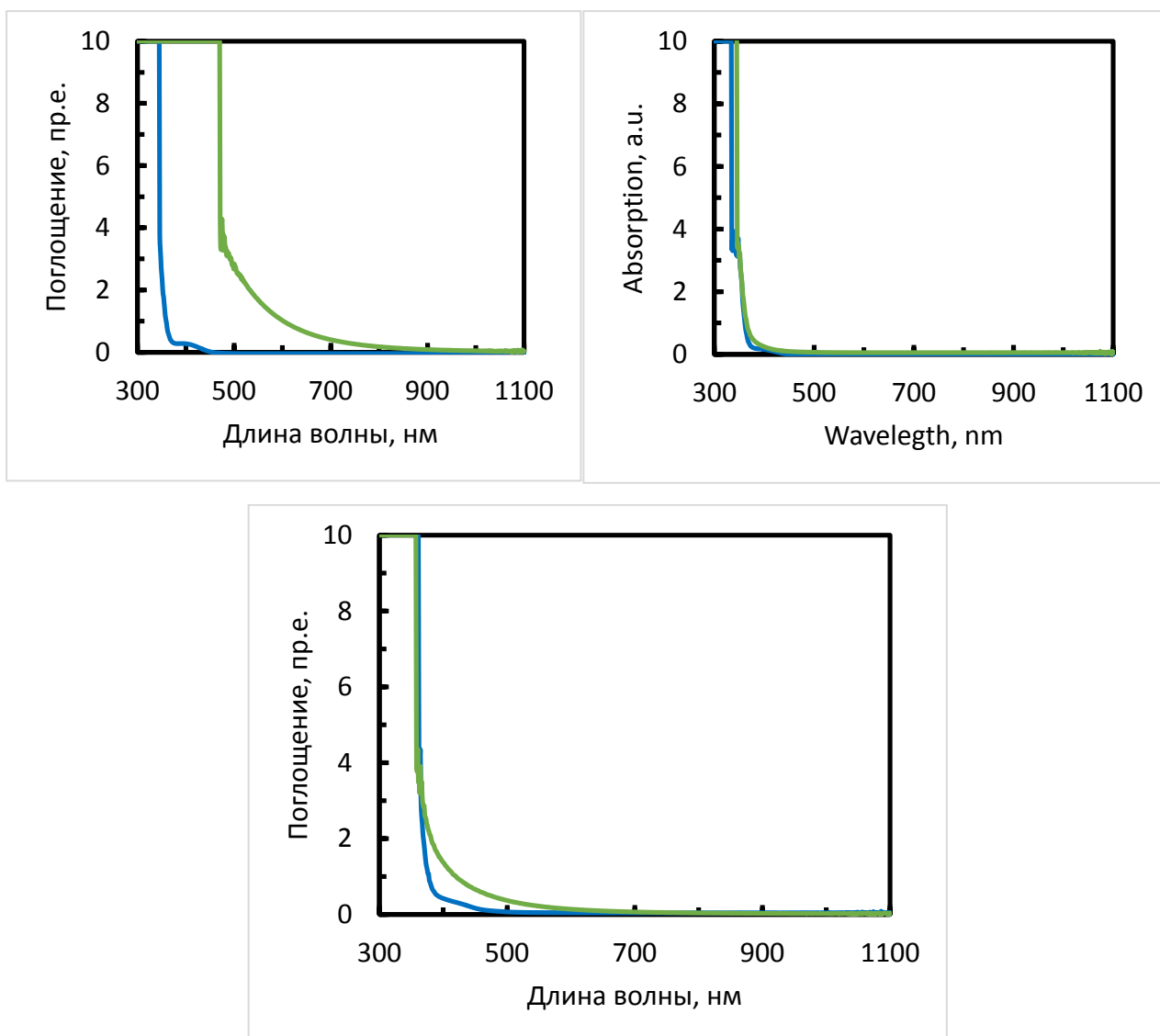


Рис. 2 – Спектр поглощения трех полимеризованных композиций (№1,2,3 соответственно). Синяя линия спектр поглощения образца непосредственно после фотополимеризации, зеленая линия спектр поглощения образца после фотополимеризации и последующего воздействия температуры 400 градусов в течение 1 часа.

Определение показателя преломления РРС

Показатель преломления фоточувствительных полимерных композиций был определен с помощью двух методик – с помощью рефрактометра и микроскопа.

Результаты измерения показателя преломления представлены в таблице 1.

Таблица 1

Номер РРС	Показатель преломления жидкой композиции (Рефрактометр)	Показатель преломления жидкой композиции (микроскоп)	Показатель преломления отвержденной композиции (микроскоп)
№1	1.46±0.1	1.47±0.3	1.50±0.3
№2	1.51±0.1	1.53±0.3	1.50±0.3
№13	1.53±0.1	1.53±0.3	1.52±0.3

Существенных различий измеренного показателя преломления с помощью двух методов не наблюдается, что позволяет использовать микроскоп для быстрого определения показателя преломления. Из таблицы 1 видно, что существенного изменения показателя преломления после фотоотверждения не происходит.

Физико-механические и термические свойства образцов

Для оценки физико-механических свойств использовался анализ прочности на разрыв.

Для испытаний на машине Instron были сформированы образцы размером 50×5×2 мм³ (образцы формировали с помощью фотоотверждения матрицей светодиодов с длиной волны 263 нм). Данные представлены в таблице 2.

Таблица 2

№	Модуль Юнга, МПа	Предел прочности	Относительное растяжение
1	1501,017	35,47	6,75
2	1986,183	45,19	4,78
3	1823,4	52,34	3,75

Подбор оптимальных параметров печати трехмерных микрообъектов

Для подбора оптимальных параметров печати, а именно скорости и мощности лазерного излучения был выбран матричный подход. В этом случае последовательно печатается матрица одинаковых объектов при различных параметрах обработки. В качестве тестовой модели была выбрана усеченная пирамида с закругленными углами. Длина стороны пирамиды в нижней части равнялась 300 мкм, высота также 300 мкм. Данная форма объекта позволяет выявить возможность печати как криволинейных поверхностей и прямых, так и возможность удачной сшивки слоев различной площади. Объекты печатались в капле полимерной фоточувствительной композиции.

Слои были равномерны, скреплялись между собой и показывали хорошую адгезию к кварцевому стеклу. Подобные эксперименты были проведены для трех выбранных композиций.

В ходе следующего этапа экспериментов с оптимальными подобранными параметрами были напечатаны одинаковые матрицы для исследования воспроизводимости (рис. 3).

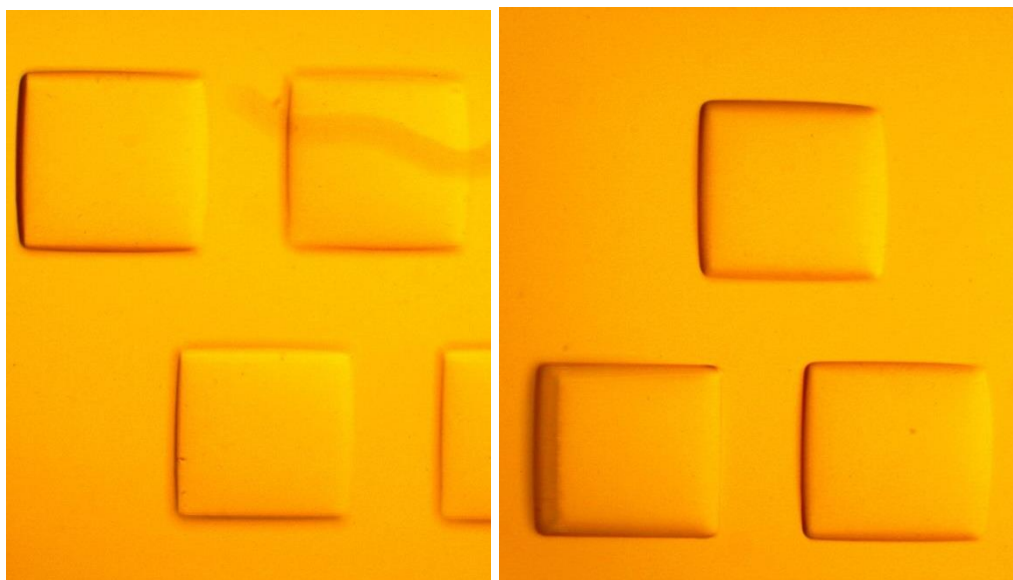


Рис. 3 – Фрагменты матриц усеченных пирамид, напечатанных с помощью двухфотонной фотополимеризации. Фотополимерные композиции № 2 и 3 соответственно

Все три полимерных композиции были высокопрозрачны, стойки к механическим воздействиям. Разрешение печати составило 1 мкм в плоскости XY для объектива с увеличением 20х, что являлось многообещающим результатом.

В результате экспериментов были выбраны следующие оптимальные параметры:

№	Скорость сканирования, мм/с	Мощность излучения, мВт	Расстояние между слоями, мкм
1	40	50-60	2-3
2	40	50-60	2-3
3	50	60	2-3

Заключение

В результате проведенных исследований были синтезированы термостойкие полимерные композиции на основе гетероцепных полимеров. Была продемонстрирована возможность прецизионной печати трехмерных элементов из разработанных термостойких фотополимерных композиций. Исследованы оптические, механические свойства полученных фотополимерных композиций, а также их термостойкость. Подобраны оптимальные параметры лазерной двухфотонной печати трехмерных микроструктур. Достигнуто высокое разрешение печати и повторяемость результата.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ проекта 18-32-00414 мол_а).

Литература

1. Sultanova N. G., Kasarova S. N., Nikolov I. D. Characterization of optical properties of optical polymers //Optical and Quantum Electronics. – 2013. – Т. 45. – №. 3. – С. 221–232.

2. Dudova D. S. et al. UV-laser formation of 3D structures based on thermally stable heterochain polymers // Journal of Applied Polymer Science. – 2018. – Т. 135. – №. 27. – С. 46463.

3. Vaezi M., Seitz H., Yang S. A review on 3D micro-additive manufacturing technologies //The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2013. – Т. 67. – №. 5-8. – С. 1721–1754.

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

