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

(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)



Технологическая платформа «Новые полимерные композиционные
материалы и технологии»

**Всероссийская
научно-техническая конференция
«Полимерные композиционные материалы для
авиакосмической отрасли»**

Материалы конференции

6 декабря 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; И.И. Соколов, к.т.н., начальник лаборатории; Е.А. Шеин, к.т.н., главный специалист; М.С. Закржевская, инженер 2-й категории.

Полимерные композиционные материалы для авиакосмической отрасли : материалы Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 6 дек. 2019 г.), [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». – М. : ВИАМ, 2019. – 208 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-55-5. – 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 для двигателестроения;
- высокотемпературные полимерные композиционные материалы;
- полимерные композиционные материалы на основе клеевых связующих;
- безавтоклавные технологии для создания ответственных конструкций;
- полимерные композиционные материалы на основе термопластов;
- импортозамещение при разработке полимерных композиционных материалов для авиакосмической отрасли.

Конференция посвящена 115-летию со дня рождения академика АН СССР Кузьмы Андриановича Андрианова.

УДК 678

ББК 35.719+30.36+34.651

ISBN 978-5-905217-55-5

© ФГУП «ВИАМ», 2019

Организационный комитет

(ФГУП «ВИАМ»)

Председатель:

Е.Н. Каблов – академик РАН, профессор, д.т.н., Генеральный директор ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ.

Заместители председателя:

Д.В. Гращенков – к.т.н., заместитель Генерального директора по неметаллическим материалам ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ.

Члены организационного комитета:

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

А.А. Каньгин – начальник управления;

И.Н. Гуляев – к.т.н., начальник лаборатории;

П.Н. Тимошков – начальник лаборатории;

И.И. Соколов – к.т.н., начальник лаборатории;

К.Н. Катаев – ведущий специалист;

Е.А. Цилин – инженер 2-й категории.

А.В. Бабин – ведущий инженер.

СОДЕРЖАНИЕ

Проблемы и перспективы использования полимерных композиционных материалов в силовых конструкциях планера	6
Шаныгин А.Н.; Зиченков М.Ч.; Дубовиков Е.А.; Крючков Е.И.; Кондаков И.О.; Фомин Д.Ю.	
Применение ПКМ в конструкции лопастей винтов вертолетов.....	23
Дорошенко Н.И.	
Цианэфирные связующие. Получение, свойства, применение.....	42
Долгова Е.В.; Ахмадиева К.Р.; Боков В.В.; Лаврова К.С.; Мухаметов Р.Р.	
Терморезистивные полиимиды: направления исследований и перспективы применения.....	53
Жаринов М.А.; Ахмадиева К.Р.; Зеленина И.В.; Валуева М.И.; Бабчук И.В.	
Олигомерные бензоксазины: синтез и исследование влияния состава на свойства углепластиков на их основе	65
Хмельницкий В.В.; Зеленина И.В.; Хасков М.А, к.х.н.; Алексашин В.М.	
Тенденции развития аддитивных технологий переработки полимерных материалов.....	76
Сорокин А.Е.; Пыхтин А.А.; Ларионов С.А.; Кондрашов С.В.; Кирин Б.С.	
Получение ПКМ на основе легкоплавких фталонитрильных препрегов	99
Тимошкин И.А.	
Расчетно-экспериментальная оценка напряженно-деформированного состояния трехслойной панели с резонаторами конической формы из полимерных композиционных материалов.....	109
Шипунов Г.С.; Головин Д.В.; Шестакова К.Н.	
Разработка прецизионного размеростабильного рефлектора бортовой антенны телекоммуникационного космического аппарата из полимерных композиционных материалов российского производства	121
Иванов А.В.; Белов О.А.; Гулиев Р.Ш.	

Определение высокотемпературных теплофизических характеристик углепластиков 137

Каледин В.О.; Страхов В.Л.

Полимерный наполнитель – сферопластик с регулируемой вязкостью для заполнения участков сотовых конструкций..... 154

Коваленко А.В.; Сидельников Н.К.; Соколов И.И.; Тундайкин К.О.

Стойкость арамидных органоластиков к воздействию условий природной среды 168

Колобков А.С.; Кулагина Г.С.; Железина Г.Ф.

Испытания углепластиков на основе альтернативных углеродных наполнителей 183

Морозов Б.Б.; Филатов А.А.

Влияние условий микрофазового разделения в системах на основе фенолформальдегидных смол на реакционную способность и параметры массопереноса пиролизатов 189

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

Полимерный композиционный материал-конструкция для снижения шума авиационных двигателей на местности 202

Шульдешов Е.М.; Краев И.Д.; Петрова А.П.; Сорокин А.Е.

УДК 629.735.33

Проблемы и перспективы использования полимерных композиционных материалов в силовых конструкциях планера

Шаныгин А.Н.¹, к.т.н.; Зиченков М.Ч.¹, к.т.н.; Дубовиков Е.А.¹, к.т.н.;
Крючков Е.И.¹, к.т.н.; Кондаков И.О.¹; Фомин Д.Ю.¹

alexander.shanygin@tsagi.ru

¹ *Центральный Аэрогидродинамический Институт им. проф.
Н.Е.Жуковского*

Аннотация

Анализ критических особенностей полимерных волокнистых композитных структур, негативно влияющих на прочность силовых авиаконструкций. Исследование про-композитных конструкций планера перспективных летательных аппаратов.

Ключевые слова:

полимерные композиционные материалы, композитные авиаконструкции, прочностные параметры, концентраторы напряжений, однонаправленные композитные структуры

Введение

Опыт разработки и создания силовых композитных авиаконструкций первого поколения показал неожиданно низкую весовую эффективность данных конструкций при использовании для них конструктивно-силовых схем (КСС) на основе подкрепленных тонкостенных обшивочных панелей, эффективно реализуемых для современных металлических авиаконструкций. Низкая весовая эффективность обшивочных композитных авиаконструкций обусловлена, в первую очередь, рядом критических особенностей, возникающих из-за низких деформационно-прочностных характеристик и низкой ударостойкости современных связующих. К сожалению, результаты исследований по разработке нового поколения связующих, проводимые как в России, так и за рубежом, не позволяют обеспечить решение указанных выше проблем в среднесрочной перспективе.

По этой причине возникает необходимость поиска новых КСС для конструкции планера, в рамках которых влияние низких характеристик связующих было бы минимальным, а роль углеродных волокон – более значительной. К таким схемам можно отнести каркасные силовые структуры на основе однонаправленных композитных ребер. Ряд таких конструкций успешно используется в аэрокосмической отрасли и имеет лучшую (до 50%) весовую эффективность по сравнению с металлическими аналогами. Исследования по внедрению подобных КСС в авиаконструкции были проведены в ряде работ, выполненных ЦАГИ (Рисунок 1) 13.

В докладе рассмотрен ряд критических задач обеспечения прочности полимерных КМ и предложены мероприятия по их решению.



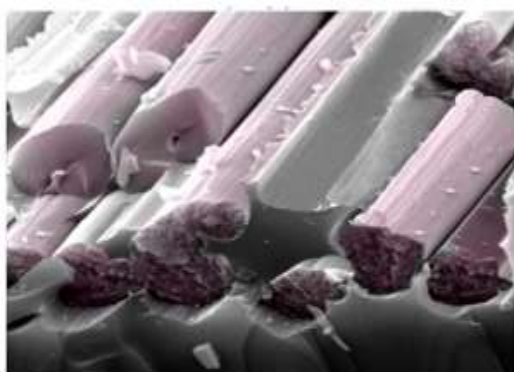
Рисунок 1 – Каркасная структура композитной конструкции перспективного фюзеляжа

1. Особенности гетерогенных структур слоистых композитных пакетов

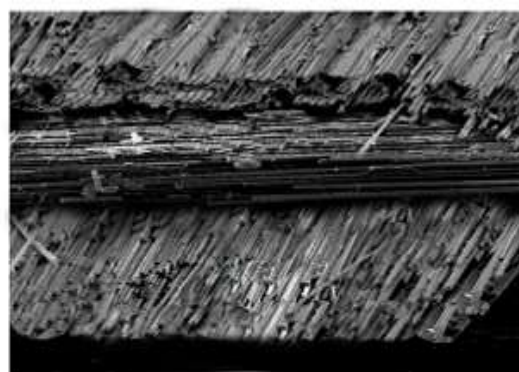
В волокнистых композитных структурах, сгруппированных в виде однонаправленных монослоев с различной ориентацией, имеют место резкие структурные изменения, обусловленные значительным градиентом физических свойств, возникающим в зонах на границе:

- волокно-связующее с характерным размером $10^{-5} - 10^{-6}$ м;
- монослой-монослой с характерным размером $10^{-4} - 10^{-5}$ м.

В этих зонах (Рисунок 2) возникают высокие концентрации напряжений/деформаций в связующем, которые существенно снижают прочностные характеристики композитных пакетов на макроуровне [2-9].



микроуровень
 $10^{-5} \div 10^{-6}$ м



мезоуровень
 $10^{-4} \div 10^{-5}$ м

Рисунок 2 – Структура слоистых композитных пакетов на микро и мезоуровнях

Из-за слабой деформативности современных связующих в зонах концентрации под действием механических нагрузок возникает структурная деградация композита (трещины между волокнами и деламинации слоев).

2. Концентрации напряжений в композитном пакете на микроуровне

Для исследования зависимости прочностных параметров на микроуровне от значений конструктивных параметров слоистого пакета, в ЦАГИ 4 были разработаны две параметрические МКЭ модели (МКЭ-1 и МКЭ-2) типового фрагмента пакета (Рисунок 4). При этом, МКЭ-1 представляла собой обычную 3D модель фрагмента с неизменными значениями жесткостных характеристик, тогда как в рамках МКЭ-2 была реализована итерационная процедура редуцирования жесткостных характеристик фрагмента путем исключения из расчетной модели тех конечных элементов, для которых был достигнут критический уровень деформаций (Рисунок 3).

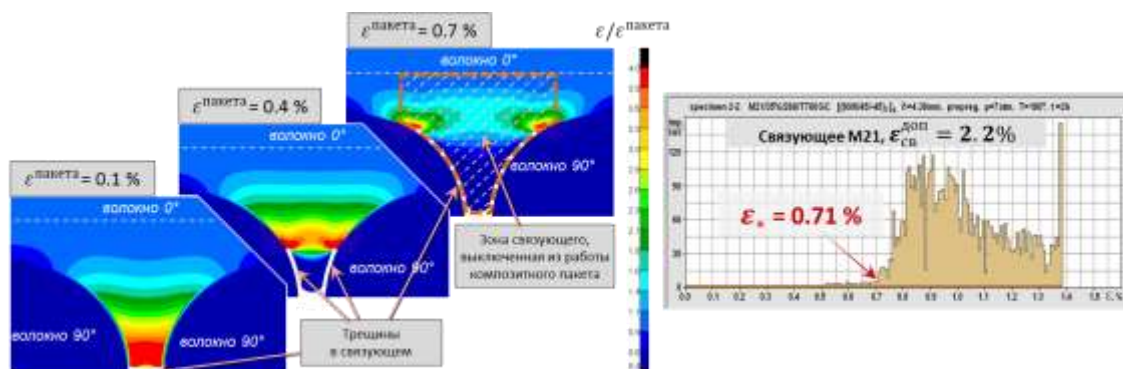


Рисунок 3 – МКЭ модель фрагмента композитного пакета с укладкой 0°/90°. Результаты экспериментальных исследований с акустической эмиссией

Данные модели позволили получить картину напряженно-деформированного состояния (НДС) связующего между волокнами, а также определить момент зарождения трещины и её дальнейшее развитие в зависимости от уровня внешнего нагружения и ряда конструктивных параметров пакета. На основе данных моделей были исследованы зависимости НДС связующего в монослое от действия растягивающих

усилий. Результаты исследований, представленных в данной работе, отнесены к ортогональному пакету ($0^\circ/90^\circ$) со следующими максимальными допускаемыми величинами деформаций связующего и волокна: $\varepsilon_{св}=2.1\%$, $\varepsilon_{вол}=1.9\%$. При этом, усилия были приложены в направлении слоев, соответствующих направлению 0° (Рисунок 4).

Решения, полученные на основе моделей МКЭ-1 и МКЭ-2, позволили также получить адекватную картину развития концентраций НДС от усилия, соответствующую результатам экспериментальных исследований (Рисунок 3). В частности, исследования показали, что модели МКЭ-1 и МКЭ-2 при небольшом уровне нагружения демонстрируют близкие характеристики НДС, тогда как при увеличении уровня нагружения, их решения отличаются (Рисунок 4). Результаты, полученные в рамках МКЭ-2, хорошо согласуются с экспериментальными данными по уровню акустической эмиссии (Рисунок 3), когда при $\varepsilon=0.7\%$ происходит резкий рост акустической эмиссии, что свидетельствует о переходе от этапа первичных разрушений пакета к деламинеции. Расчетные данные свидетельствуют, что при $\varepsilon=0.7\%$ неповрежденная площадь контакта монослоев уменьшается в ~ 3 раза, и под действием поперечных сжимающих усилий (эффект Пуассона) слои композитного пакета уже начинают терять устойчивость.

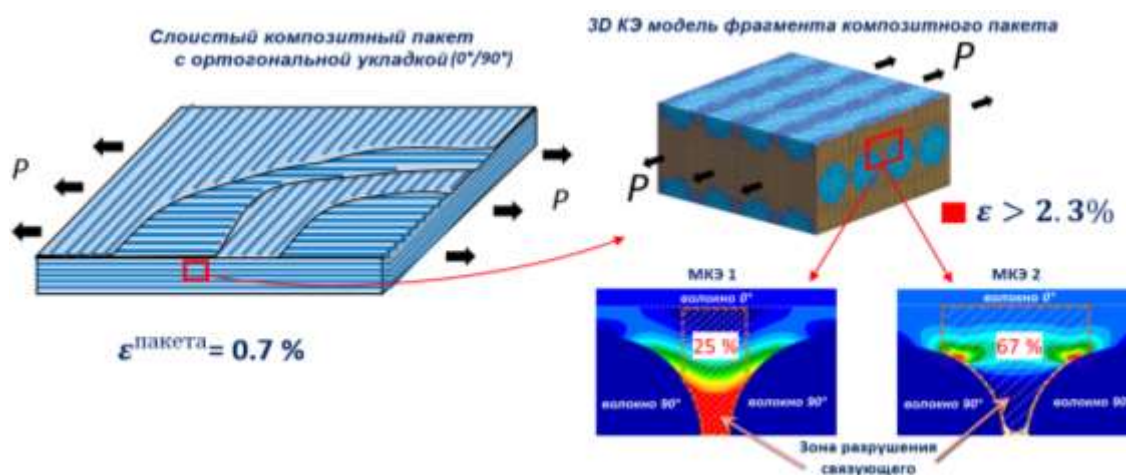


Рисунок 4 – Моделирование развития внутренних повреждений в связующем

В результате параметрических исследований были получены зависимости концентрации напряжений в связующем от следующих

параметров (Рисунок 5): угол между соседними монослоями (φ , °) и величина объемного содержания волокон (v , %).

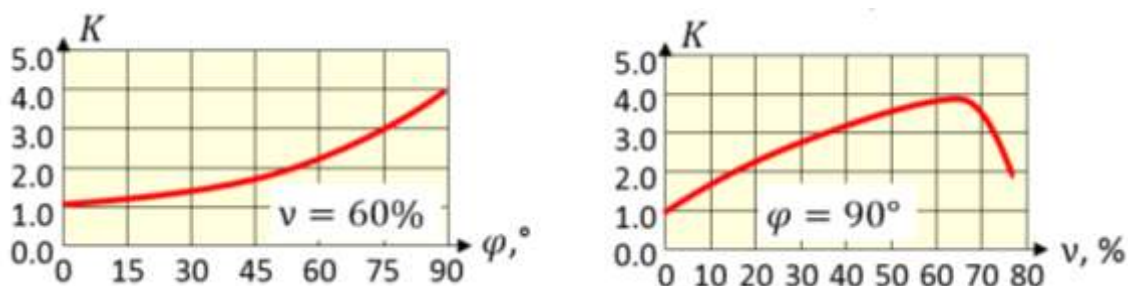


Рисунок 5 – Зависимости концентрации напряжений в связующем от угла между соседними монослоями (слева) и объемного содержания волокон (справа)

Анализ данных зависимостей показывает, что наибольшие концентрации возникают в слоях, ориентированных под 90° к вектору действующей силы, наименее критичным будет направление 0° , что реализуется в однонаправленных структурах.

3. Ударные повреждения композитных конструкций

Другим критическим фактором нагружения силовых композитных пакетов являются ударные воздействия (Рисунок 6). Из-за низких прочностных и деформационных характеристик связующего ударные воздействия на слоистую композитную обшивку приводят к следующим серьезным деструктивным последствиям для композитного пакета:

- Деградации жесткостных характеристик в эпицентре удара из-за механического разрушения структуры монослоев;
- Деградации за счет расслоения пакета в окрестностях эпицентра.

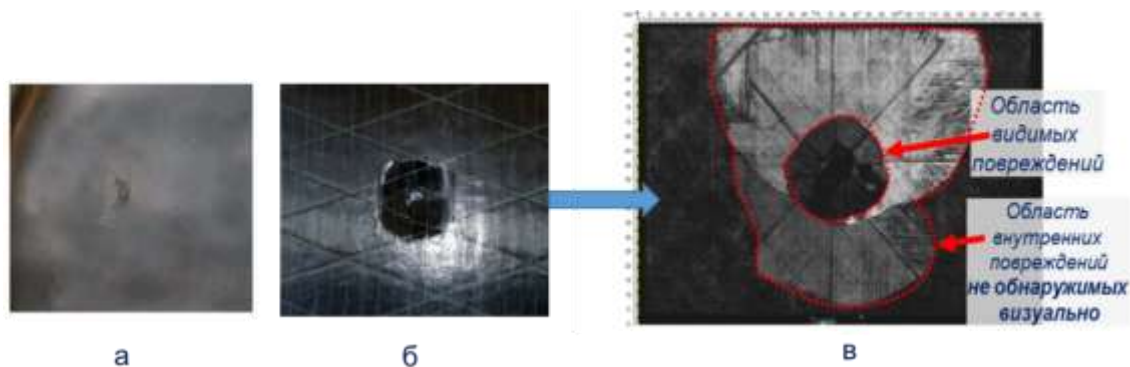


Рисунок 6 – Результаты ударных воздействий с энергией 15 Дж на металлическую обшивку (а) и композитную слоистую обшивку (б). Снимок с помощью ультразвукового микроскопа (в) [10,11]

Результаты исследований, проведенных в ЦАГИ, по определению остаточной прочности композитных слоистых образцов, получивших ударное повреждение, показали существенное (на 50-60%) снижение прочности, тогда как металлические образцы, получившие такое же воздействие, практически полностью (на 95-98%) сохранили свои прочностные свойства.

Экспериментальные данные, полученные при нанесении ударных воздействий на ребра однонаправленной композитной структуры с размерами 5-10 мм шириной и 10-20 мм высотой, показали, что уже при энергиях удара 10-15 Дж прочность ребер снижается на 80-85%, а при ударе 30 Дж – на 90-95%. Из этих результатов может быть сделан вывод, что требования по ударостойкости для реберной композитной конструкции могут быть выполнены только при организации надежной системы защиты для силовых ребер от ударных воздействий. Исследования 12 показали, что для реберной структуры может быть реализована концепция эффективной защиты. Экспериментальные данные, приведенные на рисунке 7, свидетельствуют, что даже первичная защита в виде эластичной ленты, составляющая 30 % от веса ребра, может кардинально повысить ударную прочность композитных конструкций.

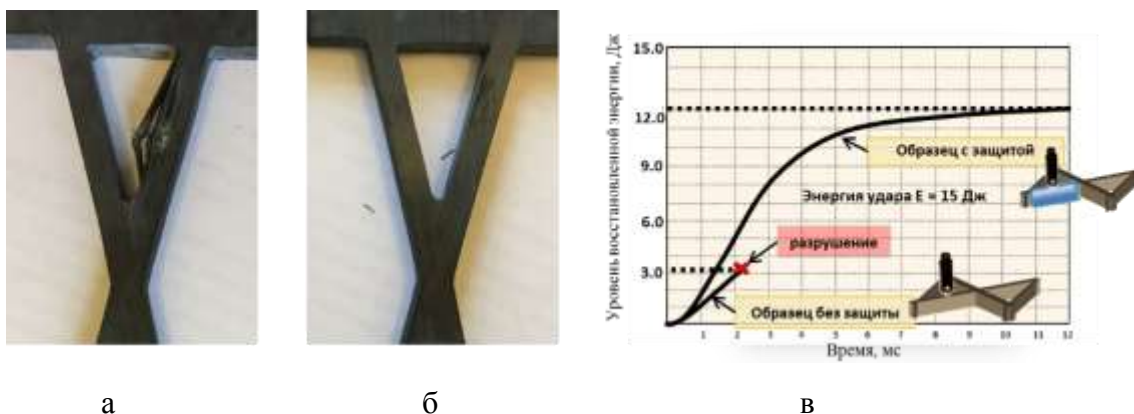


Рисунок 7 – Образцы ребра без защиты (а) и ребра с защитой (б) после нанесения удара с энергией 15 Дж; результаты испытаний образцов однонаправленных ребер (без защиты и с защитой) на ударное воздействие с энергией 15 Дж (в)

По итогам исследований была сформирована концепция многоуровневой системы защиты ребер от ударных воздействий. Рисунок 8 иллюстрирует один из возможных вариантов организации защиты конструкции на основе силового сетчатого каркаса 1.

Основной функцией системы защиты является обеспечение целостности ребра при ударных и климатических воздействиях изнутри и снаружи фюзеляжа. При этом вес такой конструкции будет составлять определенную долю от веса ребер в зависимости от энергии удара (Рисунок 9).

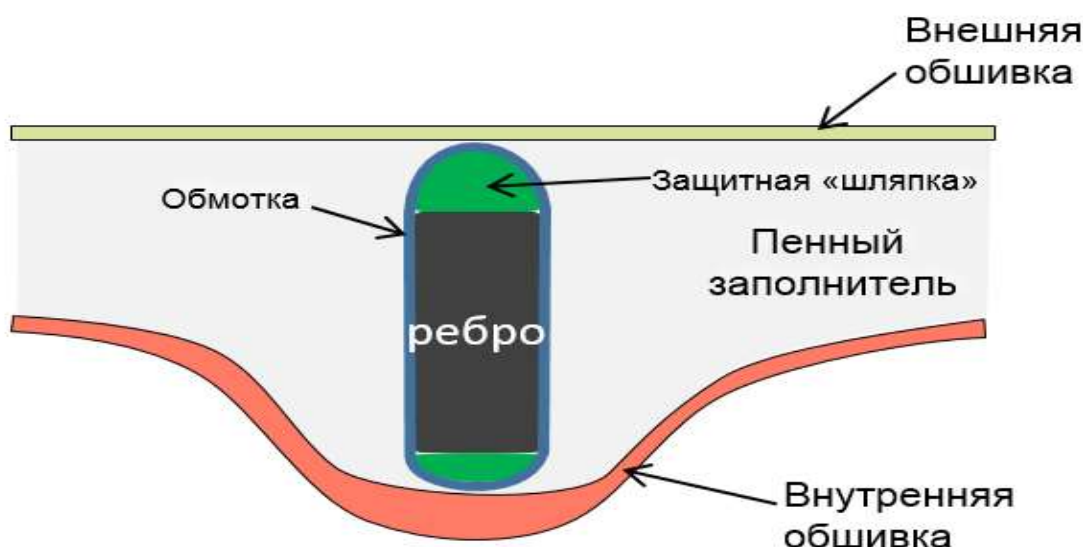


Рисунок 8 – Принципиальная схема многоуровневой системы защиты силового ребра

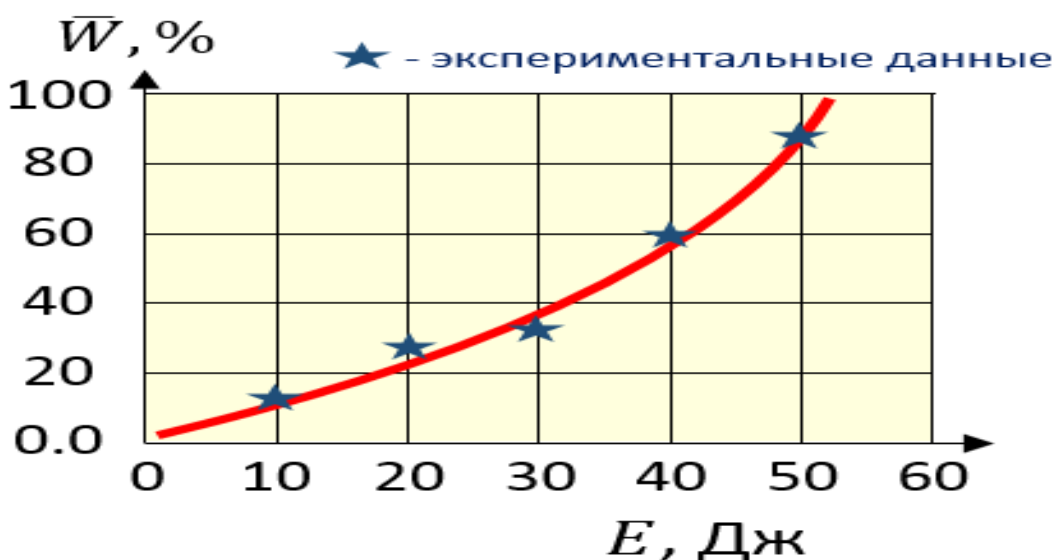


Рисунок 9 – Вес защитных элементов (в % от веса ребра), необходимый для обеспечения полной защиты ребра в зависимости от энергии удара

Создание эффективной (легкой) внешней и внутренней защиты для традиционных обшивочных КСС типа «Black metal» проблематично из-за топологических особенностей (сложность крепления) и большой площади поверхности, требующей защиты.

4. Особенности нагружения композитных конструкций в зоне стыков

Основная прочностная проблема стыковочных узлов композитной конструкции также обусловлена низкой прочностью современных связующих. Связующие в композите выполняют роль перераспределения силовых потоков, проходящих в основном по углеродным волокнам. Вблизи стыковочных узлов градиент и концентрация силовых потоков оказываются значительными, что создает проблему восприятия данных усилий для современных связующих. По этой причине в зоне стыка, организованного по классической схеме (Рисунок 10, стыки 1 - 3), возникают высокие концентрации напряжений. В традиционных болтовых соединениях (стык 3) передача усилий с одной части композитной конструкции на другую происходит по схеме «волокно-связующее-металл-связующее-волокно».

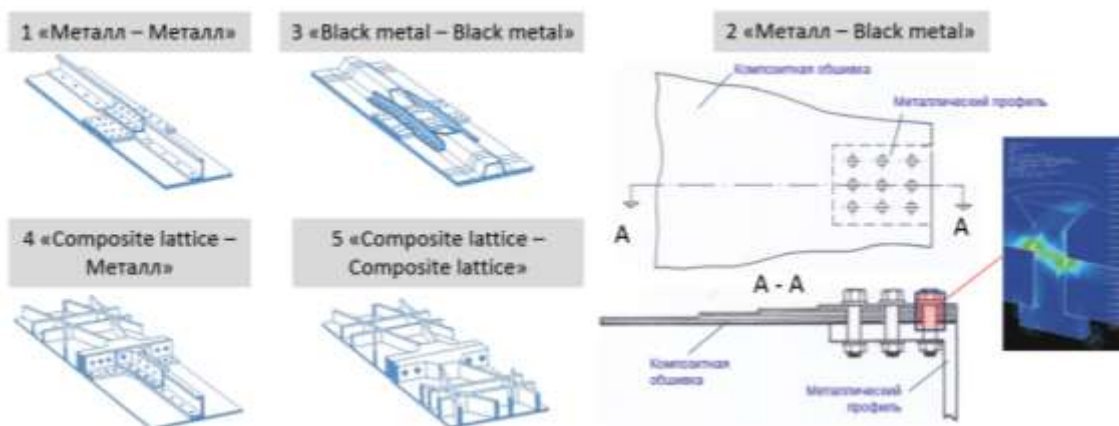


Рисунок 10 - Типы болтовых соединений композитных и металлических конструкций

Очевидно, что слабым звеном данной схемы является связующее, прочностные характеристики которого в 10 и более раз ниже по сравнению с прочностными характеристиками металлических сплавов и углеродных волокон. Значительный дисбаланс прочностных и жесткостных характеристик контактных пар является основной причиной низкой весовой эффективности данного типа стыковочных узлов (Рисунок 10) из-за недогруженности металлических частей стыка и перегруженности связующего в композитной части.

По этой причине одним из возможных способов повышения весовой эффективности и прочности (включая долговечность) металло-композитных стыков будет гармонизация локальных прочностных и жесткостных характеристик стыковочных пар за счет повышения жесткостных характеристик композитной части стыка в локальной зоне контакта посредством создания максимальной концентрации волокон в композите в контактной зоне (удаление связующего из зоны контакта) и реализации схемы передачи усилий «волокну-металл-волокну» (Рисунок 10, стыки 4, 5).

Рисунок 11 иллюстрирует конструкцию демонстратора стыковочного узла, разработанного в ЦАГИ для соединения металлической конструкции с традиционной КСС и композитной конструкции с сетчатой КСС. Стык осуществляется за счет болтового соединения фитингов металлической панели со специальным металлическим фланцем, интегрированным в

сетчатую композитную конструкцию. Интеграция данного фланца в сетчатую композитную конструкцию обеспечивается за счет укладки ребер сетчатой структуры в процессе изготовления в специальные пазы металлического фланца.

В конструкции данного стыка связующее практически полностью исключено из контактного взаимодействия. Повышение процентного содержания волокон в зоне контакта достигается за счет выдавливания связующего из композитного ребра при его закладке/намотке в пазы металлической части стыка в процессе изготовления.

Разработка конструкции стыковочного узла, включавшая как расчетные, так и экспериментальные исследования, проводилась в ЦАГИ в НИО-3 совместно с НПК в рамках ряда работ 14.

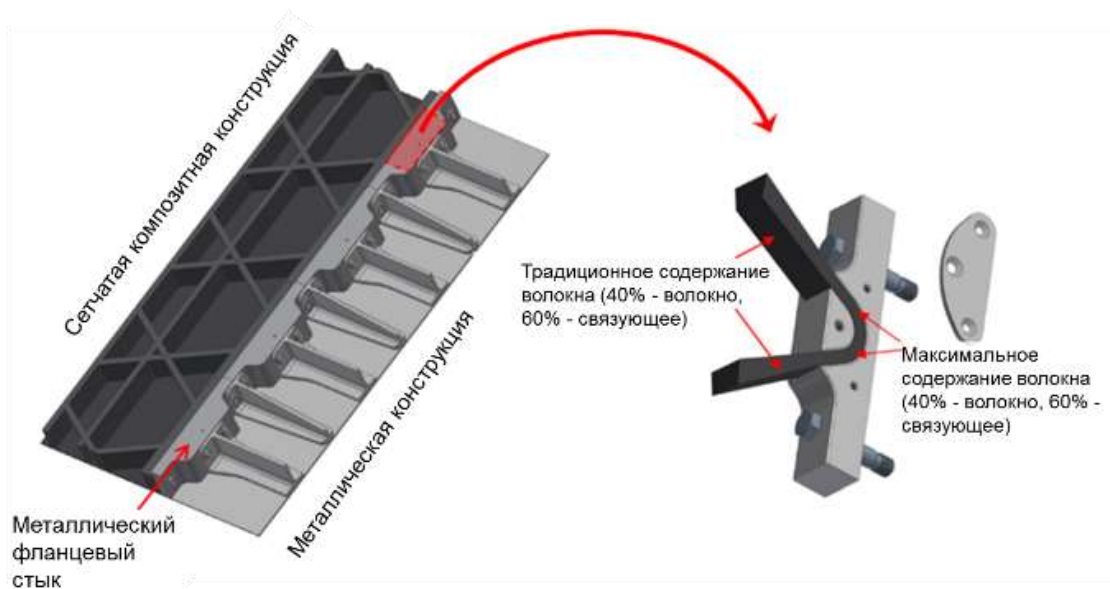


Рисунок 11 – Конструкция «жесткого» металло-композитного стыковочного узла для соединения сетчатого композитного и металлического отсеков фюзеляжа

Показанный на рисунке 11 фрагмент сетчатой конструкции изготавливается на основе технологии мокрой намотки волокна. Предложенная конструкция стыка изготавливается вместе с сетчатой композитной конструкцией.

Для анализа прочностных характеристик данного типа соединений был разработан и изготовлен прототип стыка (Рисунок 12). Стык был испытан на

растяжение силой до 30 тс, что соответствовало уровню удельных растягивающих нагрузок в композитных ребрах $\sim 100 \text{ кг}\backslash\text{мм}^2$.

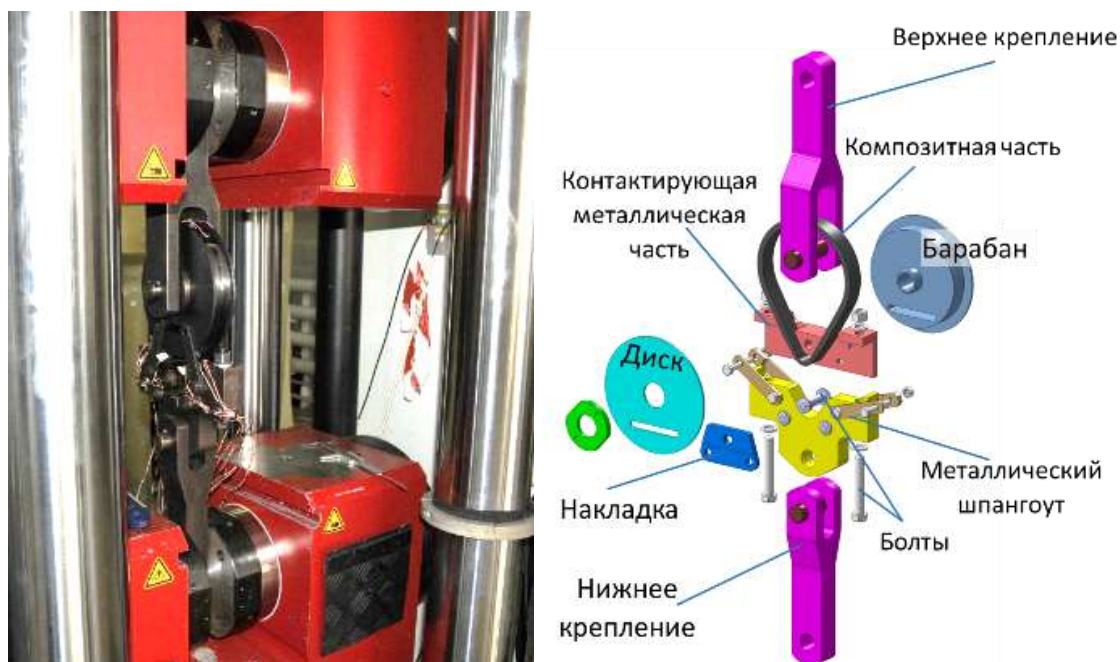


Рисунок 12 – Испытания конструкции жесткого стыка в испытательной машине (а) и схема конструкции жесткого стыка (б)

Анализ внутренней структуры композитного ребра, проведенный после ряда повторных испытаний на данный уровень усилий, не выявил повреждений в композитном ребре.

5. Концепции про-композитных силовых конструкций

По результатам исследований, проведенных в ЦАГИ, были сформированы следующие четыре базовых принципа для обеспечения высокой весовой эффективности силовых композитных конструкций:

1. Использование однонаправленного композитного каркаса для силовой конструкции планера.
2. Создание эффективной защиты ответственных композитных силовых элементов.
3. Максимальная реализация положительных синергетических эффектов от взаимодействия силового каркаса с системой защиты.

4. Разработка эффективных по стоимости сценариев обслуживания и ремонта композитной конструкции.

На основе данных принципов в ЦАГИ был разработан ряд про-композитных конструкций планера, имеющих выигрыш в весе до 10-12% [13,15].

На рисунке 13 показана принципиальная схема про-композитной конструкции фюзеляжа среднемагистрального самолета на основе сетчатой КСС 13.

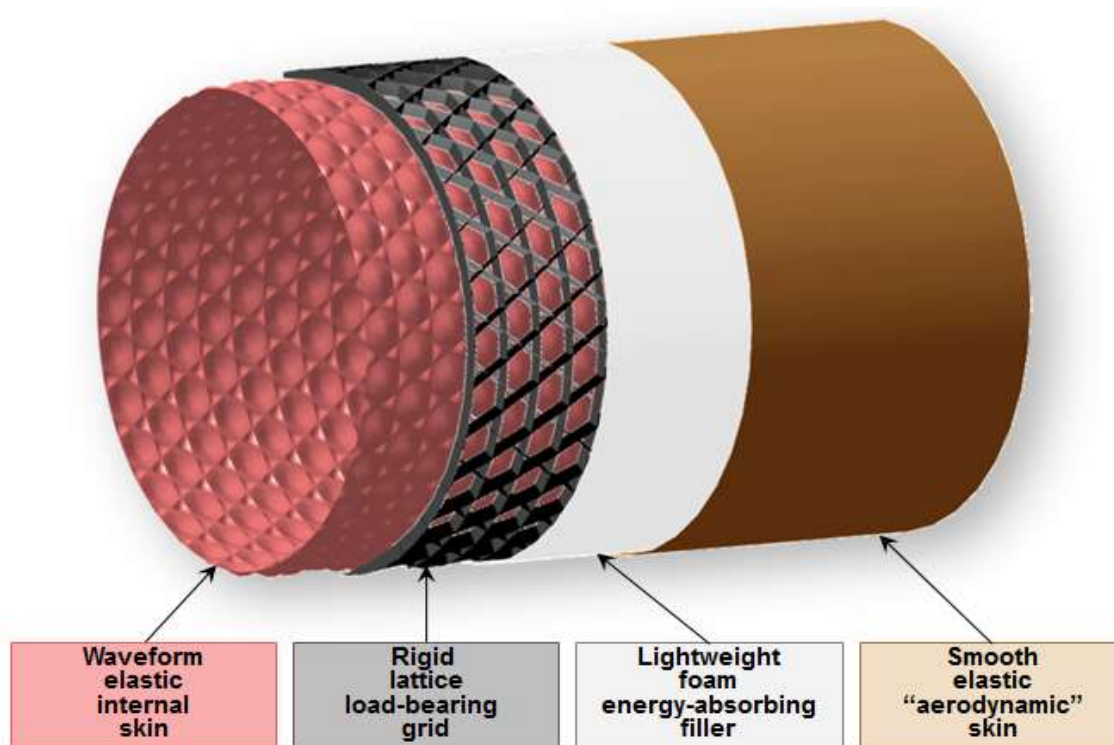


Рисунок 13 – Принципиальная схема сетчатого композитного отсека фюзеляжа

На рисунке 14 показана бионическая конструкция отсека фюзеляжа, полученная на основе топологической оптимизации.

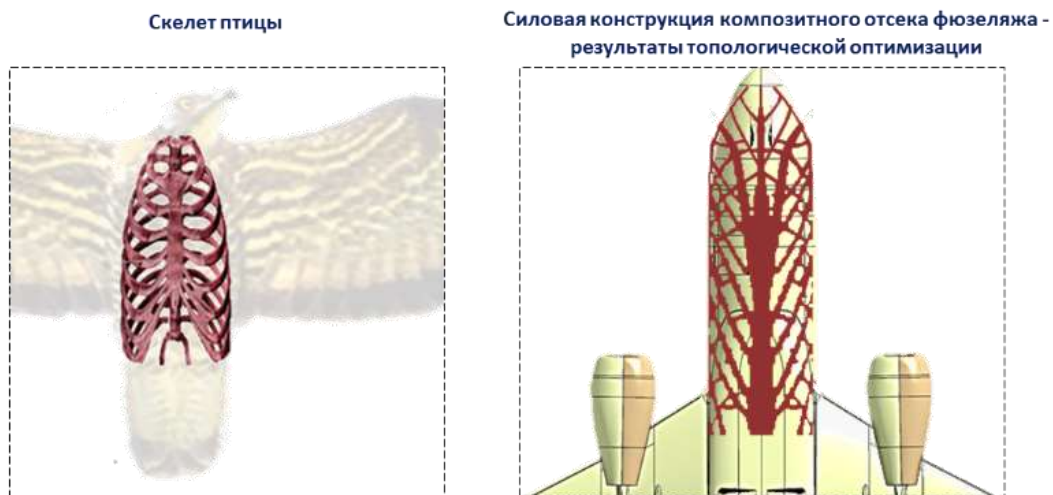


Рисунок 14 – Бионическая конструкция отсека фюзеляжа, полученная на основе топологической оптимизации

На рисунке 15 показана конструкция макета носовой части сверхзвукового пассажирского самолета

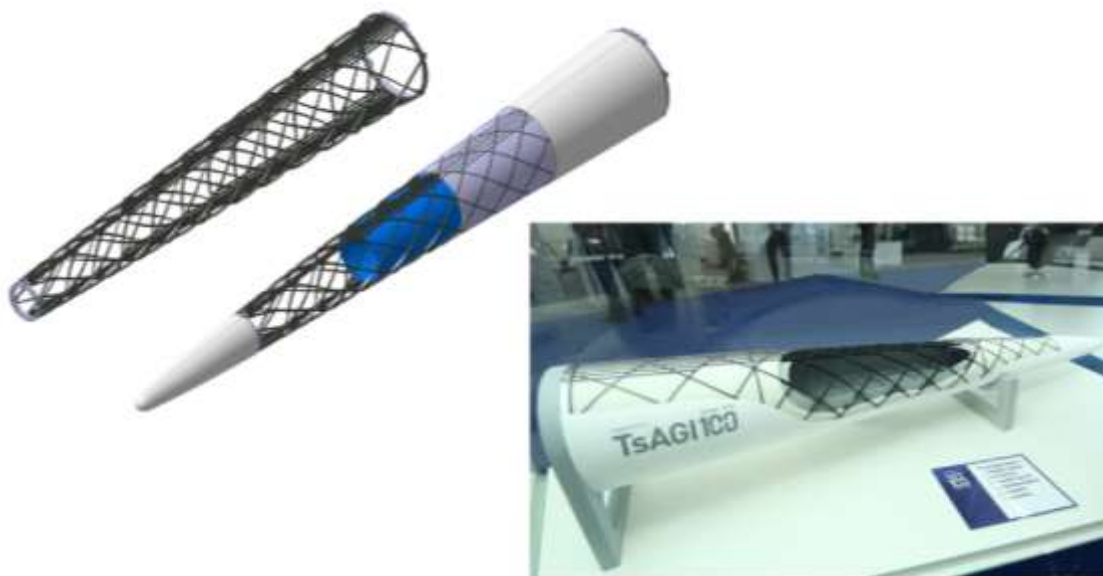


Рисунок 15 – Конструкция макета носовой части сверхзвукового пассажирского самолета

На рисунке 16 показаны результаты расчетных исследований зависимости веса конструкции планера самолета «Летающее крыло» от предельной деформации связующего при неизменности значений других конструктивных параметров 16.

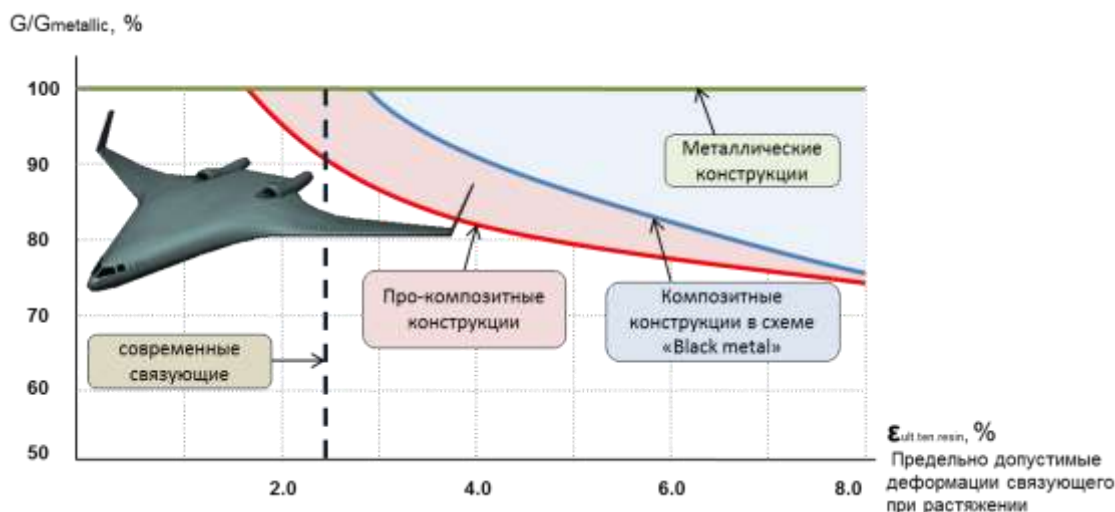


Рисунок 16 – Потенциал в снижении веса композитных авиаконструкций

Заключение

Проведен анализ критических проблем обеспечения прочности композитных авиаконструкций. Показано, что решение данных проблем может быть реализовано при переходе на однонаправленные композитные структуры, включающие силовой каркас и систему защиты силовой конструкции от ударных и климатических воздействий. По результатам исследований показан потенциал однонаправленных композитных структур в снижении веса композитных авиаконструкций до 10-12% по сравнению с традиционными аналогами.

Литература

1. Патент на изобретение №2558494, Россия / Дубовиков Е.А., Кондаков И.О., Фомин В.П., Чернов А.В., Шаныгин А.Н. Система защиты силовых композитных элементов авиационных конструкций. – 2014.
2. Pascault, J.-P. Epoxy polymers. New materials and innovations / J.-P. Pascault, R. Williams. – WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.
3. Васильев, В.В. Композиционные материалы в аэрокосмической технике / В.В. Васильев // Все материалы. Энциклопедический справочник. – М.: 2012.
4. V.P. Fomin, A.V. Chernov, A.N. Shanygin Strength criteria development for composite structures basing on solutions superposition for models of different levels // 28th Congress of the International Council of the Aeronautical Sciences, ICAS 2012, 23-28.09.2012.
5. E. Dubovikov, A. Shanygin, D. Vedernikov Numerical investigation of initial crack growth in composite laminates under tension // 9th EASN International Conference on Innovation in Aviation & Space, 3-6.09.2019.
6. Микромеханика композиционных материалов / Г.А. Ванин. – Киев: Наукова думка, 1985. – 304 с.
7. Сопротивление полимерных и композитных материалов / А.К. Малмейстер, В.П. Тамуж, Г.А. Тетерс. – Рига: Зинатне, 1980. – 572 с.
8. Ullah, Z. Three-dimensional nonlinear micro/meso-mechanical response of the fibre-reinforced polymer composites / Z. Ullah, L. Kaczmarczyk, C.J. Pearce // Composite Structures. – 2017. – № 161. – С. 204–214.
9. Ernst, G. Multiscale progressive failure analysis of textile composites / G. Ernst, M. Vogler, C. Hühne, R. Rolfes // Composites Science and Technology. – 2010. – № 70. – С. 61–72.

10. Y. Petronyuk, E. Morokov, V. Levin, T. Ryzhova, A. Chernov, V. Sherbakov, A. Shanygin Study of failure mechanisms of CFRP under mechanical load by impulse acoustic microscopy. POLYM. ENG. SCI. 2017;57(7):703–708.

11. V. Levin, Y. Petronyuk, E. Morokov, T. Ryzhova, A. Shanygin, Q. Yuan, H. Wanxia, I. Artyukov, S. Bellucci Bulk Microstructure of Modern Composites Studied Jointly by Impulse Acoustic Microscopy and X-ray Microtomography Techniques. POLYM. ENG. SCI. 2019;59(12):2508-2513.

12. A. Chernov, I. Kondakov, Y. Mirgorodskiy Experimental study of Impact-Protective Elements for Unidirectional Ribs of Lattice Composite Aircraft Structures // 9th EASN International Conference on Innovation in Aviation & Space, 3-6.09.2019.

13. Е.А. Дубовиков, И.О. Кондаков, В.П. Фомин, А.Н. Шаныгин Сравнительный весовой анализ отсеков фюзеляжа с различными конструктивно-силовыми схемами. Ученые записки ЦАГИ. 2019;50(3):74-86.

14. Chernov, A., Fomin, D., Kondakov, I., Mareskin, I., Shanygin, A. Lightweight and reliable metal–composite joints based on harmonization of strength properties of joined parts. Proceedings of Institution of Mechanical Engineers Part G: Journal of Aerospace Engineering. 24.05.2018; 232(14):2663-2672.

15. A. Shanygin, E. Dubovikov, V. Fomin, I. Mareskin, M. Zichenkov Designing pro-composite truss layout for load-bearing aircraft structures. Fatigue Fract Eng Mater Struct. 2017;40(10):1612–1623.

16. A. Shanygin, V. Fomin, I. Kondakov Designing pro-composite aircraft concepts and layouts to maximize potential benefits of high specific strength of CFRP // 28th Congress of the International Council of the Aeronautical Sciences, ICAS 2012, 23-28.09.2012.

УДК 678

Применение ПКМ в конструкции лопастей винтов вертолетов

Дорошенко Н.И.

АО «МВЗ им. М.Л. Миля»

Аннотация

Описывается технологии изготовления лопастей из полимерных композиционных материалов на ОАО «МВЗ им. М.Л. Миля». В настоящее на ОАО «МВЗ им. М.Л. Миля» идет освоение нового класса материалов на основе расплавно связующего, проводятся совместные работы с ПАО «Роствертол» и ПАО "КВЗ" по внедрению нового расплавно связующего ВСР-3М для изготовления лопастей вертолетов.

Ключевые слова:

полимерные композиционные материалы, лопасть, расплавно связующее

Задача создания лопастей несущих и рулевых винтов – одна из важнейших при проектировании вертолетов. Лопасти - один из наиболее ответственных агрегатов вертолетов, выполняющий множество функций: несущей системы, движителя, органа управления. При этом лопасти подвергаются значительным переменным и статическим нагрузкам, вызывающим весьма большие переменные деформации и напряжения в конструкции. В технике нет другого такого агрегата, который при требовании практически стопроцентной надежности, имеет такие значительные переменные относительные деформации. Поэтому при создании, серийном производстве и эксплуатации лопастей применялись и применяются самые передовые методы проектирования, новейшие материалы и технологии.

С появлением полимерных композиционных материалов (ПКМ) возможности совершенствования конструкции, технологии изготовления, повышения надежности, ресурса, живучести значительно возросли.

ПКМ обладают свойствами анизотропии, что дает конструктору возможность создания конструкций с заданной степенью анизотропии. Реализация принципа управляемой анизотропии позволяет создавать конструкции с управляемым характером разрушения, например, вдоль или под углом к действующим нагрузкам, что обеспечивает не лавинообразный, как у металлов, а длительный процесс разрушения без потери несущей способности в случае наличия производственных и эксплуатационных дефектов, а также боевых повреждений.

Целесообразность применения ПКМ в высоконагруженных вертолетных агрегатах, таких как лопасти, обусловлено рядом преимуществ композитов по сравнению с металлами. А именно:

➤ *высокий уровень удельных характеристик прочности, как статической, так и усталостной;*

- *высокая стойкость к технологическим и эксплуатационным дефектам, позволяющей иметь «мягкий и длительный» характер разрушений;*
 - *высокая боевая живучесть;*
 - *высокая технологичность;*
 - *«управляемая» анизотропия, возможность варьирования свойствами в зависимости от направления действия нагрузок в конструкции.*
- *ПКМ не имеют одного из основных недостатков металлических силовых элементов - наличия коррозии и связанного с этим значительного снижения усталостной прочности в эксплуатации.*

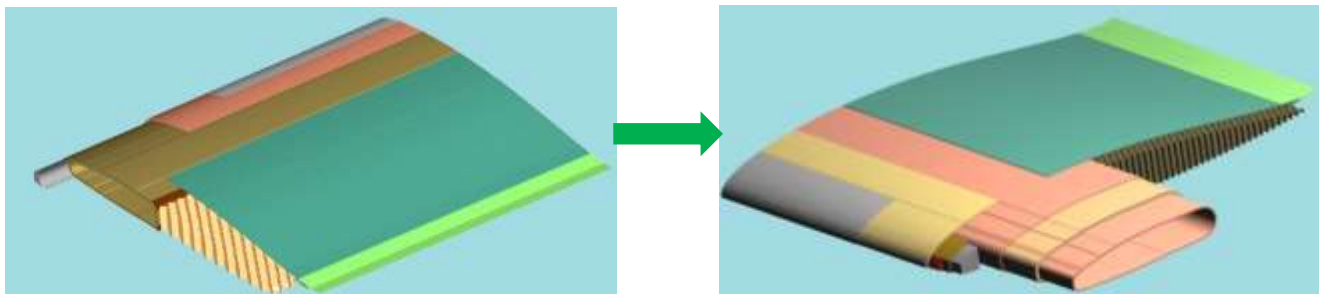
Всё это позволяет создавать более легкие конструкции и позволяет снимать ограничения по ресурсу из условий усталостной прочности.

Работа над созданием лопастей с применением композиционных материалов ведется на нашем предприятии с 1965 года. Эта работа была начата под непосредственным руководством Генерального конструктора М.Л. Миля, столетилетний юбилей которого отмечался 22 ноября 2019 года.

Выбор технологии изготовления лопастей из ПКМ, во многом определялся тем, что вертолеты и особенно лопасти, спроектированные нашей фирмой, выпускались и выпускаются в достаточно больших количествах. Это требует максимальной механизации производственных процессов, исключения возможности получения в крупносерийном производстве опасных дефектов. Таким, практически единственным дефектом, для конструкций из композиционных материалов, работающих на переменные нагрузки, являются складки в армирующем материале.

После анализа различных вариантов конструкций и технологий, совместно с НИАТ, для изготовления основного силового элемента – лонжерона на первом этапе (Рис. 1) был выбран способ автоматизированной

спиральной укладки (намотки) однонаправленных препрегов (лент, сформированных из стеклонитей и пропитанных эпоксидным связующим) под различными углами к оси лонжерона.



1 этап.

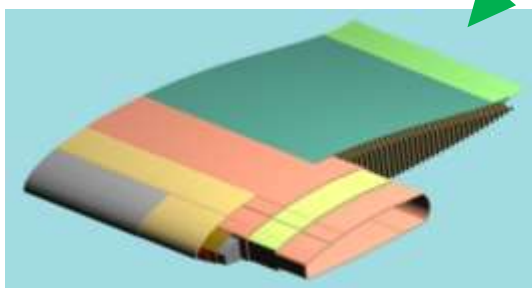
Лопастей с лонжеронами, изготовленным методом спиральной намотки однонаправленных препрегов из стеклолент из волокна ВМС 6 и связующего ЭДТ -10П с углом армирования $\pm 30^\circ$ к оси.

Лопастей НВ и РВ для вертолетов военного и гражданского назначения.

2 этап.

Лопастей с лонжероном, изготовленным методом комбинированной спиральной намотки с углами армирования $\pm 15^\circ/\pm 45^\circ$ к оси однонаправленных препрегов из стеклолент на основе волокна ВМС-6 и гибридных стеклоуглелент на основе волокна ВМС-6 и углежгутов УКН-3К на связующем УП-2227.

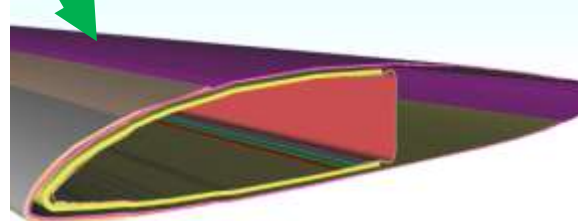
Лопастей НВ для вертолетов гражданского назначения.



3 этап – «Намотка+выкладка».

Лопастей с лонжероном, изготовленным методом комбинированной выкладки и намотки с углами армирования $0^\circ/\pm 45^\circ$ к оси лопасти однонаправленных гибридных препрегов на основе стеклоровинга РВМПН и углеродного жгута на связующем ВСП-3М.

Лопастей РВ для вертолетов гражданского назначения.



4 этап – «Выкладка».

Лопастей, изготовленные методом комбинированной выкладки однонаправленных гибридных препрегов на основе стеклоровинга РВМПН и углеродного жгута и однонаправленного препрега на основе углеродного жгута на связующем ВСП-3М с комбинированными углами армирования $0^\circ/\pm 45^\circ$ к оси лопасти.

Лопастей НВ вертолетов ЛЛ ПСВ

Рис. 1. Этапы развития технологии изготовления лопастей на АО «МВЗ им. М.Л. Миля»

Ленты послойно укладываются на оправку с натяжением с помощью намоточного станка с программным управлением (Рис. 2, 3) после чего лонжерон D-образного замкнутого сечения полимеризуется в автоклаве или прессформе. Хвостовая часть лопасти образуется приклеенными к лонжерону отсеками, состоящими из обшивок из стеклопластика или органопластика и сотовым наполнителем.



Рис. 2. - Процесс намотки в ПАО «Роствертол»

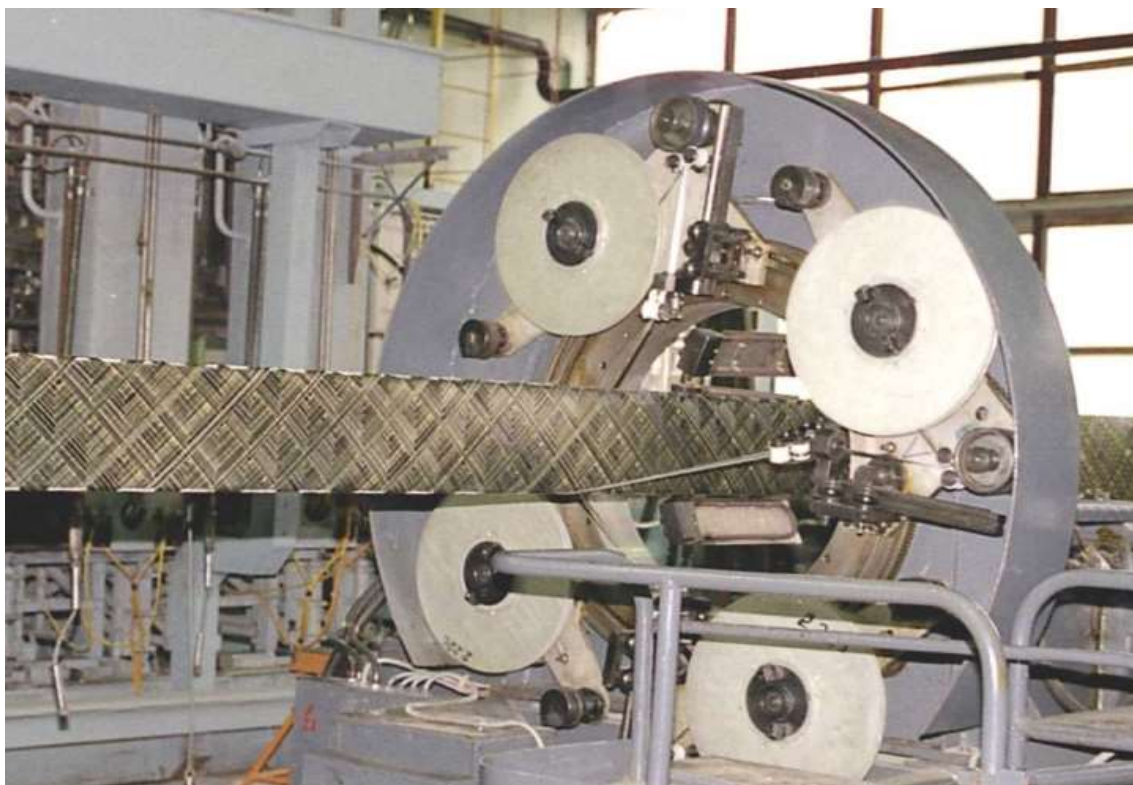


Рис. 3 - Процесс намотки в ПАО «КВЗ»

Станки для изготовления таких лонжеронов, отличаются от наиболее распространенных намоточных станков тем, что имеют неподвижную оправку и вращающийся вокруг нее вертлюг, движущийся возвратно-поступательно вдоль оправки, с установленными на нем катушками и укладчиками ленты (Рис. 4). Сочетание вращательного и возвратно-поступательно движения обеспечивает получение спиральной намотки лент, сочетание скоростей движения и вращения – угол намотки (укладки).



Рис 4 - Намоточные станки

Такие станки позволяют обеспечивать угол укладки ленты (направление армирования) в пределах от $\pm 10^\circ$ до 90° к продольной оси. Поскольку характеристики композиционного материала, полученного намоткой (укладкой) под углами от $\pm 10^\circ$ до $\pm 15^\circ$ ненамного уступают по прочности и жесткости однонаправленному материалу (с направлением армирования вдоль оси приложения нагрузки), то на таком оборудовании можно реализовывать различные схемы армирования лопастей.

Слои композиционного материала, имеющие направление армирования $\pm 45^\circ$ к оси лонжерона и предназначенные, в основном, для увеличения жесткости на кручение могут включать в себя и угольные волокна.

Проведенные усталостные и летные испытания показали высокие результаты и подтвердили правильность выбранных конструктивно-технологических решений, что позволило этим лопастям иметь потенциально неограниченный по условиям усталостной прочности ресурс. В настоящее время лопасти подобной базовой конструкции выпускается серийно. Ни одного случая разрушения основного силового элемента - лонжерона при эксплуатации не произошло. По такой схеме были спроектированы и

изготавливаются серийно лопасти несущих винтов и рулевых винтов вертолетов военного и гражданского назначения (Рис. 1).

Второй этап развития конструкции связан с принципом разделения нагрузок при выборе схемы армирования и реализован в конструкции лопасти несущего винта для вертолета гражданского назначения. При этом, необходимо было решить задачу получения высокой жесткости на кручение при относительно большом удлинении лопасти и ограничению по массе. В результате было принято решение применить в конструкции лопасти углепластик, как материал, имеющий высокие значения модуля сдвига при армировании $\pm 45^\circ$ к оси лопасти по сравнению со стеклопластиком (Стр.1).

При этом, необходимо было найти приемлемые конструктивные решения, обеспечивающие применение углеродных жгутов при изготовлении и использовании однонаправленной ленты для намотки без разделительного слоя. Параллельно решались вопросы выбора типов связующего и углеродного волокна. В результате остановились на углеродном жгуте УКН-3К и связующем УП-2227Н. Были проработаны несколько вариантов применения углепластика в конструкции лопасти:

- «чистый» углепластик, уложенный под углом $\pm 45^\circ$ к оси лопасти
- гибридный стеклоуглепластик, уложенный под углом $\pm 45^\circ$ к оси лопасти.

Выбор был сделан в пользу применения гибридного материала в основном по следующей причине. Наличие стеклянных волокон позволяет замедлить разрушение угольных волокон. Трещина как бы «упирается» в стекловолокна и тем самым предотвращается лавинообразное развитие трещин, характерное для чистых углепластиков. На основании рассчитанного соотношения стекло- и углеволокон в слое, обеспечивающее заданное значение модуля сдвига в пластике, совместно с ФГУП ВИАМ был разработан новый материал - гибридный препрег, состоящий из

чередующихся стекло- и углеволокон в определенной пропорции, пропитанных связующим УП-2227Н и сформированными в ленту (Рис. 5).



Рис. 5 - Процесс формирования однонаправленных стеклоуглелент для намотки

Была проведена отработка технологии получения гибридной стеклоуглеленты на модифицированном связующем, были изготовлены и испытаны трубчатые образцы, выполненные методом намотки под углом $\pm 45^\circ$. Результаты этих испытаний показали правильность расчета механических свойств нового материала, что позволило спроектировать основной силовой элемент лопасти – лонжерон. Лонжерон лопасти несущего винта вертолета гражданского назначения выполнен по комбинированной схеме армирования.

Для обеспечения восприятия нагрузок, действующих вдоль оси лопасти основные слои лонжерона из стеклопластика выполнены укладкой под углом

$\pm 15^\circ$ к оси лопасти, а слои, обеспечивающие жесткость на кручение гибридные слои – под углом $\pm 45^\circ$ к оси лонжерона.

«Крутильные» слои выполнены из гибридного стеклоуглепластика. Для обеспечения дополнительной прочности и жесткости в комлевой части лопасти введены так называемые укороченные слои, обеспечивающие переменную толщину лонжерона, выполненные намоткой под углом $\pm 15^\circ$ к оси лопасти (Рис. 1).

На **третьем этапе** создания лопастей сохранялась технология спиральной намотки, но в отличие от лопастей, созданных на **втором этапе**, в конструкции применены гибридные препреги на основе стеклянных волокон и угольных жгутов на расплавном связующем. Схема армирования комбинированная: гибридные слои лонжерона, выполненные с углом армирования 0° к оси лопасти, выполнены послойной выкладкой, а гибридные слои, обеспечивающие жесткость на кручение, выполнены спиральной намоткой под углом $\pm 45^\circ$ к оси лонжерона. Обшивки хвостового отсека лопасти изготовлены из препрега на основе равнопрочной углеродной ткани и расплавного связующего ВСП-3М.

Переход к **четвертому этапу** (Рис. 1) развития конструкций лопастей из ПКМ был обусловлен необходимостью повышения скорости полета вертолета. На этих этапах работа выполнялась в тесном контакте с ФГУП ВИАМ и ФГУП ЦАГИ. Процесс проектирования лопасти шел по взаимосвязанным направлениям:

- - проектирование аэродинамической компоновки,
- - проектирование собственно конструкции лопасти
- - проектирование конструкционных материалов
- - проектирование технологии изготовления.

Для лопастей **4-го этапа** характерно следующее:

➤ Лопасть разработана в среде трехмерного проектирования NX на основе современной аэродинамической компоновки, разработанной ФГУП ЦАГИ.

➤ Оснастка для изготовления лопасти разработана в среде трехмерного проектирования NX и изготавливается на станках с ЧПУ.

➤ Раскрой слоев препрегов для выкладки осуществляется по математической модели лопасти на плоттерах для раскроя. На каждом элементе автоматически наносится информация, характеризующая его положение при выкладке.

➤ Лопасть изготовлена методом комбинированной выкладки препрегов, разработанных ФГУП ВИАМ, на основе стеклоровинга и углеродного жгута на связующем расплавного типа, с комбинированными углами армирования.

➤ В качестве заполнителя внутренней полости и формирующего элемента на лопасти используется пенопласт.

➤ Изготовление лопасти основано на методе совместного формования элементов лопасти в одной прессформе за один технологический цикл, что позволяет сократить номенклатуру технологической оснастки, снизить энергетические затраты и т.д.

Исходя из поставленных целей достижения заданной скорости полета, были проведены параметрические расчеты необходимого диапазона совместных частот колебаний лопасти и фюзеляжа, обеспечивающих приемлемый уровень вибраций в кабине экипажа.

По результатам расчетов лопасти было разработано ТЗ на разработку композиционных материалов на основе углеродных волокон с определенным уровнем физико-механических свойств, обеспечивающих заданную массово-жесткостную компоновку лопасти. На основании этого ТЗ ФГУП ВИАМ была разработана гамма препрегов на расплавом связующем ВСП-3М. (Рис. 6).

Параметр	Схема армирования	Гибридный стеклоуглепластик (на основе стеклянного ровинга и углеродного жгута)	Углепластик (на основе равнопрочной углеродной ткани)	Углепластик (на основе однонаправленного углежгута)
E_{11} , ГПа, не менее	0°	90	60	140
E_{22} , ГПа, не менее	0°	9	58	9
$G_{\pm 45^\circ}$, ГПа, не менее	±45°	25	4,4	4
σ_{11B} , МПа, не менее	0°	900	850	2000
Предел выносливости на базе N=2*10 ⁷ циклов, МПа, не менее	0°	750	750	750

Наименование ПКМ	Импортные УВ	Применяемые аналоги	Российские аналоги УВ ООО «Алабуга-волокно» (г. Елабуга)
ВСР-3М/3101	арт. 3101 (Porcher)	ВТкУ-2-280	Равнопрочная углеродная ткань 280 г/м на основе волокон Umatex UMT42S-3K
ВСР-3М/РВМПН-10-400/НТА40	НТА40 (Toho Tenax)	SYT45-3K	РВМПН-10-400/UMT42S
ВСР-3М/IMS65 E23	IMS65 E23 (Toho Tenax)	SYT55-12K	UMT49S-12K

Рис. 6 - ПКМ на основе расплавных связующих разработанных ФГУП ВИАМ, используемые в лопастях НВ и РВ



Рис. 7 - Обработка пенопластовых заготовок на станке с ЧПУ

С другой стороны, новая аэродинамическая компоновка, обеспечивающая получение заданной скорости и приемлемого уровня нагрузок и вибраций, не позволяла использовать ранее отработанные методы изготовления лопастей из ПКМ. Для обеспечения высокой точности контура, получения сложной формы в плане принято решение по изготовлению лопасти за одно целое в прессформе, изготовленной по наружному аэродинамическому контуру.

Препрег, раскроенный и промаркированный на плоттере (Рис. 8) в соответствии со схемой армирования, укладывается в пакеты на специальную оснастку с помощью лазерных проекторов (Рис. 9), показывающих место расположения слоев заготовки, после чего осуществляется вакуумирование сборки пакетов (Рис. 10).



Рис. 8 - Раскрой и маркировка препрега на плоттере



Рис. 9 - Лазерный треккер



Рис. 10. - Выкладка слоев препрега на оснастку

В качестве элемента, исполняющего роль заполнителя и формирующего элемента был выбран пенопласт типа Rohacell WF, получивший наибольшее распространение в авиации. Причина широкого применения пенопластов данного типа в том, что пенопластовый наполнитель позволяет использовать его как в качестве заполнителя внутренних полостей лопасти, так и в качестве элемента, создающего давление и провести полимеризацию за один технологический цикл, в то время как сотовые наполнители требует нескольких операций механической обработки и склеивания. Кроме того, механическая обработка пенопластовых наполнителей значительно проще.

Подготовленные пакеты вакуумированного препрега собираются с пенопластовыми наполнителями и укладываются в прессформу. Формование лопасти осуществляется в прессформе с нагревом (Рис. 11). Нагрев осуществляется за счет циркуляции горячего масла в полукорпусах прессформы.

Пенопластовый наполнитель обрабатывается по контуру таким образом, чтобы его объем был на 2...5% больше той полости, которую он должен заполнить. Благодаря тому, что пенопластовый наполнитель превышает размер внутренней полости лопасти, в самом начале цикла полимеризации создается давление за счет смыкания прессформы. Далее, при повышении температуры, внутреннее давление в пенопласте уменьшается, и наблюдается уплотнение пенопласта. Дальнейшее повышение температуры приводит к некоторому термическому расширению пенопласта, которое компенсирует его предварительное сжатие и обеспечивает необходимое

давление для полимеризации связующего в препреге от 0,3 МПа до 0,7 МПа. Такое давление позволяет получать высококачественный композиционный материал из препрегов на основе связующего ВСП-3М.



Рис 11 - Внешний вид лопасти в прессформе

По завершении технологического процесса формования из прессформы извлекается практически готовая лопасть, которая нуждается только в механической обработке стыковочных поверхностей и сборке металлических частей законцовки, нанесению ЛКП и балансировке.

В настоящее на ОАО «МВЗ им. М.Л. Миля» идет освоение нового класса материалов на основе расплавленного связующего, проводятся совместные работы с ПАО «Роствертол» и ПАО "КВЗ" по внедрению нового расплавленного связующего ВСП-3М для изготовления лопастей вертолетов, что обеспечит более высокие технологические и эксплуатационные характеристики, повышенный ресурс работы лопастей. Препреги обладают высокой жизнеспособностью, что позволяет использовать их с момента изготовления до момента формования в течение 90 суток. Пластики на основе препрегов обладают высоким уровнем прочностных свойств в диапазоне температур от минус 60°С до плюс 120°С, низким влагопоглощением, изготавливаются по экологически чистой расплавленной технологии. Разработанные материалы на основе расплавленного термостойкого

связующего позволяют также расширить и климатический эксплуатационный диапазон вертолета, в том числе и в условиях влажных тропиков.

Для подтверждения ресурсных показателей проводят усталостные стендовые испытания натуральных образцов частей лопасти. Успешно проведенные стендовые испытания натуральных образцов и проведенные летные испытания с измерением нагрузок на лопастях в полете, позволили получить согласно Заклчению, согласованному с ФГУП ЦАГИ, ресурс лопасти 10000 часов. Применение указанных материалов, аэродинамической компоновки и технологии изготовления подтвердили правильность выбранных конструктивных решений. (Рис. 12).



Рис. 12 - Стенды для усталостных испытаний комлевой части лопасти (слева) и средней части лопасти (справа)

При проведении летных испытаний ЛЛ ПСВ достигла скорости 407 км/час без использования пропульсаторов (дополнительных толкающих или тянущих винтов) (Рис. 13).



Рис. 13 - Летающая лаборатория ПСВ с лопастями несущего винта, изготовленными по технологии формования за один технологический переход

Для обеспечения качества изготавливаемых лопастей в настоящее время на АО «МВЗ им. М.Л. Миля» проводится работа по промышленной отработке технологии неразрушающего контроля лопастей из ПКМ с использованием роботизированного комплекса Робоскоп-3000ВТМ/Ми, разработанного ООО НПК «ТЕХНОВОТУМ» (г. Зеленоград) (Рис. 14).

Комплекс поддерживает в автоматическом режиме 4 метода неразрушающего контроля:

✓ Импедансный: расслоения, пористость.

Минимальный дефект - 2x2 мм)

✓ Метод свободных колебаний: непрочней в сотовых конструкциях.

Минимальный дефект- 4x2 мм

✓ Ультразвуковой: эхо-импульсный, теневой и метод с фазированными решетками (нарушения сплошности монолитных конструкций),

✓ Вихретоковый (поверхностные и подповерхностные дефекты.

Минимальная глубина - 0,2мм),

✓ Лазерное сканирование профиля (определение геометрических параметров, координаты дефектов).



Рис. 14. Пример установки лазерного сканирования и дефектоскопии Робоскоп ВТМ - 3000/Ми, ООО НПК «ТЕХНОВОТУМ» (г. Зеленоград)

Заключение

1. ФГУП ВИАМ разработана гамма ПКМ на расплавном связующем по техническим заданиям АО «МВЗ им. М.Л. Миля» для лопастей винтов вертолетов.
2. Разработанные материалы позволили спроектировать и изготовить лопасти несущих и рулевых винтов, с заданными массово-жесткостными характеристиками.
3. Проведенные стендовые испытания натуральных образцов лопастей показали высокий уровень прочностных характеристик, обеспечивающих высокие ресурсные показатели.
4. Обеспечение централизованных поставок препрегов высокой стабильности позволяет освободить опытное и серийные производства от участков пропитки и изготовления препрегов.

УДК 678.6

Цианэфирные связующие. Получение, свойства, применение

Долгова Е.В.¹, к.х.н.; Ахмадиева К.Р.¹; Боков В.В.¹; Лаврова К.С.¹;
Мухаметов Р.Р.¹, к.т.н.

dolgova_ev@bk.ru;
kseniya_akhm@mail.ru;
kristinalavrova16@gmail.com;
2638565@mail.ru

¹ ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ (ФГУП «ВИАМ»)

Аннотация

В настоящей работе приведена информация о циклотримеризации циановых эфиров, их совмещению с эпоксидными смолами и термoplastами для получения технологичных связующих. Представлены свойства цианэфирных связующих, разработанных во ФГУП «ВИАМ» для безавтоклавных методов формования, а также для препреговой растворной и расплавной технологий.

Ключевые слова: *циановые эфиры, эпоксидные смолы, термoplastы, цианэфирные связующие, пропитка под давлением, вакуумная инфузия, автоклавное формование*

ВВЕДЕНИЕ

В связи с активным внедрением полимерных композиционных материалов (ПКМ) в конструкции узлов и агрегатов авиационной техники, в том числе и в теплонагруженные детали с температурами эксплуатации более 150 °С, разработка составов терморезистивных связующих, пригодных для создания тепло- и термостойких ПКМ, является актуальной и современной задачей [1, 2]. Данные составы в отвержденном состоянии представляют собой сшитые гетероциклические полимеры, способные выдерживать длительное нагревание при повышенных температурах. К такого рода соединениям относятся полимеры на основе циановых эфиров, содержащих в своей молекуле как минимум две функциональные цианэфирные группы $-O-C\equiv N$ [3]. В настоящее время мономерные и олигомерные циановые эфиры и их смеси с различными модификаторами вызывают научный интерес благодаря высокому уровню эксплуатационных свойств отвержденных композиций на их основе.

Одной из основных причин появления цианэфирных связующих, как класса, стала высокая термостабильность отвержденных полициануратов (до 400 °С) и, как следствие, возможность получать на их основе ПКМ с рабочими температурами от 170 °С. Еще одной особенностью ЦЭ, как мономеров для создания связующих, является их уникальная технологичность. Проводя контролируемый процесс полициклотримеризации, возможно получать олигомеры с широким диапазоном вязкости и жизнеспособности. Таким образом, на основе цианэфирных мономеров возможно создавать связующие, как для переработки методом пропитки под давлением, так и по препреговой технологии. А благодаря тому, что олигомерные цианаты растворяются в коммерчески доступных растворителях, они пригодны для разработки растворных составов связующих.

В литературе представлено много информации о взаимодействии циановых эфиров с химически активными модификаторами, в качестве которых могут выступать эпоксидные смолы, бисмалеинимиды, термопласты и т.д. Подобные модификации позволяют получать цианэфирные ПКМ с улучшенными свойствами, относительно исходного немодифицированного полицианурата. А сочетание таких характеристик как низкая диэлектрическая проницаемость, механическая и термическая стабильность, радиационная устойчивость и низкое влагопоглощение обеспечивает применение цианэфирных ПКМ в аэрокосмической и судостроительных отраслях, электронике и проч. [3-5].

В данной работе рассмотрены особенности химического взаимодействия циановых эфиров с эпоксидными смолами и термопластами, а также показаны свойства цианэфирных связующих, созданных во ФГУП ВИАМ, для переработки по различным технологиям.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химия циановых эфиров берет свое начало в 1960 г., когда на основе орто-замещенных фенолов и был выделен первый арилцианат. В России данное направление начало развиваться с конца 1960-х гг. благодаря научно-исследовательским работам В.А. Панкратова, посвященных химии полимеров с элементоорганическими и неорганическими молекулярными цепями и новым классам линейных и сетчатых полимеров. В.А. Панкратовым с коллегами были опубликованы статьи о синтезе и исследованию свойств нового класса тепло- и термостойких полимеров, полученных реакцией полициклотримеризации [6,7]. За рубежом научные исследования по данной тематике нашли свое отражения в ряде обзорных публикаций [3,5,8,9]. В настоящий момент исследователями синтезирован широкий ряд цианэфирных мономеров, способных к реакции циклотримеризации, однако коммерчески наиболее доступным является 2,2'-бис(4-цианатофенил)пропан.

Известно, что отверждение циановых эфиров может проходить как под действием температуры, так и в присутствии катализаторов/отвердителей. При этом в результате реакции циклотримеризации цианатных групп образуются полицианураты, характеризующиеся устойчивой сеткой триазиновых циклов (рис. 1), которая, в свою очередь, обеспечивает термическую стабильность отвержденной полимерной матрицы в диапазоне температур до 400 °С [10,11].

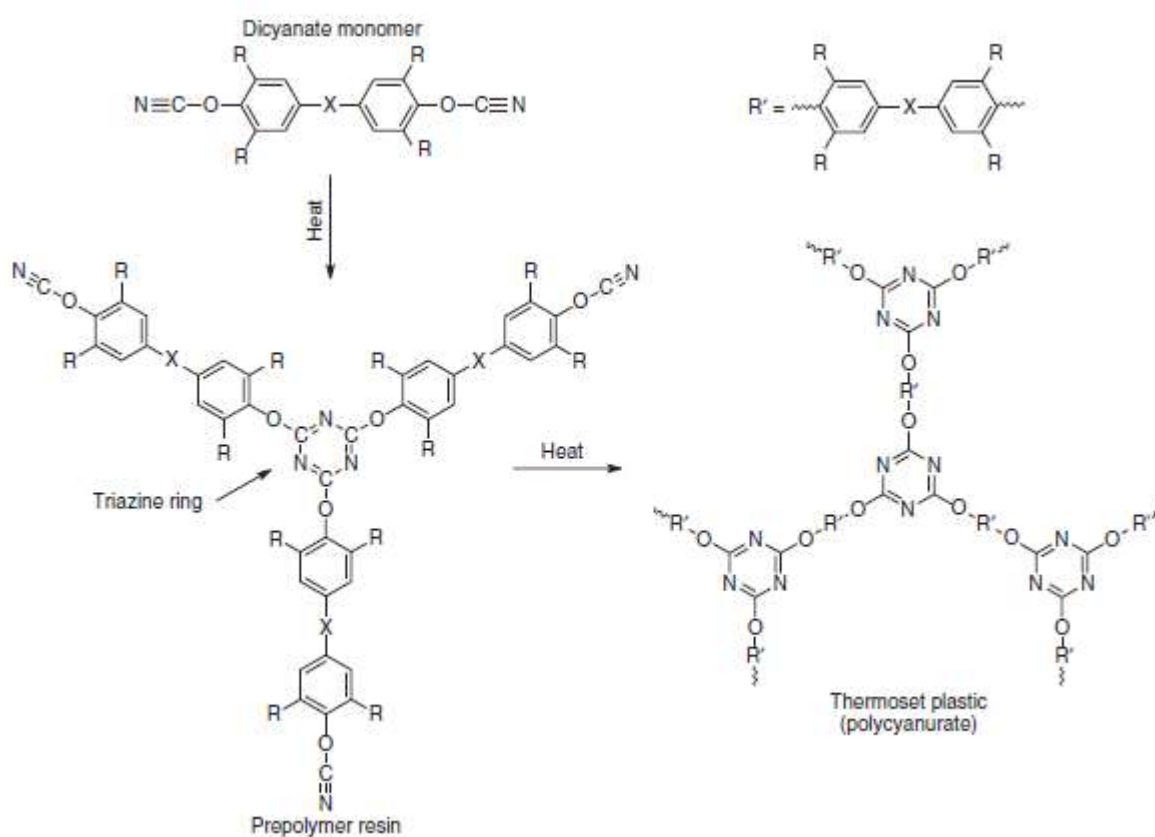


Рисунок 1 – Схема реакции полициклотримеризации циановых эфиров [3]

Для достижения заданного уровня физико-механических и эксплуатационных характеристик композиций на основе циановых эфиров, последние модифицируются добавлением соединений различной химической природы. Наибольшее распространение получили смеси с эпоксидами, бисмалеинимидами и термопластами. В качестве модифицирующих агентов также применяются высокомолекулярные соединения с активными

концевыми группами, либо используются смеси циановых эфиров различного химического строения.

Наиболее изученными в настоящий момент остаются смеси циановых эфиров с эпоксидными смолами, что во многом объясняется использованием этих смесей в промышленности для создания ПКМ. Механизм некаталитического взаимодействия цианатов с эпоксидами исследуется уже давно. Реакция цианатной группы с эпоксидной группой (рис. 2) приводит к образованию оксазолидинонового цикла [12], при этом доминирующей реакцией в данной системе является тримеризация дицианового эфира [13].

Преимущество данных смесей по сравнению с чистыми циановыми эфирами заключается в более высоком сохранении физико-механических свойств полимерных матриц после воздействия влаги, а также в меньшей стоимости этих смесей за счет введения в состав значительно более дешевого компонента – эпоксидной смолы.

Для уменьшения хрупкости и повышения вязкости разрушения ПКМ в состав цианэфирных связующих включают эластомеры или термопласты. К такого рода добавкам относят силоксаны, бутадиенакрилонитрильные каучуки с различными функциональными группами и, главным образом, термопласты с высокой температурой стеклования, такие как полисульфоны, полиэфиркетоны и полиэфиримиды. Введение в состав последних приводит к повышению трещиностойкости ПКМ без существенного падения температуры стеклования [14]. Прочность полученных полимерных матриц зависит от морфологии микрофазного разделения и от наличия реакционноспособных групп в структуре добавок [15].

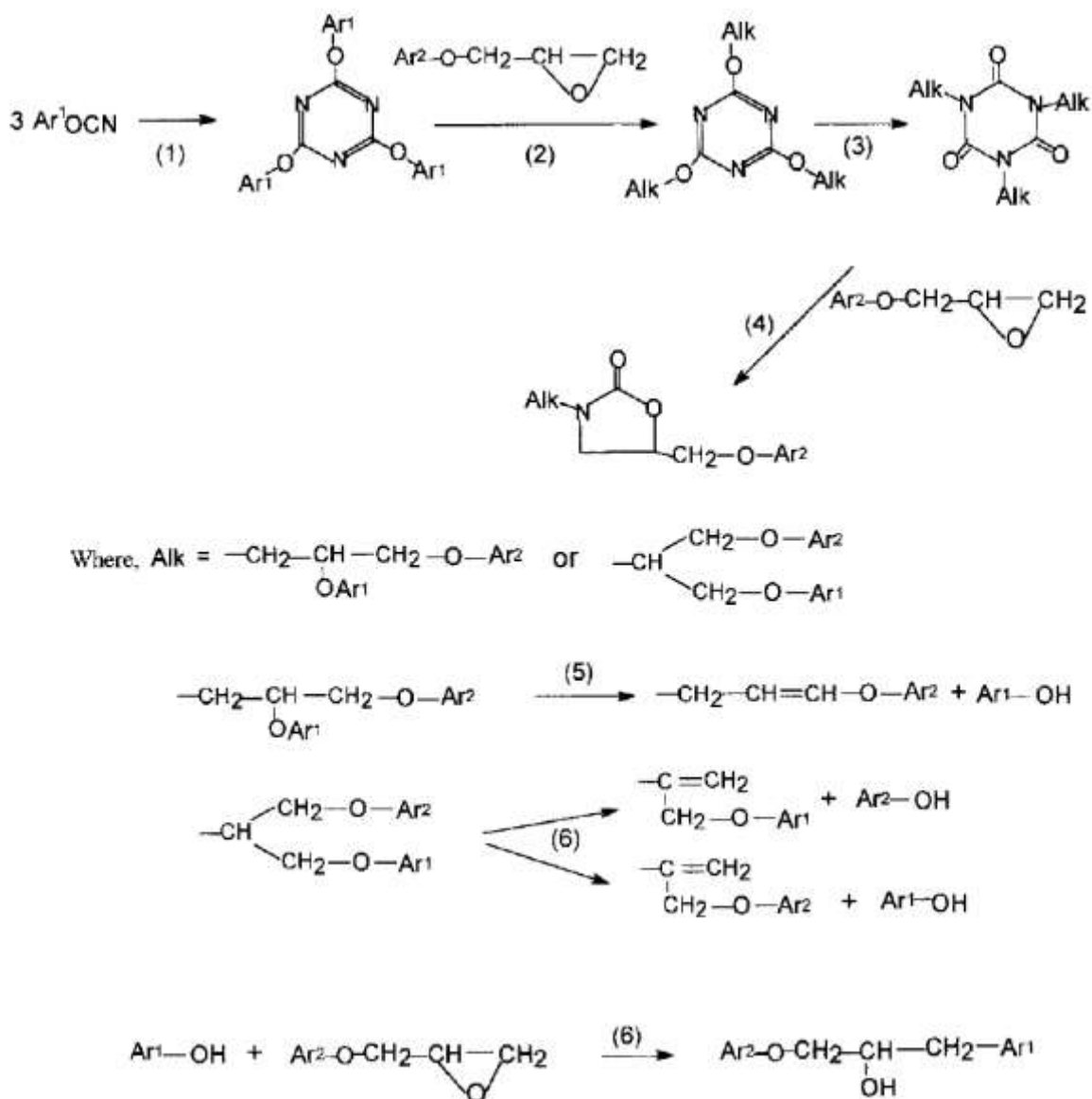


Рисунок 2 – Предположительный механизм взаимодействия цианового эфира с эпоксидными смолами [12]

Данные принципы химической модификации были реализованы при создании во ФГУП «ВИАМ» ряда цианэфирных связующих, предназначенных для различных технологий переработки.

Так, связующее марки ВСЦ-14 (ТУ 1-595-12-1097-2009), представляющее собой раствор модифицированного олигоцианурата в низкокипящем растворителе, используется для получения препрегов по растворной технологии. ПКМ, изготовленные на основе ВСЦ-14, пригодны

для работы при температурах до 180 °С. Свойства связующего представлены в табл. 1.

Таблица 1 - Свойства связующего марки ВСЦ-14

Наименование показателя	Значение
Массовая доля нелетучих веществ, %	50-65
Плотность при температуре (20,0±0,1) °С, г/см ³	0,9-1,1
Температура стеклования отвержденного связующего, °С	245 ± 5
Плотность отвержденного связующего, г/см ³	1,20 ± 0,01
Равновесное водопоглощение отвержденного связующего, %	2,8 ± 0,1

Для более экологичной безрастворной преперговой технологии было создано связующее марки ВСТ-1208 (ТУ 1-595-12-994-2007). Благодаря оптимально подобранным параметрам вязкости и реакционной активности пропитка данного связующего может происходить в интервале температур 60 – 90 °С. Материалы на основе цианэфирного связующего ВСТ-1208 сохраняют работоспособность при 170 °С.

Таблица 2 - Свойства связующего марки ВСТ-1208

Наименование показателя	Значение
Кажущаяся вязкость при температуре (90±1)°С, Па·с	15 - 40
Температура стеклования отвержденного связующего, °С	220 ± 5
Плотность отвержденного связующего, г/см ³	1,22 ± 0,01
Равновесное водопоглощение, %	2,8 ± 0,1
Прочность при изгибе, МПа	
20 °С	108 ± 10
170 °С	103 ± 10
200 °С	69 ± 8
Модуль упругости при изгибе, ГПа	
20 °С	3,6±0,1
170 °С	2,8±0,1
200 °С	2,3±0,1

В настоящее время для создания ПКМ получили широкое развитие методы пропитки под давлением и вакуумной инфузии. Связующие для методов безавтоклавного формования должны удовлетворять ряду специфических требований. Так, оптимально подобранные вязкость связующего и его жизнеспособность при температуре переработки должны обеспечивать эффективную инъекцию связующего в форму в течение всего технологического цикла пропитки. Как правило, для выполнения этих требований вязкость связующего не должна превышать 0,5 Па·с. При этом связующее должно отверждаться в ПКМ без саморазогрева, способного вызывать дефекты и деформацию изделия. При разработке связующих для безавтоклавных методов формования применяются химически-активные разбавители, жидкие низковязкие отвердители и/или комбинации олигомеров различной вязкости. В номенклатуре продукции ФГУП «ВИАМ» представлены две марки цианэфирных связующих, пригодных для безавтоклавных методов, - связующие марок ВСТ-1210 (ТУ 1-595-12-1042-2008) и ВСТ-60 (ТУ 1-595-12-1804-2019). Их свойства приведены в таблице 3. Материалы на связующем ВСТ-1210 паспортизованы на рабочие температуры до 200 °С, а новое связующее ВСТ-60 работоспособно до 300 °С.

Таблица 3 - Свойства связующих марок ВСТ-1210 и ВСТ-60

Наименование показателя	Значение	
	ВСТ-1210	ВСТ-60
Вязкость, Па·с	не более 0,5*	не более 0,5**
Температура стеклования отвержденного связующего, °С	240 ± 5	405 ± 5
Плотность отвержденного связующего, г/см ³	1,21 ± 0,05	1,26 ± 0,05
Прочность при изгибе при 20 °С, МПа	120 ± 10	100 ± 10
Модуль упругости при изгибе при 20 °С, ГПа	3,5 ± 0,1	3,1 ± 0,1
Прочность при растяжении при 20 °С, МПа	70 ± 5	75 ± 5
Модуль упругости при растяжении, ГПа	3,0 ± 0,1	4 ± 0,1
Относительное удлинение при растяжении, %	2,5 ± 0,1	2,0 ± 0,1
Равновесное водопоглощение, %	2,5 ± 0,1	3,5 ± 0,1

* при 70 °С;

** при 90 °С.

Все представленные связующие могут найти применение для изготовления конструктивных ПКМ узлов и агрегатов авиационной техники. Так, к примеру, способом VaRTM был изготовлен образец-демонстратор крышки капота двигателя вертолета марки «Ка» из углепластика ВКУ-48 на основе связующего марки ВСТ-1210. При исследовании образца-демонстратора методами неразрушающего контроля дефектов конструкции выявлено не было.

Низкие значения диэлектрической проницаемости отвержденных полициануратных матриц делают их перспективными для применения при конструировании носовых обтекателей, микроволновых антенн, а также создания композиционных материалов иного назначения.

Заключение

Описанные в работе подходы к модификации циановых эфиров, такие как их совместное отверждение с эпоксидными смолами и термопластичными полимерами, позволяют получать связующие, пригодные к переработке в ПКМ автоклавными и безавтоклавными технологиями. Разработанные в ФГУП «ВИАМ» цианэфирные связующие характеризуются высокими значениями теплостойкости и сохранением физико-химических свойств при повышенных температурах эксплуатации. ПКМ на основе полученных связующих перспективны для применения теплонагруженных конструкциях и агрегатах авиационной техники.

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. Kablov E.N. Materials and chemical technologies for aircraft engineering // Herald of the Russian Academy of Sciences, 2012. Vol. 82. No. 3. P. 158-167. DOI: 10.1134/S1019331612030069.

3. Hamerton I. Chemistry and technology of cyanate ester resins. London: Chapman & Hall. 1994. 357 p.
4. Herr D., Nikolic N, Schultz R. Chemistries for High Reliability in Electronics Assemblies // High Perform. Polym., 2001, V.13, P. 79-100.
5. Fang, Treliant and Shimp, David A. Polycyanate esters: science and applications. Progress in Polymer Science. 1995. Vol. 20. P. 61-118.
6. Панкратов В.А., Виноградова С.В., Коршак В.В. Синтез полицианатов полициклотримеризацией ароматических и элементоорганических циановых эфиров // У. 1972. Успехи химии. 1977. Т. XLVI. Вып. 3. С. 530 – 566.
7. Панкратов В.А., Виноградова С.В. Политриазины // Успехи химии. 1972. Т. XLI. Вып. 1. С. 117 – 149.
8. Nair, C. P. Reghunadhan; Mathew, Dona, and Ninan, K. N. Cyanate Ester Resins, Recent Developments // Advances in Polymer Science. 2001. Vol. 155. P. 1 - 99.
9. McConnell V.P. Resins for the Hot Zone Part II: BMIs, CEs, Benzoxazines & Phthalonitriles // High Performance Composites. 2009. P. 43-49.
10. Ramirez M.L., Walters R., Savitski E.P., Lyon R.E. Thermal decomposition of cyanate ester // Polymer Degradation and Stability. 2002. Vol. 78. P. 73 - 82.
11. La Delfa G., Voigt W., Abgottspon M. High temperature and flame retardant cyanate ester resins for aerospace applications. 2010. www.lonza.com.
12. Bauer J., Bauer M. // J. Macromol. Sci. Chem. A. 1990.V. 27. P 97.
13. Shimp D.A., Wentworth J.E. // 37th Int. SAMPE Symp. March 1992. 9–2, P. 293.
14. Прохорова Е.В., Мухаметов Р.Р. Модификация триазиновых композиций // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2013. № 9. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 27.11.2019).

15. Гусева М.А. Циановые эфиры – перспективные терморреактивные связующие (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2015. №2 (35). С. 45-50.

УДК 678.072

Терморреактивные полиимиды: направления исследований и перспективы применения

Жаринов М.А.; Ахмадиева К.Р.; Зеленина И.В.; Валуева М.И.; Бабчук И.В.

krosingover@yandex.ru; kseniya_akhm@mail.ru; izelenina@yandex.ru; valigmashir@mail.ru;
babchuk95@gmail.com

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ (ФГУП «ВИАМ»)»

Аннотация:

В работе представлены разработки ФГУП «ВИАМ» в области терморреактивных полиимидных связующих. Рассмотрено расплавленное полиимидное связующее марки ВС-51. Приведены результаты термоанализа отвержденной матрицы связующего марки ВС-51. Приведены физические и прочностные свойства образцов углепластиков на основе углеродной ткани ВТкУ-2.200 и связующего ВС-51. Представлены результаты ФГУП «ВИАМ» в области синтеза олигоимидов с этинильными реакционными группами. Приведены физико-химические свойства экспериментальных образцов олигоимидов с этинильными реакционными группами.

Ключевые слова:

полиимидные связующие, PMR-составы, термостойкие углепластики, расплавленные связующие, олигоимиды с этинильными реакционными группами

Введение

Одной из основных тенденций развития современного материаловедения является увеличение доли полимерных композиционных материалов в конструкциях перспективных изделий авиационной и космической промышленности. В частности, это достигается увеличением рабочей температуры ПКМ, что позволяет внедрять данные материалы в теплонагруженные элементы конструкций изделий [1,2].

За последние 30 лет разработан целый ряд полимерных связующих, обеспечивающих работоспособность композиционного материала на их основе при повышенных температурах. К таким связующим относятся бензоксазины, циановые эфиры, бисмалеинимиды, полиимиды, фталонитриллы [3]. Термостойкие ПКМ на основе данных полимерных матриц на сегодняшний день достаточно широко применяются в конструкциях современных самолётов, вертолётов и военной технике.

Для получения термостойких композитов с рабочей температурой до 300 °С наиболее широко применяются полиимидные связующие. Полиимиды – класс высокотермостойких полимеров гетероциклического строения, отличающихся высокими физико-механическими показателями, радиационной и химической стойкостью, хорошей термостабильностью в широком температурном интервале. К преимуществам полиимидных материалов также можно отнести достаточную распространённость сырья для их получения, обуславливающую относительно невысокую конечную стоимость материалов на их основе [4-7].

Существующие промышленно выпускаемые полиимидные связующие можно разделить на 3 типа:

1. Полиимидные связующие поликонденсационного типа.

Данные связующие представляют собой имидообразующую смесь компонентов (в большинстве случаев - двухкомпонентная смесь), которая в процессе формования ПКМ отверждается по поликонденсационному

механизму. К полиимидным связующим поликонденсационного типа относятся зарубежные связующие марок Skybond (фирма «Monsanto», США), Pyralin PJ (фирма «DuPont», США), а также российские связующие СП-97с и СП-97вк (АО «Институт Пластмасс», Россия). Необходимо отметить, что данный класс связующих является устаревшим и обладает целым рядом недостатков - высокой пористостью конечных изделий, низкими значениями прочностных показателей, невысокой технологичностью. В связи с вышеперечисленными недостатками, связующие марок Skybond и Pyralin PJ практически не используются в настоящее время за рубежом для получения термостойких ПКМ.

2. Полиимидные PMR связующие - имидообразующая смесь компонентов, способная к полимеризации после образования олигомера (PMR-составы).

К полиимидным PMR связующим относятся зарубежные связующие марок PMR-15, RP-46 (LaRC, NASA, США), MVK-19, DMBZ-15 (Maverick Corp., США), а также российское связующее ВС-51 (ФГУП «ВИАМ», Россия).

Особенностью PMR-составов является двухстадийная схема отверждения, включающая образование олигоимидов по поликонденсационному механизму на первой стадии и полимеризацию ненасыщенных концевых групп на второй стадии. PMR-полиимиды достаточно широко применяются в мире при производстве термостойких ПКМ для изделий высокотехнологичных отраслей промышленности (панели двигателей, обтекатели гондол ГТД, многослойные обшивки, сопла двигателей реактивных истребителей и др.).

К одному из главных недостатков PMR-составов относится сложность технологического процесса получения ПКМ, связанного с необходимостью проведения длительного ступенчатого режима формования на всех стадиях отверждения данного класса связующих.

3. Олигоимиды с этинильными реакционными группами (РЕТИ-связующие)

Особенностью РЕТИ связующих является отсутствие стадии имидизации в процессе формования ПКМ, а также возможность применения безавтоклавных технологий получения композитов - RTM, RFI и др.

РЕТИ-связующие являются наиболее современными полиимидными связующими, характеризующиеся технологичностью, высоким уровнем прочностных свойств, длительной термостойкостью. За рубежом РЕТИ-полиимиды нашли широкое применение в изделиях высокотехнологичных отраслей промышленности, в частности в узлах и агрегатах истребителя пятого поколения F-35.

К полиимидным связующим полимеризационного типа на основе олигоимидов относятся зарубежные связующие марок РЕТИ-5, РЕТИ-9, РЕТИ-330, РЕТИ-365.

Несмотря на значительные успехи, достигнутые в последние десятилетия в области оптимизации составов полиимидных связующих для термостойких ПКМ, актуальными остаются задачи повышения технологичности переработки, увеличения значений максимальной рабочей температуры и прочностных показателей [4-7].

В данной работе приведены результаты исследований свойств расплавленного полиимидного связующего марки ВС-51 (ТУ 1-595-12-1682-2017) и углепластиков на его основе, а также экспериментальных составов олигоимидов с этинильными группами.

Результаты и их обсуждение

В области полиимидных PMR связующих (связующее марки ВС-51)

Химическое строение мономеров, используемых для синтеза полиимидов оказывает сильное влияние на свойства получаемого полимера. Использование ароматических диангидридов и диаминов, содержащих в

своём составе различные «шарнирные», кардовые или функциональные группы позволяет получать материалы с заданными эксплуатационными свойствами [6].

При выборе компонентов для изготовления различных составов термостойких органических связующих учитывался передовой опыт лидирующих в области разработок полиимидных PMR связующих зарубежных организаций [8-12]. Так, установлено, что наиболее распространённые PMR-полиимидные связующие состоят из диалкоксиэфира тетракарбоновой ароматической кислоты, моноалкоксиэфира 5-норборнен-эндо-2,3-дикарбоновой кислоты и ароматического диамина.

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

Благодаря выбору технологических режимов получения и подбору исходных компонентов, в связующем марки ВС-51 удалось реализовать расплавную форму. Общая схема химических реакций, протекающих в процессе изготовления полиимидного связующего марки ВС-51 и его дальнейшего отверждения приведена на рисунке 1.

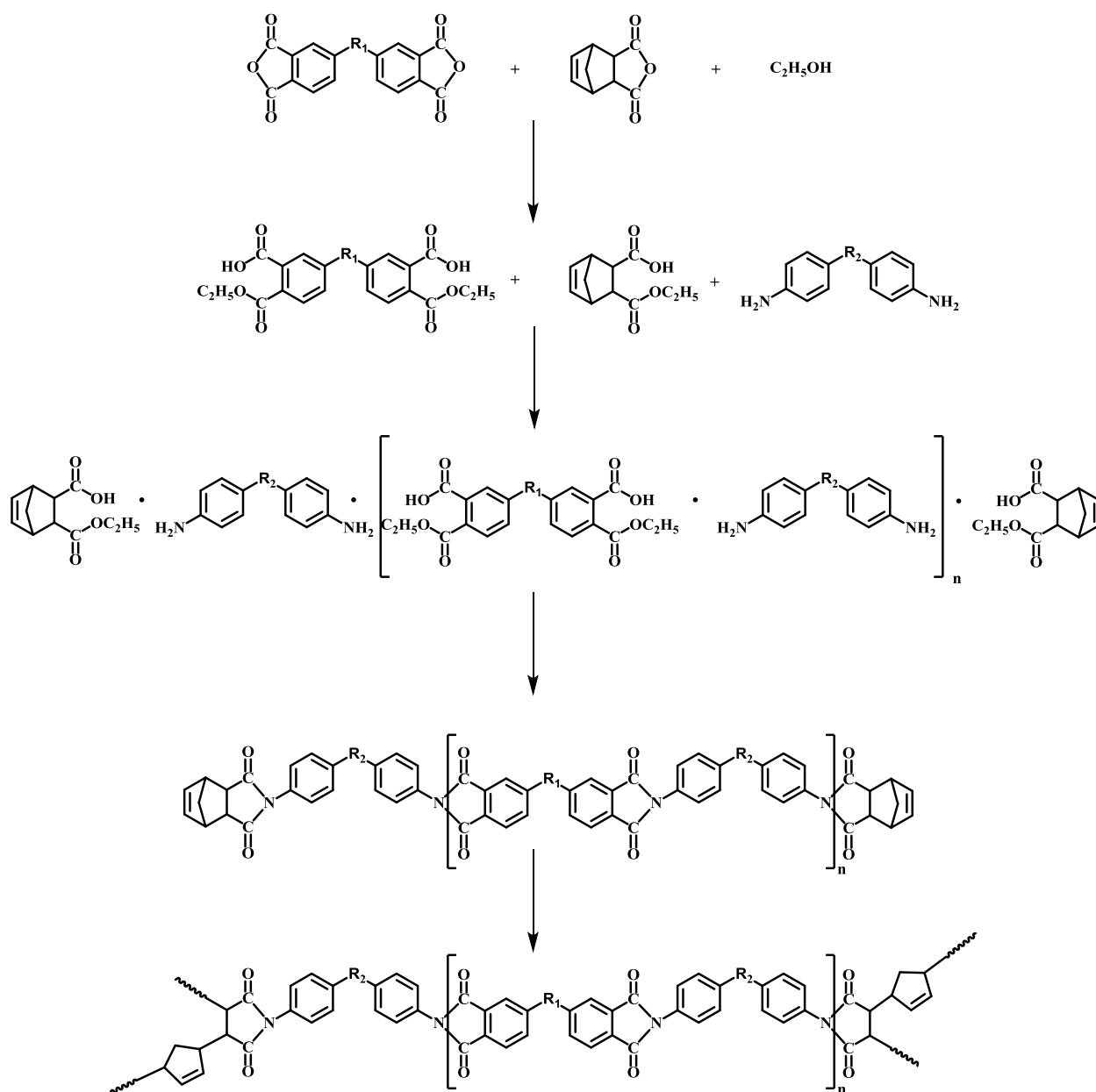


Рисунок 1 – Схема химических реакций, протекающих при синтезе и отверждении полиимидного связующего ВС-51

В результате реализации расплавной формы связующего марки ВС-51 и отсутствия в составе растворителя, содержание сухого вещества в имидообразующей смеси компонентов находится в диапазоне 98-100%. Благодаря этому общее количество летучих веществ, выделяемых в процессе переработки, снижено до 20% масс., что в среднем на 20-30% масс. меньше по сравнению с полиимидным связующим марки РМР-15 и его аналогами, объём летучих веществ в которых находится на уровне 40-50%. Помимо

этого, использование в качестве исходного компонента этилового спирта (взамен метилового в зарубежных аналогах) позволяет существенно снизить токсичность полиимидного связующего ВС-51. Также необходимо отметить, что вследствие повышенной концентрации расплавленного связующего отсутствует выделение в отдельную фазу малорастворимых продуктов взаимодействия исходных компонентов. В связи с этим срок хранения полиимидного связующего полимеризационного типа при температуре -10°C увеличивается по меньшей мере до 6 месяцев.

Проведена оценка теплостойкости отвержденного связующего ВС-51 методом ТМА. Отверждение полиимидного связующего ВС-51 является двухстадийным процессом (Рисунок 1):

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

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

Температура стеклования отвержденной матрицы связующего марки ВС-51 составила 363°C .

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

Для оценки возможности применения полиимидного связующего полимеризационного типа при создании конструкционных полимерных композиционных материалов были изготовлены и исследованы образцы углепластика из препрега на основе равнопрочной углеродной ткани ВТкУ-2.200 и расплавленного связующего ВС-51. Углепластик формовали методом

прямого прессования до конечной температуры 300 °С с последующей дополнительной термообработкой.

Методом ДМА проведена оценка теплостойкости полученных образцов углепластика. Были исследованы образцы углепластиков в сухом состоянии и после кипячения в течение 48 часов (водонасыщение 1,6%). Результаты исследований представлены на рисунке 2.

Температура стеклования, определенная по экстраполированному началу падения модуля упругости, составила 377 °С для сухого и 369 °С для водонасыщенного образца. Несмотря на довольно большое количество поглощенной воды при кипячении уменьшение значения температуры стеклования углепластика ВС-51/ВТкУ-2.200 незначительно, что говорит о стабильности полимерной матрицы и ее устойчивости к воздействию влаги.

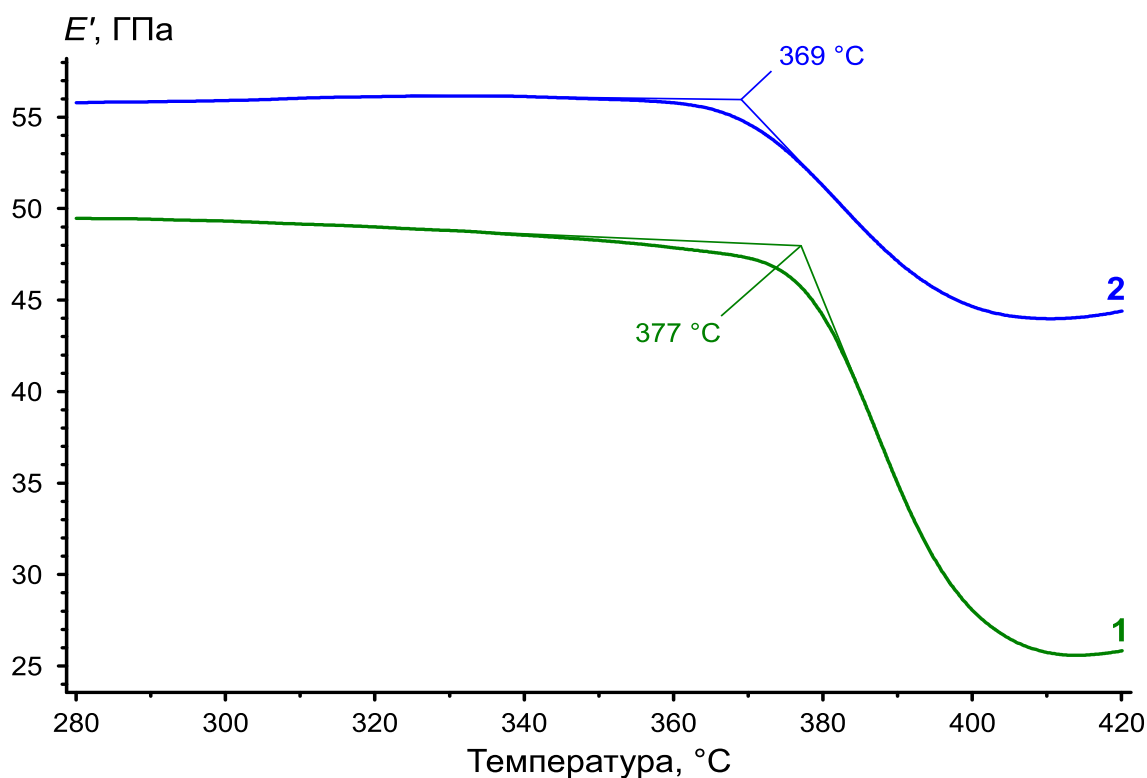


Рисунок 2 – Температура стеклования углепластика на основе связующего ВС-51:

1 – сухой образец углепластика; 2 – образец после 48 часов в кипящей воде

В таблице 1 приведены физико-механические свойства углепластика на основе препрега ВС-51/ВТкУ-2.200.

Таблица 1 - Физико-механические свойства углепластика на основе препрега ВС-51/ВТкУ-2.200

Наименование показателя	Температура испытаний, °С		Метод
	20	300	
Плотность, г/ см ³	1,55-1,57		ГОСТ 15139
Массовая доля связующего, %	32-36		ММ 1.2.039
Прочность при растяжении, МПа	850	840	ГОСТ 25.601
Модуль упругости при растяжении, ГПа	60	59	
Прочность при статическом изгибе, МПа	650	610	ГОСТ 25.602
Модуль упругости при статическом изгибе, ГПа	56	58	

Из приведенных данных видно, что углепластик на основе полиимидного связующего марки ВС-51 обладает достаточно высоким уровнем свойств и сохранением этих свойств при температуре 300° С на уровне 94-99 %.

В области олигоимидов с этинильными реакционными группами

В настоящее время во ФГУП «ВИАМ» проводятся исследования в области создания олигоимидов смешанного строения с этинильными реакционными группами. Данный класс олигомеров достаточно широко применяется за рубежом в качестве клеев и связующих для термостойких конструкционных ПКМ.

Синтез олигоимидов с этинильными реакционными группами является поликонденсационным процессом и заключается во взаимодействии ароматических диангидридов, ароматических диаминов и фенилэтинилфталевого ангидрида в высококипящих растворителях. Необходимо отметить, что варьируя состав олигомера путём использования мономеров с различными группами, а также меняя соотношения исходных веществ, можно значительно влиять как на физико-химические и технологические свойства исходного продукта, так и на показатели отверждённой полимерной матрицы. Например, в случае введения в цепь

олигомера мономеров, содержащих кардовые группы, значительно увеличивается растворимость продукта; при наличии мономеров с несимметричными функциональными группами увеличивается значения физико-механических показателей; в случае использования мономеров с «шарнирными» группами значительно снижается температура плавления неотверждённой матрицы.

В таблице 2 представлены физико-химические свойства экспериментальных образцов олигоимидов с этинильными реакционными группами.

Таблица 2 - Физико-химические свойства экспериментальных образцов олигоимидов с этинильными реакционными группами

Наименование показателя	Экспериментальный образец №1 (содержащий кардовые группы)	Экспериментальный образец №2 (содержащий несимметричные функциональные группы)	Экспериментальный образец №3 (содержащий «шарнирные» группы)
Температура плавления олигомера, °С	260	250	220
Температура стеклования отвержденной матрицы, °С	300	280	250
Растворимость	30% в циклогексаноне	25% в циклогексаноне	25% в циклогексаноне
Прочность клеевых соединений при сдвиге при 20 °С, τ_b (склеиваемый материал – ст. 30ХГСА), МПа	15	20	19

Как видно из результатов, представленных в Таблице 2, экспериментальные составы олигоимидов с этинильными реакционными группами обладают высокими значениями прочности клеевых соединений, что в сочетании с повышенными технологическими свойствами даёт основания полагать о возможности применения данного класса

термореактивных олигомеров в качестве теплостойких полимерных конструкционных клеев. В связи с этим представляются перспективными дальнейшие разработки в данной области.

Заключение

Разработанное во ФГУП «ВИАМ» полиимидное связующее марки ВС-51 по своим характеристикам не уступает зарубежным полиимидным PMR связующим и наиболее распространённому в Российской Федерации поликонденсационному полиимидному связующему СП-97С, при этом за счет реализации расплавной формы связующего значительно улучшены технологические и эксплуатационные свойства.

Разрабатываемые олигоимиды с концевыми этинильными группами могут найти применение в качестве теплостойких полимерных конструкционных клеев.

Литература

1. Михайлин Ю.А. Технологические и эксплуатационные характеристики полиимидных связующих, препрегов и имидопластов типа PMR (обзор) //Пластические массы, 1984 г. №3. С. 17-23
2. Кузнецов А.А., Семёнова Г.К. Перспективные высокотемпературные термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов // Российский химический журнал, 2010, Том 53 , № 4, С. 86-96
3. Der-Jang Liawa, Kung-Li Wangb, Ying-Chi Huang, Kueir-Rarn Leec, Juin-Yih Lai c, Chang-Sik Had. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications //Progress in Polymer Science 2012г. №37, С. 907– 974.
4. Железняк В.Г., Мухаметов Р.Р., Чурсова Л.В. Исследование возможности создания термореактивного связующего на рабочую

температуру до 400°C //Авиационные материалы и технологии. 2013. №S-2. С. 58–61 URL <http://journal.viam.ru>

5. Гуляев И.Н., Власенко Ф.С., Зеленина И.В., Раскутин А.Е. Направления развития термостойких углепластиков на основе полиимидных и гетероциклических полимеров //Труды ВИАМ: электронный научно-технический журнал. 2014. №1. ст.04. <http://viam-works.ru> DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-1-4-4

6. Ю.А. Михайлин Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы, С-Пб: Профессия. 2006 г. 624 с.

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

8. Preparation of polyimides from mixtures of monomeric diamines and esters of polycarboxylic acids. Патент US 3745149 А, Т. Serafini, заявл. 29.09.1971 опубл. 10.07.1973 г.

9. D. Wilson. PMR-15 Processing, Properties and Problems – a Review //British Polymer Journal 1988 г. № 20, С.405-416.

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

11. Low-toxcity, High-Temperature Polyimides, Патент US 6184333 В1, Robert A. Gray, assignor to Maverick Corporation, Cincinnati, OH, заявл. 15.01.1999 опубл. 06.02.2001.

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

УДК 542.06

Олигомерные бензоксазины: синтез и исследование влияния состава на свойства углепластиков на их основе

Хмельницкий В.В.¹; Зеленина И.В.¹; Хасков М.А.¹, к.х.н.;

Алексашин В.М.¹, к.т.н.

¹ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ (ФГУП «ВИАМ»)»

***Аннотация:** В докладе приведены результаты исследований углепластиков, на основе олигомерные бензоксазины с различным соотношением моно- и диаминов в системе. Определено, что при возрастании количества диамина происходит увеличение температуры стеклования со 151 до 220 °С. Углепластики на основе олигомерных бензоксазинов обладают достаточно высоким уровнем прочностных свойств и сохраняют не менее 80 % механических свойств при повышенных температурах испытаний, имеют низкое водо- и влагопоглощение, устойчивы к воздействию влаги.*

Ключевые слова:

бензоксазины, бензоксазиновые олигомеры, препреги, углепластики

Введение

В докладе представлены и обсуждаются первые результаты в области исследования возможности создания связующих и углепластиков на основе бензоксазиновых олигомеров, полученные во ФГУП «ВИАМ». В последние годы полимерные композиционные материалы активно используются во многих областях. В роли связующего часто используют полимерные смолы, такие как фенольные, эпоксидные, бисмалеимидные, цианат-эфирные и сложноэфирные. Постоянно проводится поиск новых полимерных матриц, которые будут обладать требуемым набором свойств [1,2]. В конце прошлого века впервые был получен новый класс высокоэффективных амино-фенолформальдегидных смол – бензоксазины.

К конструкционным ПКМ традиционно предъявляется комплекс требований, заключающийся в сочетании низкой плотности, термостойкости и высоких механических свойств. Для особо ответственных деталей из этих материалов предъявляются требования по сохранению данных свойств в допустимых пределах в условиях эксплуатации, в том числе в неблагоприятных климатических условиях [3-5].

Бензоксазины представляют собой класс термореактивных смол, которые выгодно отличаются от традиционных термореактивных материалов, с дополнительными необычными свойствами [6,7]. Они привлекают большое внимание исследователей как в качестве универсальных материалов, так и для специальных структурных и инженерных приложений. Свойства бензоксазинов выгодно совмещают характеристики эпоксидных и фенольных смол: высокую прочность и жесткость, а также пониженную горючесть[8]. Бензоказины могут быть адаптированы ко многим приложениям за счет широкого выбора исходных материалов, при этом они могут быть синтезированы из доступного сырья [9]. Также следует отметить низкую диэлектрическую проницаемость, химическую и коррозионную стойкость и низкую абсорбцию воды, несмотря на наличие большого

количества гидрофильных групп. Значительным преимуществом бензоксазинов является практически нулевая объемная усадка после отверждения.

При нагревании бензоксазины полимеризуются с раскрытием цикла, образуя нерастворимый и неплавкий полибензоксазин. Отверждение смол включает полимеризацию с раскрытием бензоксазинового кольца, без необходимости использования катализатора или отвердителя, к тому же не происходит выделения побочных продуктов [10].

Оборудование и методы исследований

Определение содержания связующего в препрегах и углепластиках проводили по ASTM 3771.

Процессы отверждения связующего в препреге были исследованы методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термомеханического анализа (ТМА) на приборах TMA/SDTA840 и DSC-1 компании Mettler Toledo (Швейцария). Определение реакционной способности связующих в препреге (температурный интервал и тепловой эффект процесса отверждения) проводили в условиях динамического нагрева со скоростью 10 °С/мин. Определение температуры и времени гелеобразования связующего в препрегах проводили при воздействии на образец сжимающей нагрузки с переменной частотой 1 Гц в интервале температур от 20 до 280 °С в динамической воздушной среде при скорости продувки 50 мл/мин.

Определение температуры стеклования отвержденных образцов углепластиков проводили на приборе динамического механического анализа Netzsch DMA 242C (Германия) с использованием держателя образца для трёхточечного изгиба с базовой длиной 40 мм при частоте приложения нагрузки 1 Гц в режиме постоянной амплитуды (20 мкм) в атмосфере синтетического воздуха (80 мл/мин) при скорости нагревания 5 К/мин.

Плотность углепластиков определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139-80.

Определение упруго-прочностных свойств углепластиков проводили в соответствии с ГОСТ 25602-80 (прочность при сжатии), ГОСТ 25.604-82 (прочность и модуль упругости при статическом изгибе).

Тепловлажностное воздействие на углепластики осуществлялось в соответствии с ГОСТ 9.707 в климатической камере Climats (Франция) по режиму: температура 60 °С и относительная влажность $\varphi = 85\%$. Также образцы были выставлены на водопоглощение при погружении в воду при комнатной температуре в эксикаторе. В процессе экспозиции определялось изменение массы образцов, вызванное влаго- и водопоглощением в данных условиях. Влаго- и водопоглощение образцов определяли гравиметрическим методом на аналитических весах и рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\%,$$

где X – массовая доля влаги, поглощенная материалом в условиях экспозиции, %;

m_1 – исходная масса образца до выставления на экспозицию, г;

m_2 – масса образца после воздействия воды или тепловлаги, г.

Вязкость олигомерных образцов бензоксазинов определяли на вискозиметре Брукфильда с системой конус-плита CAP 2000+H. Измерения вязкости проводили при постоянной скорости вращения конуса, в изотермическом режиме. Сущность метода состоит в регистрации момента сопротивления вращению конуса вискозиметра с испытуемым материалом при одинаковой скорости вращения конуса и при различных температурах. Методика выполнения измерений предназначена для определения вязкости полимеров в диапазоне от 50 до 25000 мПа·с, Полученные данные обрабатывали в программе Carcalc V3.0 Build 20-1.

Результаты и обсуждение

При разработке ПКМ на основе новых связующих или при исследовании возможности использования в качестве связующих для ПКМ полимеров (термореактивных полимерных соединений) новых классов следует оценить, насколько эффективно будет их применение. Для этого необходимо исследовать взаимодействие армирующего наполнителя с разрабатываемой полимерной матрицей, оценить термостойкость и уровень свойств разрабатываемых материалов, а так же устойчивость к воздействию эксплуатационно-климатических факторов.

Экспериментальным путем для опробования в качестве связующих для углепластиков были выбраны бензоксазиновые олигомеры с соотношением моноамина к диамину 100/0 (**В-0**), 70/30 (**В-30**), 50/50 (**В-50**) и 30/70 % (**В-70**). Для упрощения изготовления препрегов была применена растворная технология. Препреги углепластиков, полученные при пропитке углеродной ткани ВТкУ-2.200 растворами образцов бензоксазинов **В-0**, **В-30**, **В-50** после удаления растворителя оставались эластичными и легко выкладывались. С увеличением содержания диамина резко снижается стабильность ацетонового раствора – так, например раствор **В-70** оставался стабилен в течение 3-х часов, после чего основной компонент начинал высаживаться, а препрег на основе композиции **В-70** при удалении растворителя становился жестким. Олигомеры с бóльшим содержанием диамина в ацетоне нерастворимы.

При дальнейших разработках бензоксазиновых связующих, можно будет осуществить переход от связующих, используемых в виде растворов, к расплавному связующим. Это позволит перейти от высокотоксичной растворной технологии к более технологичной и экологически безопасной расплавленной технологии изготовления препрегов. Динамическая вязкость расплавов используемых бензоксазиновых олигомеров подтверждает возможность использования композиций в виде расплавов. График

изменения динамической вязкости в зависимости от температуры представлен на рис. 1.

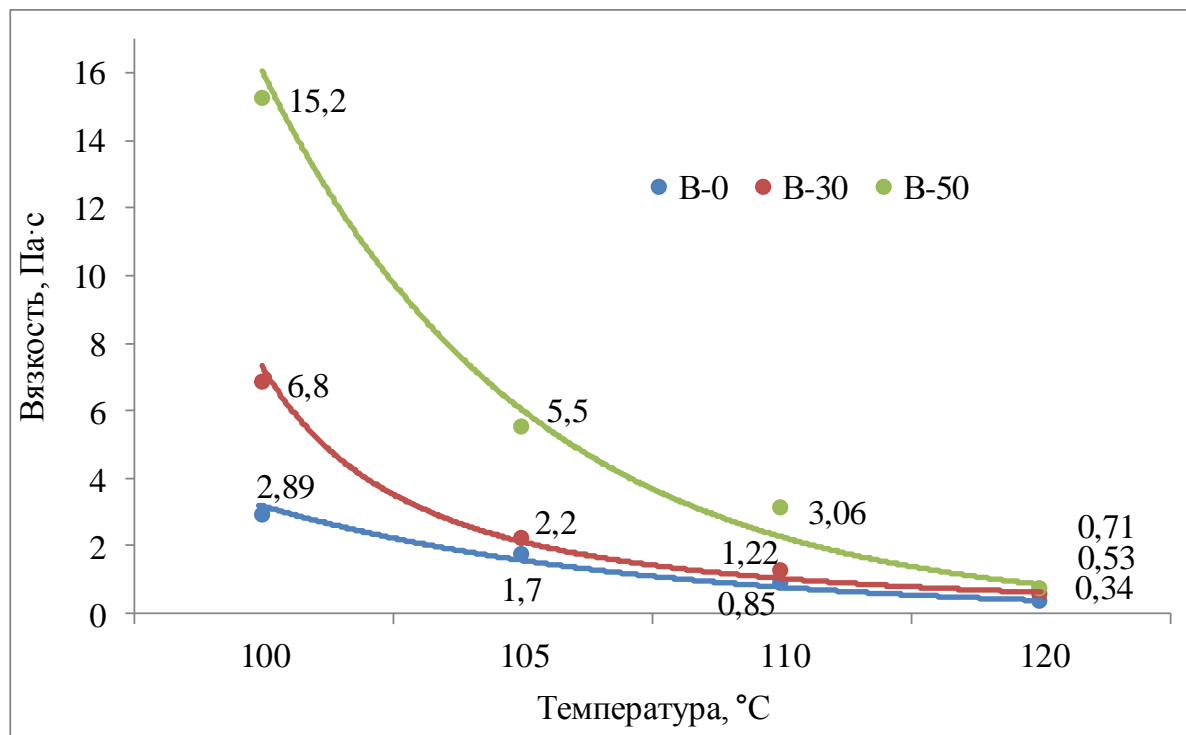


Рис. 1 - Динамическая вязкость расплавов олигомерных бензоксазинов

Значения вязкости расплавов бензоксазиновых олигомеров зависят как от температуры, так и от соотношения амина и диамина: с увеличением содержания диамина вязкость расплава возрастает.

Методом прямого прессования из препрегов были изготовлены углепластики и определены их температура стеклования (рис.2) и физико-механические свойства.

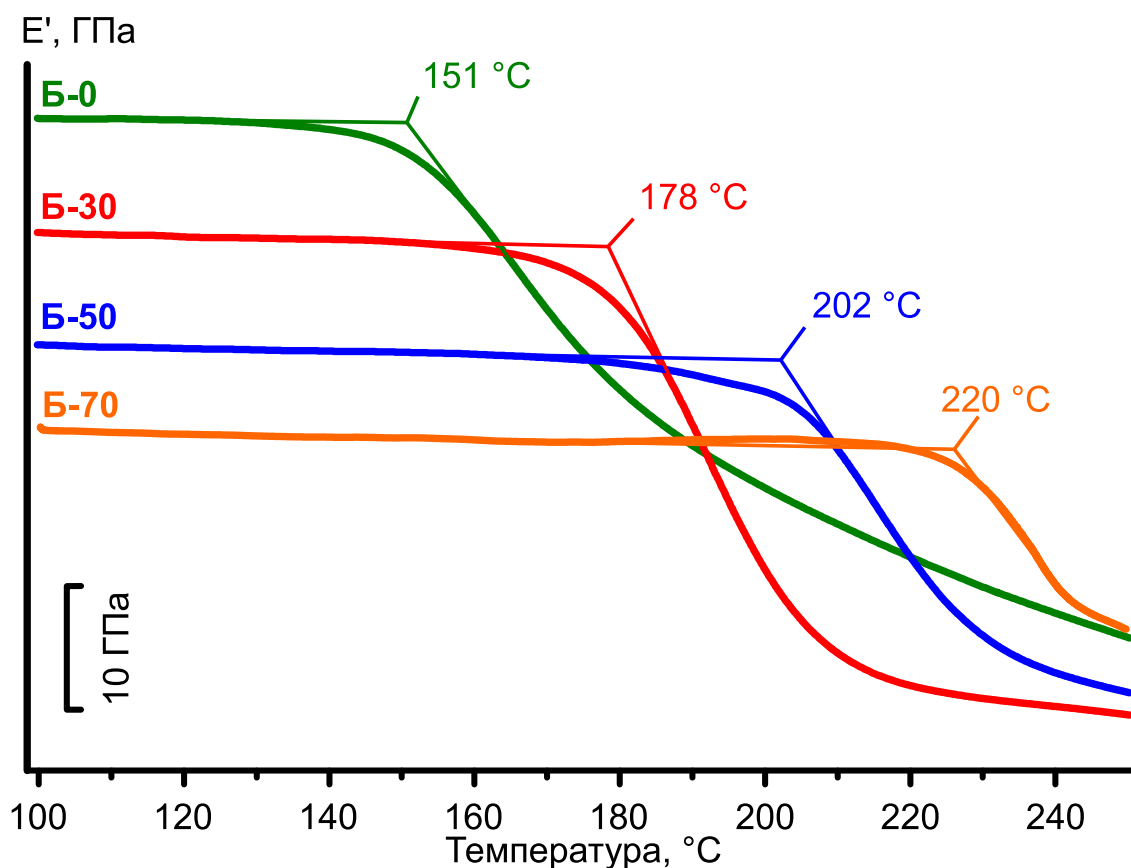


Рис. 2 - Температура стеклования (по модулю упругости) углепластиков на основе бензоксазиновых композиций: В-0 - кривая 1, В-30 - кривая 2, В-50 - кривая 3, В-70 - кривая 4

Анализируя данные по температуре стеклования углепластиков (рис. 2), видно, что с введением и последующим увеличением количества диаминодифенилметана (от В-0 до В-70) наблюдается увеличение температуры стеклования на 46 % - она повышается со 151 до 220 $^{\circ}\text{C}$, что приводит к увеличению теплостойкости материала. Исходя из полученных данных, была выбрана температура испытаний углепластиков при повышенной температуре: примерно на 20 $^{\circ}\text{C}$ ниже температуры стеклования. В табл. 2 приведены физические и упруго-прочностные свойства углепластиков на основе бензоксазиновых олигомеров.

Таблица 2 - Механические свойства углепластиков на основе бензоксазиновых олигомеров

Характеристика	Б-0		Б-30			Б-50			Б-70	
	20	130	20	150	170	20	180	200	20	200
Т _{исп} , °С	20	130	20	150	170	20	180	200	20	200
Прочность при статическом изгибе, МПа (сохранение, %)	720	480 (66)	810	740 (91,3)	490 (60,5)	910	710 (78)	420 (46,1)	720	670 (93)
Модуль упругости при статическом изгибе, ГПа (сохранение, %)	62,8	58 (92,3)	60	56,8 (94,6)	53 (88,3)	62	61 (98,4)	55 (88,7)	63,2	62,8
Прочность при сжатии, МПа	390	–	470	–	–	470	–	–	–	–
Прочность при межслоевом сдвиге, МПа	–	–	34	32 (92)	–	36	31 (81)	–	30	23 (76)

Из приведенных данных видно, что сохранение прочности при выбранной температуре испытаний для углепластиков на основе композиций В-30, В-50 и В-70 составляет 80-94 %. Композиция В-0 представляет наименьший интерес, так как углепластик на ее основе обладает наименьшей теплостойкостью и более низким уровнем сохранения свойств (66 %) при выбранной температуре в ряду исследуемых композиций. Для дальнейших исследований были использованы углепластики на основе композиций В-30, В-50 и В-70.

Одним из параметров при оценке возможности применения того или иного материала в различных конструкциях является устойчивость к воздействию эксплуатационно-климатических факторов. Наиболее значимыми климатическими факторами, влияющими на прочностные характеристики ПКМ, являются повышенная температура и относительная влажность воздуха. Недостаточная устойчивость материалов к воздействию внешних факторов может привести к снижению их прочностных характеристик за время эксплуатации изделия [11-12]. При разработке

связующих нового класса следует оценить устойчивость углепластиков на их основе, не только к воздействию влаги (водо- и влагопоглощение), но и к совместному воздействию повышенной температуры и влажности воздуха, поэтому образцы углепластиков на основе композиций В-30, В-50 и В-70 были выставлены на экспозицию в климатическую камеру.

В табл. 3 приведены свойства углепластиков на основе бензоксазиновых олигомеров после 2-х месяцев экспозиции в климатической камере при температуре 60 °С и относительной влажности $\phi = 85\%$, а на рис. 4 – кривые влагопоглощения в процессе экспозиции.

Таблица 3 - Свойства углепластиков на основе бензоксазиновых олигомеров после 2-х месяцев экспозиции в климатической камере

Характеристика	Б-30		Б-50		Б-70	
	20	150	20	180	20	200
Т _{исп.} , °С	20	150	20	180	20	200
Прочность при статическом изгибе, МПа (сохранение*, %)	610 (79)	460 (66)	680 (77)	510 (74)	670 (93)	590 (88)
Модуль упругости при статическом изгибе, ГПа (сохранение*, %)	60	56,8 (94,6)	510 (74)	61 (98,4)	63,2	62,8

Полученные данные свидетельствуют об устойчивости углепластиков на основе бензоксазиновых олигомеров к влаге: низкое влагонасыщение (0,63-0,66 %) и достаточно высокий уровень сохранения свойств после 2-х месяцев экспозиции в климатической камере 77-93 % при комнатной температуре и 66-88 % при повышенных температурах испытаний.

Выводы

В ходе работы была успешно разработана методика получения олигомерных бензоксазинов на основе аминов различной функциональности. Проведена серия синтезов по их получению. Показана возможность направленного регулирования структуры олигомерных бензоксазинов с помощью изменения соотношения аминов в смеси. Определено время гелеобразования олигомерных бензоксазинов, а также исследован процесс их отверждения методом ДСК и ТМА. Полученные бензоксазины опробованы в качестве связующих для ПКМ. Методом ручного формования были получены образцы углепластиков, проведено исследование их свойств

методом ДМА. Установлено что, увеличение количества диаминна позволяет увеличить температуру стеклования на 46 %. Определены основные механические и термические свойства, исследовано влияние эксплуатационных факторов. Обнаружено сохранение не менее 80 % механических свойств при повышенных температурах испытаний. Результаты работы будут использованы для разработки связующих с заданными свойствами.

Благодарности: Благодарим зам. начальника лаб. 620 Валева Е.О. за проведение работ по климатическому старению углепластиков.

Литература

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

2 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.

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

4 Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки - основа инноваций // Крылья Родины, 2016. № 5. С. 8-18.

5 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.

6 Хмельницкий В.В., Шимкин А.А. Высокотемпературные бензоксазины – новый тип высокотемпературных полимерных связующих (обзор) // Труды ВИАМ: электронный научно-технический журнал, 2019. №02. Ст.05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 20.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-43-57.

7 Ghosh N., Kiskan B., Yagci Y. Polybenzoxazines – new high performance thermosetting resins: synthesis and properties // Progress in Polymer Science. 2007. Vol. 32. P. 1344–1391.

8 Yagci Y., Kiskan B., Gosh N., Recent advancement on polybenzoxazines- A newly developed high performance thermoset // Journal Polymer Science part A Polymer Chemistry. 2009. Vol. 47. P. 5565–5576.

9 Kiskan B., Ghosh N., Yagci Y., Polybenzoxazine-based composites as high-performance materials // Polymer International 2011. Vol. 60. P. 167–177.

10 Ishida H., Froimowicz P. Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology. Netherlands: Elsevier, 2017. 1126 p.

11 Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии, 2018. №2. С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.

12 Валева Е.О., Шведкова А.К., Бухаров С.В. Роль тепловлажностных испытаний при разработке новых полимерных композиционных материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов 2016, Т. 82, №2. С. 28–32.

УДК 678.073

Тенденции развития аддитивных технологий переработки полимерных материалов

Сорокин А.Е.¹, к.т.н.; Пыхтин А.А.¹, к.т.н.; Ларионов С.А.¹;
Кондрашов С.В.¹, к.ф.-м.н.; Кирин Б.С.¹ к.т.н.

sorokinae@viam.ru;

¹*ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ (ФГУП «ВИАМ»)»*

Аннотация

В докладе рассмотрены основные тенденции развития аддитивных технологий переработки термопластичных материалов методами селективного лазерного спекания и послойного синтеза. Сегодня основная тенденция развития рынка материалов селективного лазерного спекания направлена на расширение ассортимента порошковых композиций, в том числе за счет функционализации дискретными наполнителями. Рынок материалов для технологии послойного синтеза развивается за счет расширения типов термопластов для филаментов и их модификации дискретными наполнителями. Также для этого рынка характерна тенденция совмещения технологии послойного синтеза с использованием непрерывных армирующих волокон (3D-Printing with Continuous Fiber Manufacturing).

Ключевые слова:

термопластичный филамент, аддитивные технологии, УНТ, 3D-печать, УПС, АБС-пластик, двуматричные ПКМ, селективное лазерное спекание, SLS, ПЭЭК, полиамид

Введение

Полимерные материалы широко применяются в различных отраслях машиностроения, в том числе в авиационной, космической технике, автомобиле- и судостроении, атомной энергетике и медицине, благодаря уникальному сочетанию эксплуатационных и технологических свойств. Для них характерны высокие прочностные и деформационные характеристики, низкая плотность, устойчивость к различным видам химических воздействий, диэлектрические свойства и т.д.

Традиционные технологии переработки полимерных материалов (литье под давление, экструзия, прессование, вакуумное и автоклавное формование и др.) имеют ряд недостатков, такие как необходимость выделения больших производственных площадей, подвода различных коммуникаций, дорогостоящей формующей оснастки, высокую трудоемкость и энергопотребление, большое количество отходов и т.п.

Зачастую при разработке нового типа изделий возникает необходимость в опытных образцах или так называемых моделях-прототипах изделия, его отдельных деталей и узлов, в том числе для проведения испытаний, подтверждающих их работоспособность в предполагаемых условиях эксплуатации. Использование АТ в данном случае является наиболее целесообразным с экономической точки зрения.

На сегодняшний день используется следующая классификация существующих АТ:

Binder jetting: послойное склеивание композитного порошка связующим материалом.

Directed energy deposition: точечное сплавление материалов (металлических) путем воздействия на них сфокусированной тепловой энергии (лазер, электронный луч или плазменная дуга).

Material extrusion: (FDM технология, послойный синтез): послойное наплавление нитей термопластов, сформированных путем пропускания через сопло или капилляр.

Material jetting: послойное наплавление расплавленных капель материала, в том числе с одновременным отверждением.

Powder bed fusion: селективное спекание слоев порошковых материалов путем воздействия тепловой энергии.

Sheet lamination: метод спекания/склеивания листовых материалов в изделия.

Vat photopolymerization (стереолитография): селективное спекание под воздействием световой энергии жидкого фотополимера, помещенного в емкость.



Рисунок 1 - Тенденции развития мирового рынка аддитивных технологий.

Согласно аналитическим исследованиям (рис.1), темпы роста рынка АТ за последние 5 лет составили, в среднем, 24,7 % в год, и ожидается, что к 2020 году они достигнут объема в 21.2 млрд. долларов США. С увеличением объема рынка значительно возросло количество охранных документов в области АТ.

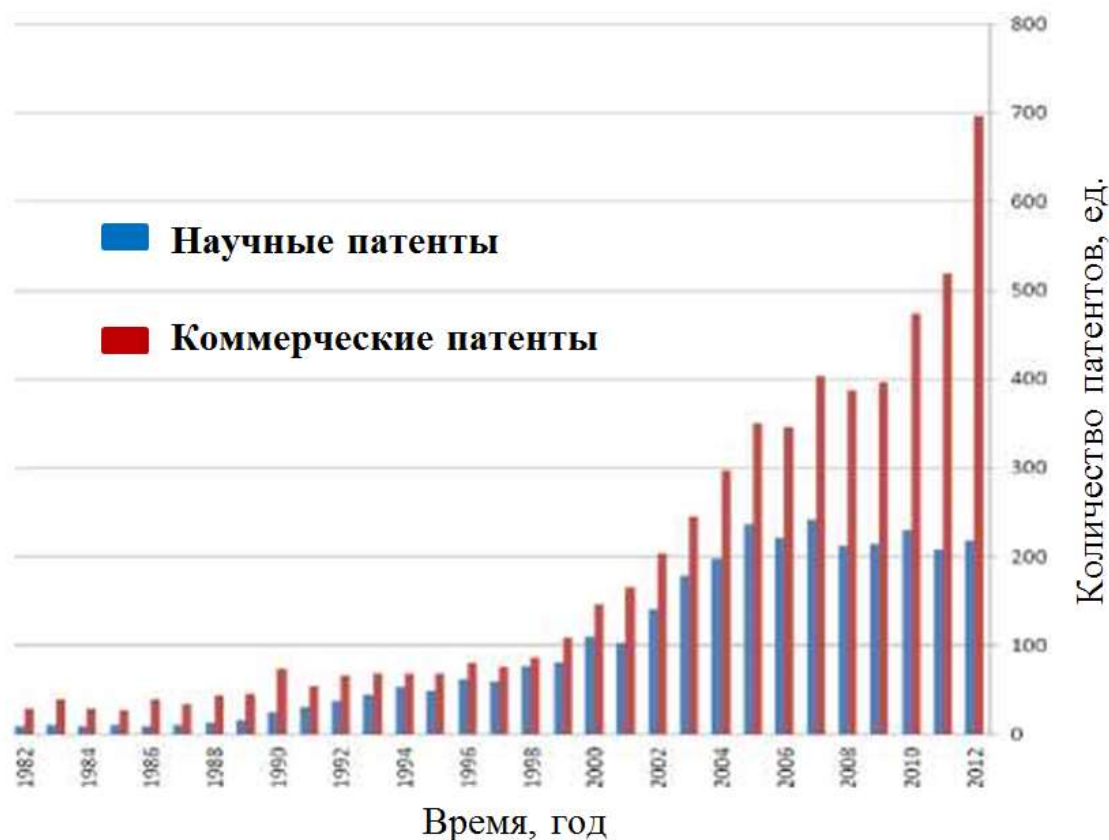


Рисунок 2 - Анализ патентных исследований в области аддитивных технологий

За 30 лет количество подаваемых заявок на опытно-технические решения (рис.2) увеличилось с 10-20 до 700 в год. Такое стремительное развитие АТ свидетельствует об их актуальности и активном внедрении в современные промышленные процессы и производства.

В основном, АТ используются для изготовления прототипов, оснасток и демонстрационных моделей, ненагруженных и мало нагруженных изделий, в меньшей степени – для формования конечных изделий. В 2012 году доля конечных изделий, произведенных с помощью АТ, составила 28 %, а к 2020 году она по прогнозам должна достигнуть 80 %.

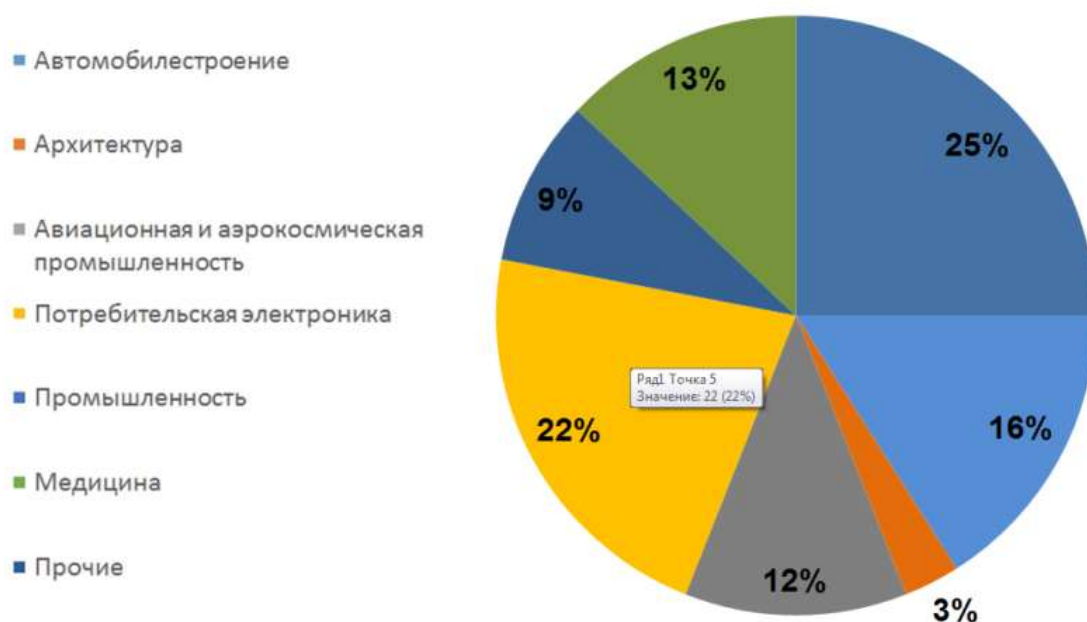


Рисунок 3 – Сферы возможного применения АТ

Основные тенденции развития АТ (рисунок 3) в области полимерных материалов направлены на:

- ✓ адаптацию технологических процессов и разработку новых материалов для изготовления функциональных изделий;
- ✓ внедрение АТ в уже существующие технологические процессы с целью оптимизации производительности труда и повышения коэффициента использования материалов;
- ✓ сокращение времени запуска в производство новой продукции;
- ✓ снижение затрат и уменьшение сроков организации производства.

Настоящая работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 10.15 Высокопроизводительные аддитивные технологии изготовления деталей и изделий из термопластичных материалов функционального назначения («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1,3].

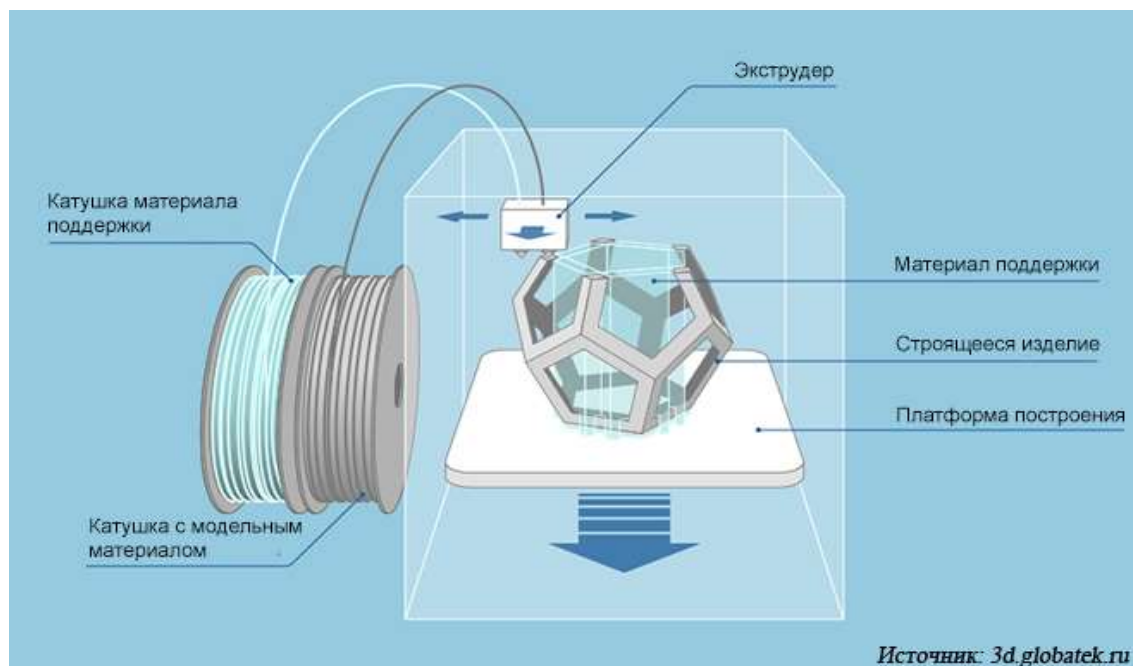


Рисунок 4 - Схема процесса FDM

Одним из наиболее распространённых и доступных методов аддитивной переработки термопластов является послойная укладка расплавленной полимерной нити [7-8, 12] (fused deposition modeling или FDM). Схема процесса FDM приведена на рисунке 4.

3D-печать (сама по себе, а также в комбинации с другими методами) также может применяться для создания деталей со сложным контролируемым пространственным распределением компонентов, что открывает возможность направленного создания новых (в т.ч. анизотропных двуматричных) функциональных материалов и изделий. В настоящее время как правило используются материалы со сравнительно простым пространственным распределением свойств: однородные, простые градиентные, составленные из нескольких отличающихся однородных слоев и т.п. Применение технологий 3D печати - эффективный способ изготовления структур более сложной пространственной организации. В рамках проекта РФФИ № 18-03-00371 нами предложен способ получения двуматричных композитов радиотехнического назначения с контролируемым пространственным распределением двух активных наноразмерных наполнителей с применением метода 3D печати. Подход заключается в

заполнении наномодифицированным реактопластом пористого темплейта, полученного с помощью FDM технологии из термопластичного материала. Таким образом, удастся реализовать заданное пространственное распределение двух активных наполнителей (в термопластичном и термореактивном компонентах) и, в частности, систематически исследовать влияние геометрических параметров темплейта на электрофизические свойства.

В качестве наполнителя для ПКМ радиотехнического применения, в том числе обеспечивающих электромагнитную совместимость, применяются магнитные или электропроводящие мелкодисперсные материалы. В частности, активно используются различные формы углерода в качестве проводящего наполнителя [13]. Углеродные нанотрубки (УНТ) имеют ряд преимуществ, в частности, достижение порога перколяции при очень низкой концентрации наполнителя [14]. В последние годы ряд работ направлен на исследование комбинаций магнитных и проводящих наполнителей в виде простой смеси [15, 16]. Авторами [17] описана возможность создания гибридных наноструктур с применением магнитных (обычно Fe_3O_4) и углеродных наполнителей; вариантами такого подхода являются синтез наночастиц типа ядро-оболочка (core-shell) [18] или инкапсуляция наночастиц во внутреннее пространство УНТ [19]. Радиофизические свойства материала в значительной мере зависят пространственного распределения функциональных компонентов [20]. Одним из примеров таких материалов являются искусственные периодические структуры – т.н. метаматериалы [21]. Для создания материалов с искусственной пространственной неоднородностью может применяться заполнение темплейтов. В контексте создания материалов радиотехнического назначения, темплейтный синтез применялся для получения углерод-наполненного материала на основе цеолитов с различной топологией пор [22]. В РФ получение таких материалов и их применение для управления

распространением электромагнитного излучения в ТГц-диапазоне (используется термин “квазиметаматериалы”) описано в работах ИФХЭ РАН, в качестве темплейта используется нановолокнистый оксид алюминия [23].

В качестве модельного термопласта для получения УНТ-модифицированной нити для FDM-технологии был использован ударопрочный полистирол.

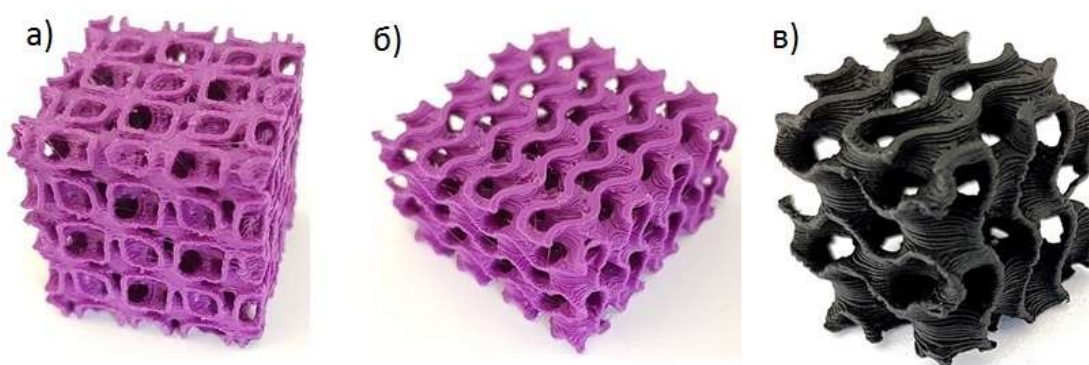


Рисунок 5 - Примеры пористых темплейтов, полученных методом FDM - из АБС-пластика марки 2525 (а, б) - из УНТ-модифицированного УПС (в)

При выбранных параметрах печати нанокompозит УНТ/УПС демонстрирует высокие характеристики размеростабильности и монолитности заполнения детали, отсутствуют расслоения, что свидетельствует о высокой адгезии нанокompозита к материалу подложки. FDM технология позволяет получать пористые темплейты разной конфигурации. Примеры темплейтов представлены на рисунке 5. На Рис. 5(в) представлен темплейт, напечатанный с использованием УНТ-модифицированного УПС.

Главной задачей другого гранта РФФИ №18-29-03253 является адаптация технологии FDM-печати для получения изделий из полиолефинов, которые имеют большие значения усадки (от 1.5 до 5.0 %), что не позволяет использовать их. В результате высокой термической усадки и внутренних напряжений, а также вследствие низкой адгезии термопласта к основанию стола 3D принтера, во время печати происходит деформация изделия и

отслаивание детали. Данный проект направлен на решение этих проблем путем создания нанокompозитов на основе полиолефинов и модифицированного наноразмерного волокна Al_2O_3 «Nafen».

Одной из основных задач, поставленных на данном этапе исследования, было выяснение причин коробления деталей, изготовленных способом FDM печати

На рисунке 6 приведен внешний вид деталей, которые были получены способами FDM печати (1) и способом литья под давлением (2).



Рисунок 6 - Внешний вид прямоугольных образцов полиэтилена, полученных способами FDM печати (1) и литья под давлением (2)

Исследования, выполненные с использованием методов рентгеноструктурного анализа и термомеханики, показали, что структуры образцов полиэтилена, полученных способами FDM-печати и литьем под давлением (выбранный режим литья обеспечивал получение образцов с минимальной усадкой) оказалась практически идентичными.

Так как структуры образцов одинаковы, одной из причин, которые могут приводить к прогибу (короблению) деталей являются разнонаправленные термические и усадочные напряжения, которые возникают при остывании растягиваемых филаментов и существенно

изменяют физико-механические характеристики в зависимости от направления движения сопла при печати.

Известно, что термические и усадочные напряжения могут быть уменьшены при использовании наполненных матриц. Однако в этом случае наполнитель должен быть равномерно распределен по объему полимерной матрицы, что может быть достигнуто путем ковалентного присоединения функциональных групп, обеспечивающих сильное взаимодействие волокна с полимерной матрицей. Функционализацию волокон проводили в два этапа. На первом этапе модифицирование проводили последовательным гидролизом силанов и конденсацией с нановолокнами Al_2O_3 «Nafen», содержащими поверхностные ОН-группы. В качестве силанов были выбраны: триметоксивинилсилан (VS), триметоксиоктенилсилан (OenS), триэтоксиоктилсилан (OS). На втором этапе проводили сополимеризацию этилена с пропиленом на каталитической системе $rac-Et(2-MeInd)_2ZrMe_2$ /изобутилалюмоксан в присутствии дозированных количеств силанированного «Nafen».

По данным исследования срезов пленок нанокомпозитов с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии рисунке 7 максимальный упрочняющий эффект достигается при высокой степени индивидуализации волокон.

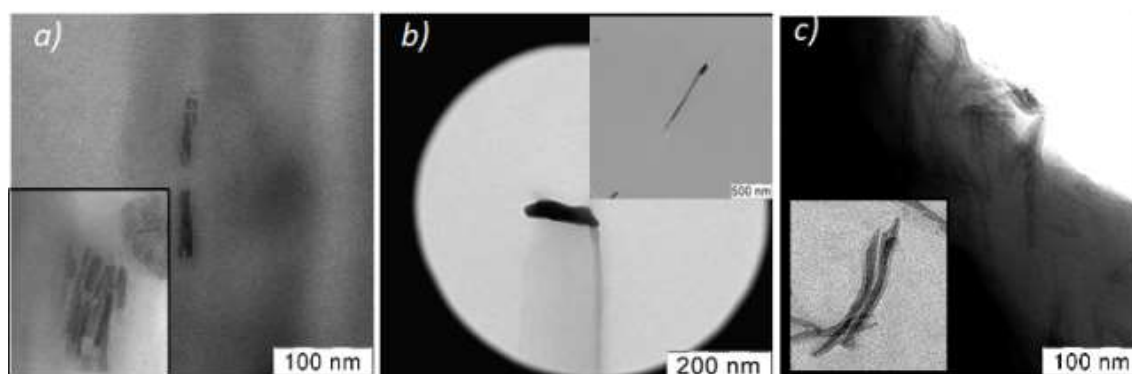


Рисунок 7 - ПЭМ исследование пленок нанокомпозита. (a) VS (W_b 3. %), (b) OenS (W_b 2.5 %), (c) OS (W_b 0.63.%)

На основании приведенных исследований можно сделать вывод о том, что предложенный способ позволяет приготовить линейку модифицирующих добавок со свойствами, которые могут регулироваться в широких пределах.

Еще одним из перспективных направлений научно-исследовательской работы в области адаптации материалов для получения из них изделий методом FDM-печати являлось изучение возможности 3D-печати из полуфабрикатов филаментов (экструдатов), на основе полиэфирэфиркетонов. Образцы полимерных филаментов для 3D-печати в данной работе получали экструзией на двухшнековом экструдере. Для исследований был выбран ПЭЭК фирмы Victrex марок 90, 150 и 380G.

В ходе работы было установлено, что одним из определяющих факторов для получения качественного экструдата для использования в FDM технологии является влажность исходного материала. Для полиэфирэфиркетонов влажность гранулята составляет около 0,3-0,4 масс. %.

Высокая температура переработки полимера (до 450 °С) приводит к интенсивному испарению содержащейся в нем влаги с образованием дефектов в виде пузырьков и раковин, что требует предварительной продолжительной сушки. Жесткие требования предъявляются, прежде всего, к соблюдению допусков на диаметр филамента, а также к качеству его поверхности – наличию пор, раковин и посторонних включений.

В результате проведенных исследований было установлено, что получаемые филаменты не отвечают требованиям, предъявляемым к полуфабрикатам для FDM-печати (диаметр филамента - $1,75 \pm 0,1$ мм).

Вероятным решением данной проблемы может стать использование калибраторов специальной конструкции с охлаждением стренги полимера в контакте с металлической термостатируемой оснасткой. Результаты измерения диаметров филаментов полиэфирэфиркетонов приведены в табл. 1.

Таблица 1 - Разнотолщинность филаментов на основе различных марок ПЭЭК фирмы Victrex (Англия)

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

Из приведенных данных видно, что филамент, полученный из РЕЕК марки Victrex 150G, не удовлетворяет требованиям по диаметру, а филамент ПЭЭК на основе марки Victrex 380G – по точности соблюдения размеров. Различия в качестве полученных материалов объясняются, по-видимому, различиями в вязко-упругом течении расплавов различных марок полиэфиркетонов, что приводит к более интенсивным релаксационным изменениям стренг марок с большей упругой составляющей течения. При исследовании температурно-вязкостных характеристик было установлено, что марки ПЭЭК с большей молекулярной массой имеют существенно большую вязкость расплава, что требует коррекции температур переработки в сторону их увеличения. Согласно полученным данным, показатель текучести расплавов марок Victrex 90G, 150G и 380G при 400 °С составляет 120, 56 и 31 г/10 мин, а марок ZyПЭЭК 550PF и 330PF 7 и 45 г/10 мин соответственно.

Таким образом, для переработки композиций полиэфиркетона методом FDM филамент на основе ПЭЭК должен отвечать следующим требованиям: диаметр филамента $1,75 \pm 0,1$ мм; температура плавления 350 ± 15 °С.

Другим важным направлением является создание двуматричных полимерных композиционных материалов, армированных углеродным волокном. В рамках данного направления решалось две задачи:

- подбор связующего для углеродного волокна;

- подбор термопластичного связующего для изготовления полимерной стренги.

Особенность двуматричной печати ПКМ заключается в необходимости одновременного совмещения в головке 3D-принтера 2-х стренг: термопластичной и углеродной, с образованием на выходе двуматричной композиционной нити, которой и производится печать.

Для изготовления композитной стренги было использовано терморезистивное связующее ВСЭ-33. Схема пропитки приведена на рисунке 8.



Рисунок 8 - Схема изготовления углеродного филамента

В качестве термопластичной матрицы был использован филамент на основе полиамида 12. На рисунке 9 приведена схема изготовления двуматричного ПКМ.

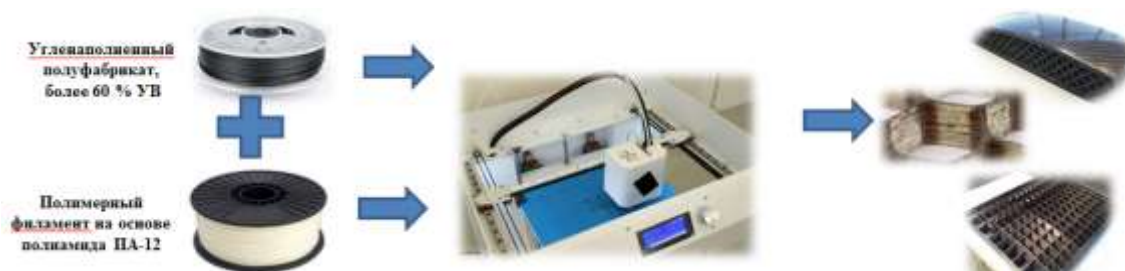


Рисунок 9 - Схема изготовления двуматричных ПКМ методом 3D-печати

СЕЛЕКТИВНОЕ ЛАЗЕРНОЕ СПЕКАНИЕ (SLS)



Рисунок 10 – Материалы, перерабатываемые по технологии селективного лазерного спекания

Другим, не менее перспективным подходом к прототипированию является применение селективного лазерного спекания (SLS).

Таблица 2 – Популярные европейские марки материалов, используемые для SLS

п/п	Марка	Тип материала
1	PA 2200	ПА-12 белый
2	PA 2201	ПА-12 без добавок
3	PA 2202	ПА-12 черный
4	PA 2210 FR	ПА-12 с антипереном
5	PA 3200 GF	ПА-12 стеклонаполненный
6	Alumide	ПА-12 наполненный алюминием
7	CarbonMide	ПА-12 угленаполненный
8	ПЭЭК HP3	Полиэфирэфиркетон
9	TPU 1301	Термоэластопласт
10	PP 1101	Полипропилен

Анализ рынка материалов, используемых для SLS-технологий, показал, что существует четко выраженная тенденция к использованию полиамида ПА-12 (90%), и лишь 10 % занимают другие материалы, такие как ПА-11, ПЭЭК, ТЭП, АБС и др. (рисунок 10) Ассортимент зарубежных материалов, активно используемых в аддитивной промышленности, представлен в таблице 2.

В рамках выполнения работы проведено опробование исходных компонентов для термопластичной порошковой композиции с целью её переработки в изделия методом SLS.

По результатам проведённых исследований состав ППК марки ВТП-9 установлена возможность применения в качестве исходных компонентов как отечественного полиамида 12 марки ПА12Л, так и полиамида 12 марки Rilsamid AMNO TLD (Франция).

В результате достигнуты следующие характеристики: размеры частиц порошка находятся в диапазоне в от 15 до 105 мкм для ВТП-9 на основе Rilsamid AMNO TLD (Франция) и от 14,8 до 107 мкм для ВТП-9 на основе ПА12Л (Россия). Количество частиц в диапазоне от 20 до 100 мкм составляет 95,4 % для ВТП-9 на основе Rilsamid AMNO TLD и 90,1 % для ВТП-9 на основе ПА12Л.

На рисунке 11 приведены микрофотографии порошков ПА-12 и РА2200. Можно видеть, что структуры частиц двух порошковых композиций близки по форме.

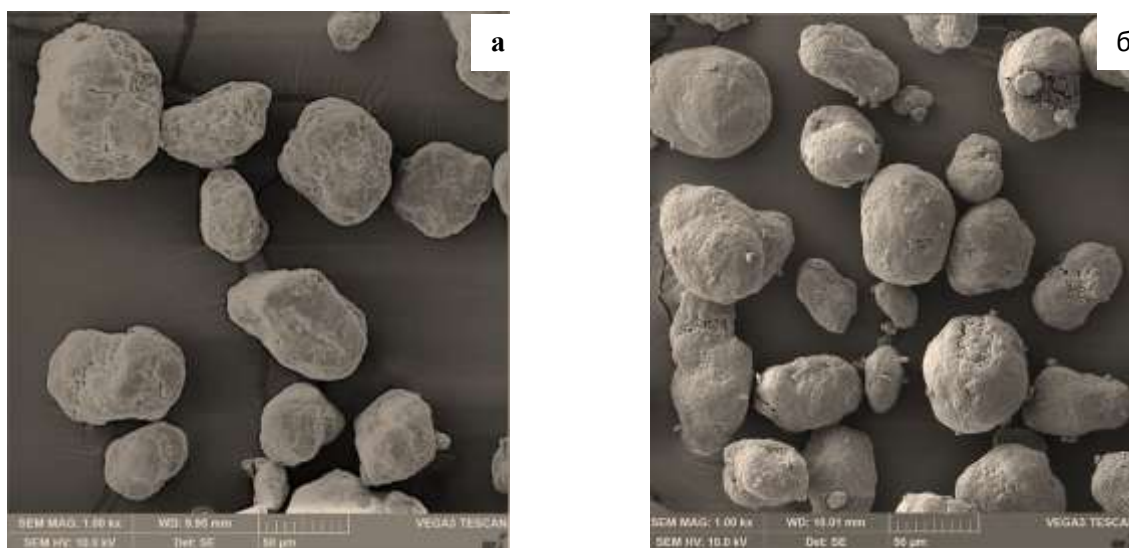


Рисунок 11 – Микроструктуры частиц порошка опытной партии термопластичной порошковой композиции марки ВТП-9 (а) и РА2200 (б)

Определены характеристики порошковых композиций марки ВТП-9 на основе полиамидов Rilsamid AMNO TLD и ПА12Л (температура плавления, насыпная плотность, остаточное содержание растворителя (таблица 2)) и

образцов, полученных из этих композиций методом СЛС (прочность при растяжении, прочность при изгибе, ударная вязкость по Шарпи без надреза (таблица 3)).

Таблица 2 – Свойства термопластичной порошковой полимерной композиции марки ВТП-9 в сравнении с импортным аналогом PA2200 фирмы EOS (Германия)

Показатели свойств	ВТП-9 (на основе ПА12Л, Россия)	ВТП-9 (на основе Rilsamid AMNO TLD, Франция)	PA2200 (EOS GmbH, Германия)
Температура плавления, °С	178	182	184
Температура кристаллизации, °С	153	157	153
Фракционный состав частиц порошка, мкм	20 - 100 90,1%	20 - 100 95,4%	20 – 90 100%
Насыпная плотность, г/см ³	0,41	0,4	0,43
Остаточное содержание растворителя, %	0,14	0,12	-

Установлено, что свойства порошковой полимерной композиции марки ВТП-9 (таблица 2) и прочность при растяжении и ударной вязкости образцов, изготовленных методом СЛС, находятся на уровне импортного аналога PA2200 компании EOS GmbH (таблица 3).

Таблица 3 – Свойства образцов термопластичной порошковой полимерной композиции марки ВТП-9 в сравнении с импортным аналогом PA2200 фирмы EOS (Германия)

Показатели свойств	ВТП-9 (ПА- 12Л, Россия)	ВТП-9 (Rilsamid AMNO TLD, Франция)	PA2200 (EOS GmbH, Германия)
Прочность при растяжении, МПа,	<u>44,5</u> 43,6÷45,5	<u>47</u> 44,3÷48,4	45±3
Относительное удлинение при разрыве, %	<u>12</u> 10,6÷12,5	<u>9,8</u> 9,3÷10,4	20±5
Прочность при изгибе, МПа	<u>39</u> 38,3÷39,6	<u>43,5</u> 42,1÷44,8	58
Модуль упругости при растяжении, ГПа	<u>1,45</u> 1,4÷1,5	<u>1,6</u> 1,5÷1,8	1,7
Ударная вязкость по Шарпи без надреза, кДж/м ²	<u>56</u> 52÷63	<u>23</u> 17÷26	53±3,8

Отработаны технологические режимы переработки методом SLS (выбор температуры камеры, скорости сканирования) полимерных порошковых композиций в образцы на установке SLS «Formiga P110».

Методом SLS из термопластичной порошковой полимерной композиции марки ВТП-9 на основе ПА12-Л изготовлены детали и элемент модельной оснастки (рисунок 12).



Рисунок 12 – Заготовки деталей, изготовленные методом SLS:

а – центробежный компрессор, б – сопловой аппарат, в - вентилятор

Разработанная отечественная термопластичная порошковая полимерная композиция марки ВТП-9 предназначена для переработки методом селективного лазерного спекания взамен импортного материала PA2200 фирмы EOS (Германия) для получения деталей беспилотных летательных аппаратов, прототипов сложнопрофильных элементов конструкций, в том числе содержащих неразъемные соединения.

Применение отечественной термопластичной порошковой полимерной композиции марки ВТП-9 позволит снизить зависимость РФ от импортных материалов для аддитивного производства.

Второе направление в области селективного лазерного спекания является развитие направления терлостойких полимеров. В рамках этого направления проведены исследования порошков полиэфирэфиркетонов производства фирмы ZupEEK (Китай) марок 550PF и 330UPF и производства компании Victrex (Англия) марки 90P.

По результатам электронной микроскопии было установлено, что значения диаметров частиц, полученные методом просеивания порошков, имеют завышенные показатели. По всей видимости, это объясняется склонностью частиц полиэфирэфиркетона к агломерации в условиях интенсивного трения, что может создавать серьезные трудности для его переработки путем селективного лазерного спекания. Микроструктурные

исследования частиц опытной партии порошка полиэфирэфиркетона Victrex 90 P показали, что порошок агрегирован, размеры агрегатов составляют от 21,7 до 173 мкм, а средний размер частиц в агрегатах составляет 5,5 мкм. Частицы порошка имеют преимущественно эллиптическую форму, что также отрицательно сказывается на сыпучести и может потребовать дополнительной сферизации частиц по специальным методикам.

Ранее во ФГУП «ВИАМ» при исследовании ПЭЭК различных марок был определен ряд технологических проблем, не позволяющих получать на существующем оборудовании образцы со стабильными свойствами. Так, в ходе разравнивания новых слоев материала ножом установки на поверхности материала возникали дефекты в виде полос и задиров, что не давало возможность равномерно наносить новые слои образцов.

Описанные выше технологические проблемы наблюдаются для ряда различных порошков и не коррелируют напрямую с данными по размеру частиц. Тем не менее, одним из требований к SLS-композициям является минимальная полидисперсность частиц. Также существует минимальный размер частиц, ниже которого переработка порошков методом SLS не рекомендуется. Данный размер варьируется от 60 до 120 мкм в зависимости от типа материала и конкретных условий проведения процесса. Поскольку сыпучесть порошков существенно зависит от их насыпной плотности, были проведены исследования по влиянию отжига на характеристики порошков ПЭЭК. В результате отжига удалось существенно (до 14 %) повысить насыпную плотность полиэфирэфиркетонных порошков, при этом сыпучесть материала выросла примерно на 25 %, что связано с резким увеличением скорости кристаллизации при повышенных температурах, приводящему к росту плотности частиц за счет большей упорядоченности структуры кристаллических областей. Дальнейший рост времени выдержки или температуры отжига лимитируется появлением признаков деструкции полимера (изменение цвета), что должно приводить к ухудшению физико-

механических свойств изделия. Также сыпучесть порошков полимеров зависит от формы их частиц, шероховатости и наличия дефектов на поверхности. Выделение из основной фракции порошка удлинённых и дефективных частиц позволяет существенно повысить технологичность материала.

Заключение

Установлено, что выбранные технологические режимы печати нанокompозитов на основе УНТ и УПС обеспечивают высокие характеристики размеростабильности, степень заполнения, отсутствием расслоения и высокой адгезией деталей к материалу подложки. Таким образом, подтверждено, что FDM технология позволяет получать пористые темплейты разной конфигурации.

Электронномикроскопическое исследование излома УНТ-модифицированной нити показало, что разрушение происходит не по границе раздела «полимер-нанотрубка», а внутри «слабого» слоя полимера, локализованного между адсорбированным на УНТ полимером и объемом материала. Макростроение поверхности излома свидетельствует о близком к однородному распределении УНТ.

По результатам определения функциональных и физико-механических характеристик выявлено, что композиции с содержанием 5 масс. % углеродных нанотрубок (ТМ и ТМД) характеризуются оптимальным уровнем свойств термопластичных филаментов и напечатанных деталей.

Результаты исследования влияния строения темплейта на радиопоглощающие свойства показали, что оптимальной является мелкочаеистая структура.

При исследовании возможности адаптирования FDM-технологии для получения изделий из полиолефинов было показано, что структуры образцов из полиолефинов, полученных методами литья под давлением и FDM-печатью практически идентичны. Показана возможность проведения

функционализации волокон «Nafen» силанами с последующей полимеризацией олефинов на их поверхности. Установлено, что в случае индивидуализации отдельных волокон в матрице, физико-механические свойства нанокompозита существенно превышают свойства исходного полиолефина.

Результаты исследований в области FDM-печати из ПЭЭК показали, что одним из определяющих факторов для получения качественного экструдата для использования в FDM технологии является влажность исходного материала, а также FDM филамент на основе ПЭЭК должен отвечать следующим требованиям: диаметр филамента $1,75 \pm 0,1$ мм; температура плавления 350 ± 15 °С.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, гранты № 18-03-00371 и № 18-29-03253.

Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3-33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33
2. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники //Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. № 6. С. 520-530.
3. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. № 3. С. 2-14.
4. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России /Сб. науч.-информац. материалов. 3-е изд. – М.: ВИАМ. 2015. 720 с.

5. Huang S.H., Liu P., Mokasdar A., Hou L. Additive manufacturing and its societal impact: a literature review // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2013. 67. с. 1191–1203. DOI: 10.1007/s00170-012-4558-5
6. Bikas H., Stavropoulos P., Chryssolouris G. Additive manufacturing methods and modeling approaches: a critical review// *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2016. 83, с. 389–405. DOI: 10.1007/s00170-015-7576-2
7. Платонов М.М., Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Барботько С.Л. Оптимизация состава полимерной композиции с пониженной пожарной опасностью на основе поликарбоната для технологии 3D печати расплавленной полимерной нитью// *Известия вузов. Серия: Химия и химическая технология.* 2017. Т.60. № 1. С.87-94.
8. Г.Н. Петрова, С.А. Ларионов, А.Е. Сорокин, Ю.А. Сапего. Современные способы переработки термопластов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. №9 (57). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.05.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-11-7-7.
9. Каблов Е.Н. “Аддитивные технологии - доминанта национальной технологической инициативы” // *Интеллект и технологии.* 2015. №2(11). С.52-55;
10. Каблов Е.Н. “Настоящее и будущее аддитивных технологий” // *Металлы Евразии.* 2017. № 1. С. 2-6;
11. M. Schmid, R. Kleijnen, M. Vetterli, K. Wegener “Influence of the Origin of Polyamide 12 Powder on the Laser Sintering Process and Laser Sintered Parts” // *Appl. Sci.* 2017. 7. P. 462;
12. Hill N., Haghi M. Deposition direction-dependent failure criteria for fused deposition modeling polycarbonate // *Rapid Prototyping Journal.* 2014. 20/3. с. 221–227. DOI: 10.1108/RPJ-04-2013-0039
13. J-M. Thomassin, C. Jerome, T. Pardoen, C. Bailly, I. Huynen, C. Detrembleur ”Polymer/carbon based composites as electromagnetic interference (EMI) shielding materials” // *Mater. Sci. Eng. R.* 2013. 74. P. 211-232;

14. J.K.W. Sandler, J.E. Kirk, I.A. Kinloch, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle, “Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube epoxy composites” // *Polymer* 2003. 44(19). P.5893–5899;

15. A. Teber, K. Cil, T. Yilmaz, B. Eraslan, D. Uysal, G. Surucu, A.H. Baykal, R. Bansal “Manganese and Zinc Spinel Ferrites Blended with Multi-Walled Carbon Nanotubes as Microwave Absorbing Materials” // *Aerospace* 2017, 4, P. 2-19;

16. Z. Wang, L. Wu, J. Zhou, W. Cai, B. Shen, Z. Jiang “Magnetite Nanocrystals on Multiwalled Carbon Nanotubes as a Synergistic Microwave Absorber” // *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, P. 5446–5452;

17. X. Jia, J. Wang, X. Zhu, T. Wang, F. Yang, W. Dong, G. Wang, H Yang, F. Wei “Synthesis of lightweight and flexible composite aerogel of mesoporous iron oxide threaded by carbon nanotubes for microwave absorption” // *J. Alloys. Compd.* 2017. 697, p. 138-146;

18. Y. Du, W. Liu, R. Qiang, Y. Wang, X. Han, J. Ma, P. Xu “Shell Thickness-Dependent Microwave Absorption of Core–Shell Fe₃O₄@C Composites” // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. 6. P. 12997–13006;

19. A.S. Andreev, M.A. Kazakova, A.V. Ishchenko, A.G. Selyutin, O.B. Lapina, V.L. Kuznetsov, J-B. d'Espinose de Lacaillerie “Magnetic and dielectric properties of carbon nanotubes with embedded cobalt nanoparticles” // *Carbon.* 2017. 114. P. 39-49;

20. S.H. Park, P. Theilmann, K. Yang, A.M. Rao, P.R. Bandaru “The influence of coiled nanostructure on the enhancement of dielectric constants and electromagnetic shielding efficiency in polymer composites” // *Appl. Phys. Lett.* 2010. 96. P. 043115;

21. H-T. Chen, W.J. Padilla, J.M.O. Zide, A.C. Gossard, A.J. Taylor, R.D. Averitt “Active terahertz metamaterial devices” // *Nature* 2006. 444. P. 597-600;

22. J. Wang, H. Zhou, J. Zhuang, Q. Liu “Influence of spatial configurations on electromagnetic interference shielding of ordered mesoporous carbon/ordered mesoporous silica/silica composites” // Scientific Reports 2013. 3. P. 3252;

23. О.К. Красильникова, А.С. Погосян, Н.В. Серебрякова, Т.Ю. Гранкина, А.Н. Ходан “Получение углеродных наноматериалов с использованием пористого оксида алюминия как темплата” // Физикохимия поверхности и защита материалов 2008. 44. С. 389-394;

24. D. Banerjee, T. Nguyen, T-J. Chuang “Mechanical properties of single-walled carbon nanotube reinforced polymer composites with varied interphase’s modulus and thickness: a finite element analysis study” // Comput. Mater. Sci. 2016. 114. P. 209–218;

УДК 678

Получение ПКМ на основе легкоплавких фталонитрильных препрегов

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, высокотемпературные препреги

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 материалов по препреговой технологии.

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

- температура плавления/стеклования связующего максимально близкая к комнатной;
- время жизни препрега более 1 месяца при комнатной температуре;
- температура отверждения менее 200°C , чтобы обеспечить использование рядовых вспомогательных материалов.

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

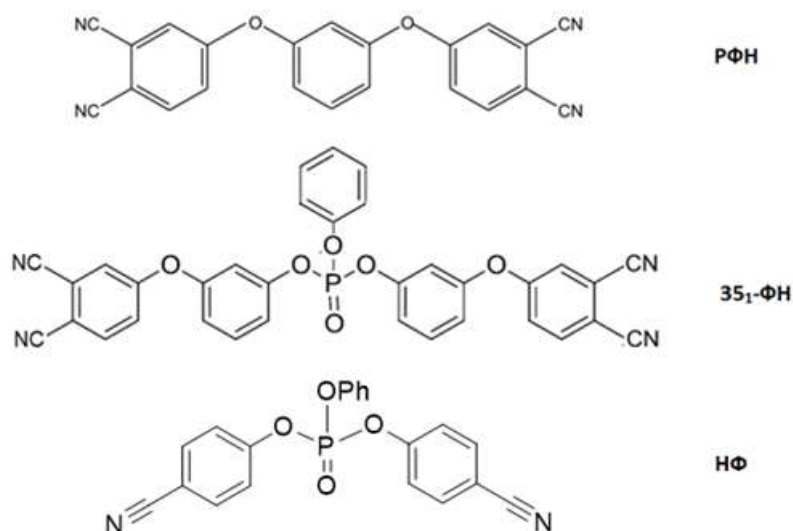


Рисунок 1 - Мономеры, выбранные для фталонитрильных связующих

За основной компонент смеси брали мономер РФН. Этот мономер достаточно распространен, но имеет температуру плавления 185°C. Фосфорсодержащий мономер 35₁-ФН имеет наиболее низкую температуру плавления 16°C, однако обладает и недостатком - хрупкость после отверждения из-за высокой степени сшивки полимерной сетки. Сомономер бис-бензонитрила НФ не является фталонитрилом, однако выступает в смеси в роли реактивного разбавителя, позволяя значительно снизить температуру плавления и вязкость связующего.

Таблица 1 - Термические свойства выбранных фталонитрильных мономеров

Мономер	T _{пл}	T _{5%^{Ar}} , °C	КО 900°C, %	T _{разл.}
РФН	185	523	75	441
35 ₁ -ФН	21	524	80	455
39b ₁ -ФН	12	537	79	420
П-ФН	117	512	75	428

В качестве базовых составов для препреговых связующих были выбраны составы ППФН-1 и ППФН-2, составы которых представлены в таблице 2. Связующие повторяют по составу инфузионные связующие ВИФН-6 и ВИФН-7, о которых докладывалось в предыдущей работе, но содержат гетерофазные наполнители. Кварцевая мука необходима для повышения трещиностойкости матрицы ПКМ без значительного снижения механических характеристик связующего. Аэросил добавляли для придания тиксотропии связующего при температурах пропитки. Кроме того, в дальнейшем в докладе будет приводиться сравнение свойств с этими инфузионными составами.

Таблица 2 - Составы фталонитрильных связующих, разработанных для препрегов

Компоненты связующего	Содержание компонентов, %	
	ППФН-1	ППФН-2
РФН	70	50
35 ₁ -ФН	10	20
НФ	20	30
м-АФБ	10	20
Кварцевая мука SibelCo	40	40
Аэросил R200 Evonik	11,2	8,5
Тст., °С	25	23

Листы препрега изготавливались методом прямого нанесения. С одной стороны тонкой плёнки связующего отделялся лист разделительной плёнки. На лист углеродной или стеклоткани помещалась плёнка связующего так, чтобы связующее находилось между второй разделительной плёнкой и армирующей тканью. Лист связующего через плёнку равномерно приглаживался к армирующей ткани. Процедура производилась при

комнатной температуре в 22-25°C. Плёнка связующего обладает достаточной липкостью и гибкостью при этой температуре. Разделительная плёнка удалялась со связующего. На оставшиеся незакрытые участки армирующей ткани вручную укладывались сравнимые по размерам куски тонкой плёнки связующего. Нанесение контролировалось заранее известной массой тонких слоёв связующего и составляло $38\pm 2\%$ от общей массы армирующего наполнителя.

Изготовленные листы препрега размерами $300\times 300 \pm 3$ мм укладывались внутрь силиконовой рамки с аналогичными линейными размерами и толщиной 5мм. Пластины ПКМ изготавливались из десяти слоёв углеродной ткани, из которых все слои, кроме одного, были с нанесённым связующим, а самый верхний слой — сухая ткань. Сверху листы препрега накрывались металлической пластиной с аналогичными препрегам линейными размерами и толщиной 2мм. Поверх конструкции выкладывался дренаж для облегчения откачки воздуха. Вокруг оснастки собирался вакуумный пакет, откачивался воздух до значений вакуума менее 1 мм.рт.ст. Формование композита проводили в термопрессе по следующей программе: нагрев до 140°C при давлении пресса 1 бар, затем повышение давления до 9 бар и нагрев до 180°C со скоростью 2°C/мин, затем повышение давления до 22 бар и выдержка при 180°C в течение 8 часов. При необходимости проводили постотверждение в печи согласно режиму: 180°C - 30 минут, нагрев до 330°C со скоростью 10°C/час, выдержка при 330°C в течение 8 часов. Качество полученного образца проверялось при помощи УЗК. По периметру образца не наблюдается, либо наблюдается в незначительных количествах отвержденное связующее. Массовая доля матрицы в ПКМ составляет $38\pm 2\%$.

Термическая и термоокислительная стабильность (Таблица 3) полученных ПКМ находится на высоком уровне. Термическая стабильность находится на одинаковом уровне для образцов, полученных как инфузионным методом, так и по препреговой технологии. Все образцы

продемонстрировали 5% потерю массы при температурах выше 520°C на воздухе и выше 630°C в инертной атмосфере. Кроме того стоит отметить высокий коксовый остаток при температуре 900°C.

Таблица 3 - Термостойкость полученных в ходе работы образцов ПКМ

Связующее	T _{ст} , °C	T ^{Ar} _{5%} , °C	T ^{Ar} _{10%} , °C	T ^{Воздух} _{5%} , °C	T ^{Воздух} _{10%} , °C	КО 900°C, %
ВИФН-6	419	641	>900	531	580	92,4
ВИФН-7	422	647	>900	535	585	92,1
ППФН-1	420	637	>900	526	567	92,6
ППФН-1	421	649	>900	532	580	92,3

В ходе работ были также определены механические характеристики полученных по препреговой технологии образцов ПКМ и проведено сравнение с их инфузионными аналогами. Прочностные характеристики были измерены при комнатной и повышенной (T=300°C) температурах. Сводные показатели полученных механических характеристик представлены в таблице 4.

Механические характеристики полученных образцов ПКМ находятся на достаточно высоком уровне для высокотемпературных композитов. Важно отметить, что при измерении прочностных характеристик при 300 °C наблюдается незначительное изменение исследуемых параметров, что означает возможность эксплуатации разработанных материалов при высоких температурах. При этом ПКМ, полученный из препрега, демонстрирует более высокие показатели предела прочности при сжатии в отличие от инфузионного образца, но более низкие при растяжении.

Для всех образцов при разрушении наблюдалось расслаивание образца. Прочность на растяжение оказалась больше для образцов, полученных по инфузионной технологии. Так значения прочности для образцов ППФН-1 и ППФН-2 составили 599±28 и 671±31 МПа соответственно. При этом

прочность при растяжении также увеличивается при температуре 300 °С 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 °С – при сжатии размягчение матрицы ведет к снижению прочности.

Таблица 5 - Сводные данные механических характеристик полученных образцов ПКМ

№№ п.п.	Наименование характеристики	Образец ПКМ			
		ППФН-1	ППФН-2	ВИФН-6	ВИФН-7
1	Предел прочности при растяжении при 25°С в направлении [0], σ_{11}^+ , МПа	599	671	685	695
2	Предел прочности при растяжении при 300°С в направлении [0], σ_{11}^+ , МПа	631	698	701	715
3	Предел прочности при сжатии при 25°С в направлении [0], σ_{11}^- , МПа	558	663	538	540
4	Предел прочности при сжатии при 300°С в направлении [0], σ_{11}^- , МПа	507	591	498	501
5	Предел прочности при межслоевом сдвиге при 25°С, τ_{13} , МПа	37	47	36	42
6	Предел прочности при межслоевом сдвиге при 300°С, τ_{13} , МПа	36	38	33	34
7	Предел прочности при сдвиге в плоскости при 25°С, τ_{12} , МПа	76	80	75	80
8	Предел прочности при сдвиге в плоскости при 300°С, τ_{12} , МПа	70	73	71	74

При использовании препрегов удается увеличить показатели прочности при сжатии ПКМ, из-за особенностей применяемой технологии. Так показатели прочности при сжатии для образцов ППФН-1 и ППФН-2 оказались равны 558 ± 40 и 663 ± 49 МПа. Падение прочности при испытаниях при повышенной температуре составило около 10%.

Поскольку прочностные показатели при сдвиге определяются суперпозицией свойств на растяжение и сжатие, то для образцов ПКМ, полученных по препреговой технологии, эти показатели остались на уровне инфузионных. Наибольшие значения прочности при межслоевом сдвиге и сдвиге в плоскости листа получены также для образцов ППФН-2. При испытаниях при повышенной температуре происходит падение сдвиговой прочности, 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 °С не превышает 10,0%.

Выводы

1. На основании предыдущих исследований реологических свойств связующих удалось получить составы связующих с температурой стеклования ниже 25°С, что позволило получить технологичные препреги на тканевой основе. Препреги были переработаны в ПКМ методом вакуумного прессования.

2. Впервые было показана возможность получения препрегов на основе фталонитрильного связующего, обладающих необходимой гибкостью и пластичностью.

3. Показано, что полученные образцы препрега и ПКМ на их основе демонстрируют свойства на одном уровне с инфузионными ПКМ. Наибольшие значения механических характеристик были получены для образцов ППФН-2: прочность при сжатии – 663 ± 49 МПа, прочность при межслоевом сдвиге 47 ± 4 МПа, прочность при сдвиге в плоскости листа –

80±4 МПа. Образцы ПКМ сохраняют более 75% своих характеристик при испытаниях при 300°С.

УДК 620.17/678.067.5

Расчетно-экспериментальная оценка напряженно-деформированного состояния трехслойной панели с резонаторами конической формы из полимерных композиционных материалов

Шипунов Г.С.¹, к.т.н.; Головин Д.В.¹; Шестакова К.Н.¹

gsshipunov@gmail.com; shestakovakseniy@yandex.ru; danilagolovin@gmail.com;

¹ *Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия*

***Аннотация:** В работе представлены экспериментальные и численные исследования трехслойной панели с новым наполнителем, который представляет собой резонатор конической формы, изготовленный из стеклопластика. Определены особенности механического поведения панелей с новым наполнителем при различном квазистатическом нагружении.*

Ключевые слова:

заполнитель, стеклопластик, напряженно-деформированное состояние, квазистатическое нагружение, численное моделирование, метод конечных элементов

Введение

Многослойные звукопоглощающие конструкции (ЗПК) в классическом представлении имеют сотовый, трубчатый или складчатый наполнитель и пару адгезионно связанных с ним силовых обшивок. Описанная многослойная конструкция получила широкое применение в авиационной и аэрокосмической промышленности, в частности, корпусные элементы звукопоглощающего контура современной авиационной двигательной установки изготовлены из ЗПК.

В настоящее время предельно допустимые уровни шума от самолетов на местности регламентирует Международная организация гражданской авиации ИКАО (International Civil Aviation Organization). В связи с ужесточением международных стандартов, введенных с декабря 2016 г. в 4 главе ИКАО, для перспективных отечественных авиационных двигателей требуется значительное повышение эффективности ЗПК.

Для повышения эффективности шумогашения ЗПК необходимо конструктивное изменение панели – в одном случае изменяя степень перфорации силовой оболочки ЗПК или, в другом случае, варьируя количество рядов наполнителя, и их высоты в многослойной конструкции [1]. Кроме того, существует возможность варьирования геометрической формы ячейки периодической структуры наполнителя. Проведенные ранее исследования [2] показали, что конструкции с наполнителем переменных размеров по высоте блока периодической структуры, например, пирамидальной, обладают лучшими акустическими характеристиками шумогашения по сравнению с классическим сотовым наполнителем.

Проведенные в НОЦ АКТ ПНИПУ акустические исследования панелей с новым наполнителем в виде резонаторов конической формы на интерферометре показали хорошие результаты – коническая форма резонатора обладает лучшими характеристиками шумогашения в областях

высоких частот до 3000 Гц по сравнению с классическим сотовым наполнителем (Рисунок 1).

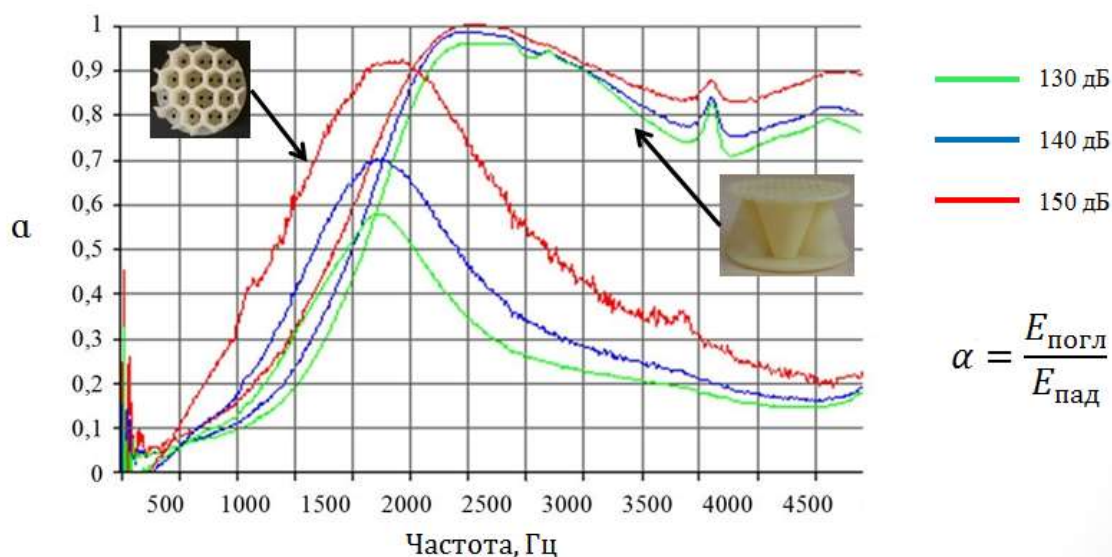


Рисунок 1 - Зависимость коэффициента звукопоглощения от частоты подаваемого звука у образцов с наполнителем в виде резонаторов конической формы и образцов с сотовым наполнителем

Следует отметить, что корпусные детали с ЗПК зачастую испытывают силовые эксплуатационные нагрузки, которые могут быть как статическими, так и динамическими [3]. В связи с этим для проектирования таких многослойных конструкций необходимо учитывать механические свойства и наполнителя, и силовых обшивок, изготовленных из полимерных композиционных материалов. Таким образом, при создании многослойных панелей с новым наполнителем в виде резонаторов конической формы с высокими акустическими характеристиками шумогашения необходимо своевременно проводить оценку физико-механических характеристик и способности работы при эксплуатационных нагрузках в составе ЗПК.

С учетом выше сказанного, целью исследования является разработка математической модели деформирования трехслойной панели с резонаторами конической формы при различном квазистатическом нагружении. Стоит отметить, что математическая модель верифицировалась

по результатам механических испытаний изготовленных трехслойных панелей.

Проведение эксперимента

Корпусные элементы звукопоглощающих конструкций в процессе эксплуатации испытывают высокие напряжения сжатия, изгиба, а также эксплуатируются в условиях постоянных вибраций. В следствии этого в качестве механических испытаний трехслойных панелей выбраны сжатие, перпендикулярное плоскости обшивок или поперечное сжатие и трехточечный изгиб.

Среди отечественных и зарубежных стандартов в области проведения механических испытаний материалов выделен широкий класс испытаний многослойных конструкции с сотовым наполнителем, в числе которых стандартизированы испытания на трехточечный изгиб и поперечное сжатие. На основе перечисленных стандартов были разработаны собственные программы и методики проведения механических испытаний трехслойных панелей с резонаторами конической формы. Внешний вид изготовленных образцов трехслойных панелей изображен на рисунке 2. Материал обшивок соответствует стеклотекстолиту марки СТЭФ-1, наполнитель изготовлен из стеклопластика на основе равнопрочного препрега ВПС-48. Толщина стенки наполнителя равняется 0,5 мм, что соответствует двум слоям препрега со схемой армирования [+45/-45]. Габаритные размеры образцов, представленные к испытаниям на трехточечный изгиб и поперечное сжатие, соответствуют 225x32x18 мм и 60x60x18 мм, длина пролета между опорами при испытаниях на трехточечный изгиб составляет 180 мм.

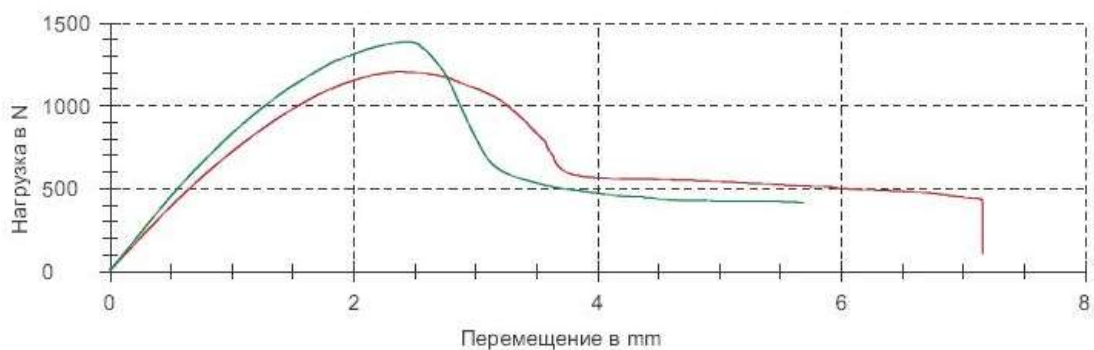
Экспериментальные исследования проводились на универсальной испытательной машине Zwick Pro Line Z100, входящей в состав уникальной научной установки (УНУ) «Уникальный научно-технологический комплекс автоматизированной выкладки» ПНИПУ, с помощью стандартной оснастки на трехточечный изгиб и нажимных плит для осуществления поперечного

сжатия образцов. При проведении испытаний на трехточечный изгиб радиус закругления опор и давящего на образец пуансона равен 3 мм.

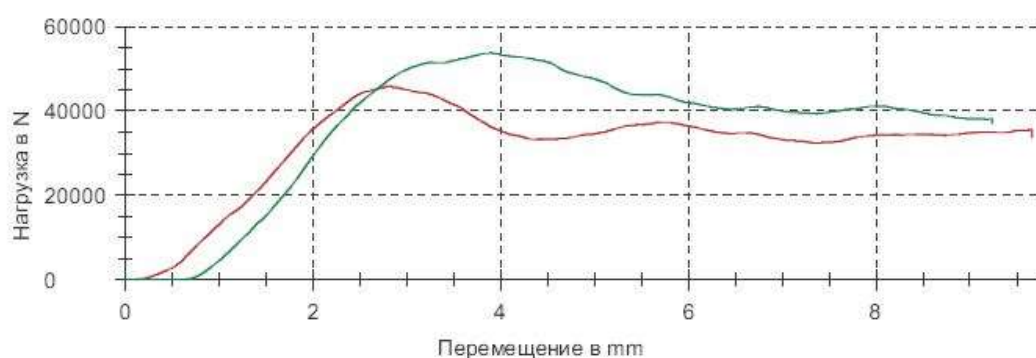


Рисунок 2 - Резонаторы конической формы для трехслойной панели (а) и готовый образец трехслойной панели для испытаний на изгиб (б)

Скорость перемещения подвижной траверсы в испытательной машине в обоих случаях квазистатического нагружения было постоянным и равным 1 мм/мин. Порогом завершения механических испытаний являлось падение прикладываемой к образцу нагрузки в 50% от максимального значения нагрузки. В ходе механических испытаний получены графики зависимостей прикладываемой к образцу изгибающей или сжимающей нагрузки от перемещения подвижной траверсы (рисунок 3).



(а)



(б)

Рисунок 3 - Диаграмма деформирования в осях «прикладываемое усилие – перемещение» панелей с резонаторами конической формы на трехточечный изгиб (а) и поперечное сжатие (б)

Панели с резонаторами конической формы при испытании на трехточечный изгиб показали хорошую способность воспринимать нагрузку до 1.4 кН не разрушаясь. Панели входят в зону критического состояния (высшая точка на диаграмме деформирования) постепенно и достигают величины критической разрушающей нагрузки при прогибе равном около 2.7-2.8 мм. Для образцов решающим прогибом, при котором происходит разрушение по типу отслоения обшивки, является величина в 6-7 мм. Разрушенный образец сэндвич-панели с резонаторами конической формы после испытаний на поперечное сжатие представлен на рисунке 4.

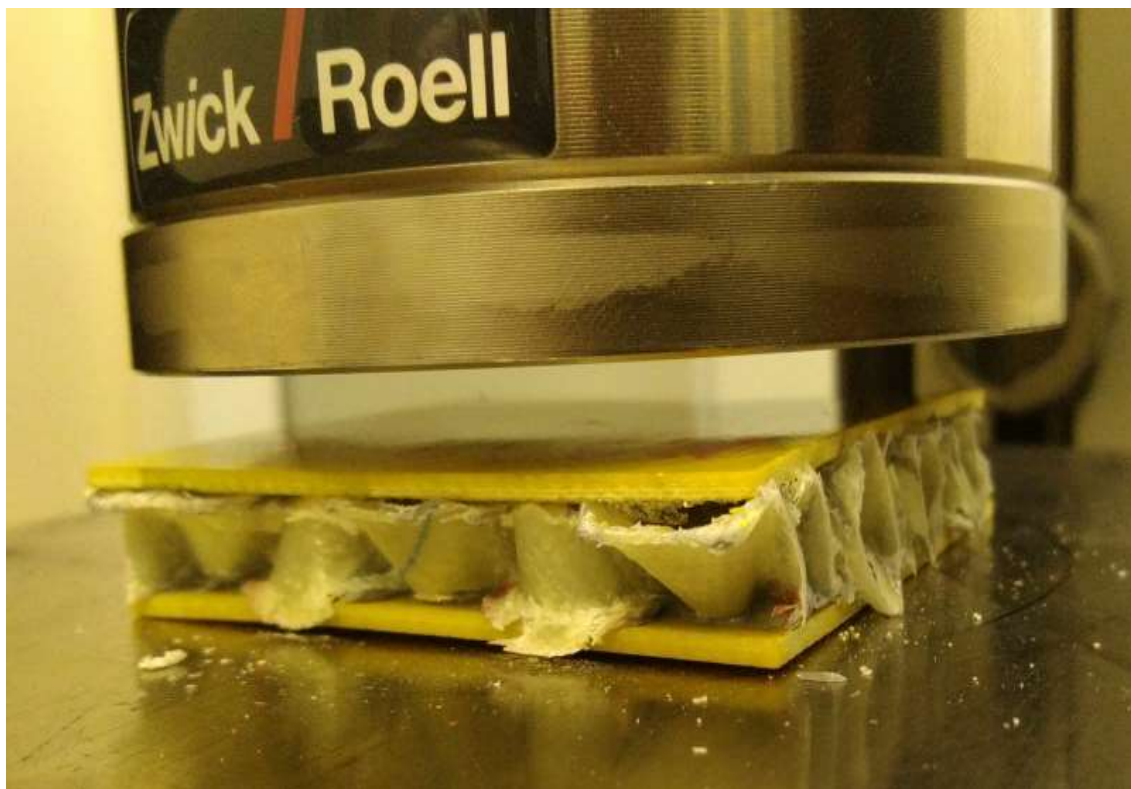


Рисунок 4 - Разрушенный образец сэндвич-панели с резонаторами конической формы после испытаний на поперечное сжатие

Интересным фактом является характер разрушения ячеистых резонаторов конической формы под действием равномерно сжимающей распределенной по всей площади образца многослойной сэндвич-панели нагрузки. Наблюдение за деформированием образца с резонаторами конической формы показало следующую картину: за счет конструктивного исполнения стенки резонаторов конической формы при поперечной сжимающей нагрузке раскрываются и достаточно продолжительное время работают на изгиб (Рисунок 4). В таком состоянии образец достиг прогиба в 9 мм. Толщина разрушенного образца уменьшилась вдвое.

Разработка математической модели

Оценка механического поведения трехслойных панелей с резонаторами конической формы проводилась только в упругой зоне, в следствии этого математическая задача формулируется в упругой постановке. В качестве исходных данных для проведения расчета используются упругие

механические характеристики стеклопластика СТЭФ-1 и стеклопластика на основе препрега ВПС-48, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 – Механические характеристики композиционных материалов

Материал	E_x , ГПа	E_y , ГПа	E_z , ГПа	μ_{xy}	μ_{xz}	μ_{yz}	G_{xy} , ГПа	G_{xz} , ГПа	G_{yz} , ГПа
Стеклопластик на основе препрега ВПС-48	25	25	9	0,14	0,4	0,4	3.5	2.7	2.7
Стеклопластик СТЭФ	27	27	8	0,14	0,4	0,4	5	4	4

где E_x – модуль Юнга вдоль оси Ox слоя, E_y – модуль Юнга вдоль оси Oy слоя, E_z – модуль Юнга вдоль оси Oz слоя, μ_{xy} – коэффициент Пуассона в плоскости Oxy слоя, μ_{xz} – коэффициент Пуассона в плоскости Oxz слоя, μ_{yz} – коэффициент Пуассона в плоскости Oyz слоя, G_{xy} – модуль сдвига в плоскости Oxy слоя, G_{xz} – модуль сдвига в плоскости Oxz слоя, G_{yz} – модуль сдвига в плоскости Oyz слоя.

Задача решалась в конечно-элементном программном комплексе ANSYS Workbench 14.5 с модулями Static Structural, вычисления в котором проводятся по методу конечных элементов в перемещениях:

$$[K] \cdot \{u\} = \{F\};$$

$$\{u\} = \{u_x, u_y, u_z\};$$

где $[K]$ – глобальная матрица жесткости, $\{u\}$ – вектор перемещений, $\{F\}$ – вектор внешней узловой нагрузки.

Геометрическая модель трехслойной панели с резонаторами конической формы (рисунок 5) разработана в соответствии с технологией изготовления. Принципиальная технология изготовления образцов состоит из нескольких этапов: изготовление формообразующих лент, соединение лент в ряды, формирование периодической структуры заполнителя путем последовательного набора рядов, составление образца. В геометрической модели формообразующие ленты являлись оболочечными телами, которые позволили подготовить расчётную область и смоделировать слоистые пакеты из композиционных материалов в модуле ANSYS Composite PrePost с учётом

примененных схем армирования для обшивок и заполнителя. Для формообразующих лент задавалась ранее упомянутая схема армирования $[+45/-45]$ с двумя слоями. При этом толщина монослоя была принята равной 0,24 мм, что соответствует паспортному значению для стеклопластика на основе препрега ВПС-48. Для тел, представляющих обшивки, использовалась схема армирования $[0]$ с шестью слоями, толщина монослоя стеклопластика СТЭФ-1 была принята равной 0,25 мм.

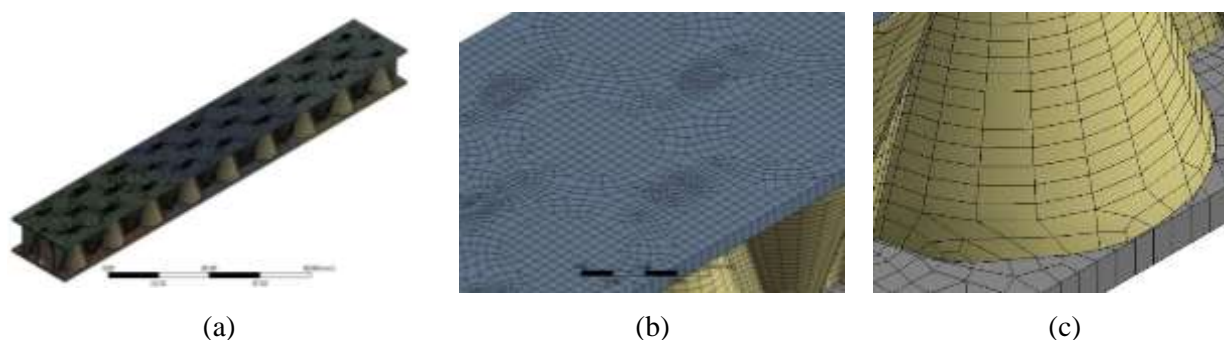


Рисунок 5 - Конечно-элементная модель с гексагональными Solid элементами: (а) – общий вид, (б) – увеличенный вид сетки для обшивок, (в) – увеличенный вид сетки формообразующих лент заполнителя.

Стоит отметить, что моделирование композитов в модуле ANSYS Composite PrePost базируется на допущениях классической теории слоистых оболочек, и использует следующие допущения: слои идеально связаны между собой, механические характеристики постоянны по толщине слоя материала, материал имеет линейную зависимость между напряжениями и деформациями, и др.

Расчет напряженно-деформированного состояния панели с резонаторами конической формы

В результате численных экспериментов получены поля перемещений, деформаций и напряжений в расчётных областях панели с резонаторами конической формы в зоне упругости.

На рисунке 6 представлены распределения нормальных напряжений в моделях образцов.

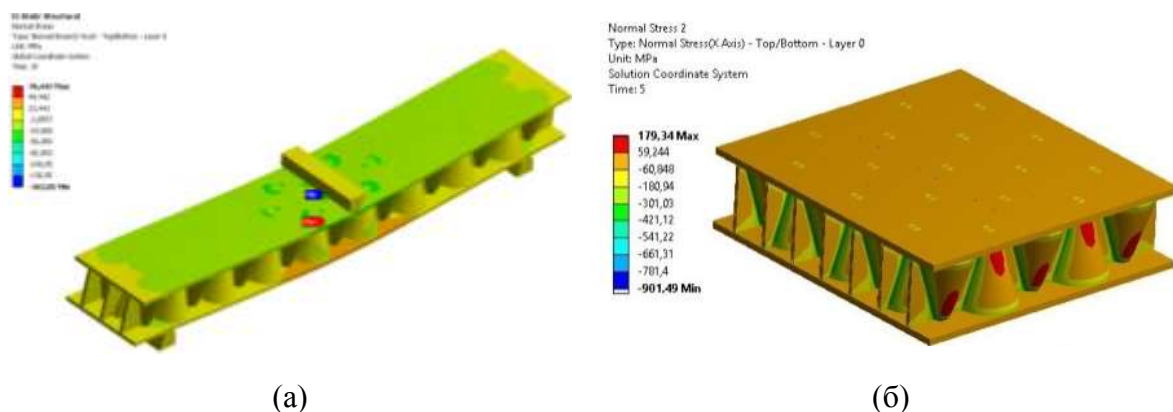


Рисунок 6 - Распределение нормальных напряжений в расчетных моделях при трехточечном изгибе (а) и поперечном сжатии (б)

Разработанная расчетная модель позволяет провести детальную оценку напряженно-деформированного состояния заполнителя, как составляющую часть панели, что и представляет основной интерес проводимых исследований, а также определить местоположение концентраторов напряжений. Таким образом, можно сделать вывод, что основные концентраторы напряжений находятся в области перегибов формообразующих лент (Рисунок 7).

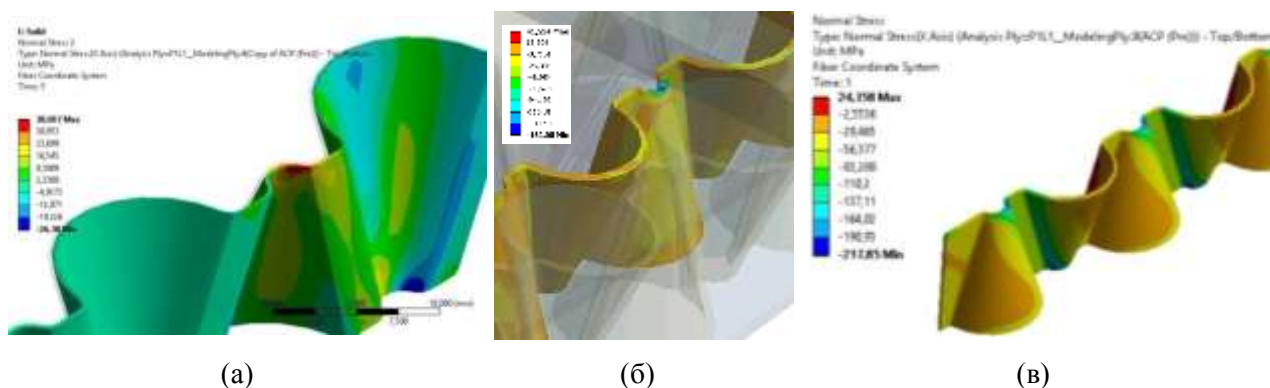


Рисунок 7 - Расположение концентраторов напряжений в области перегиба формообразующих лент заполнителя при трёхточечном изгибе (а, б) и при поперечном сжатии (в)

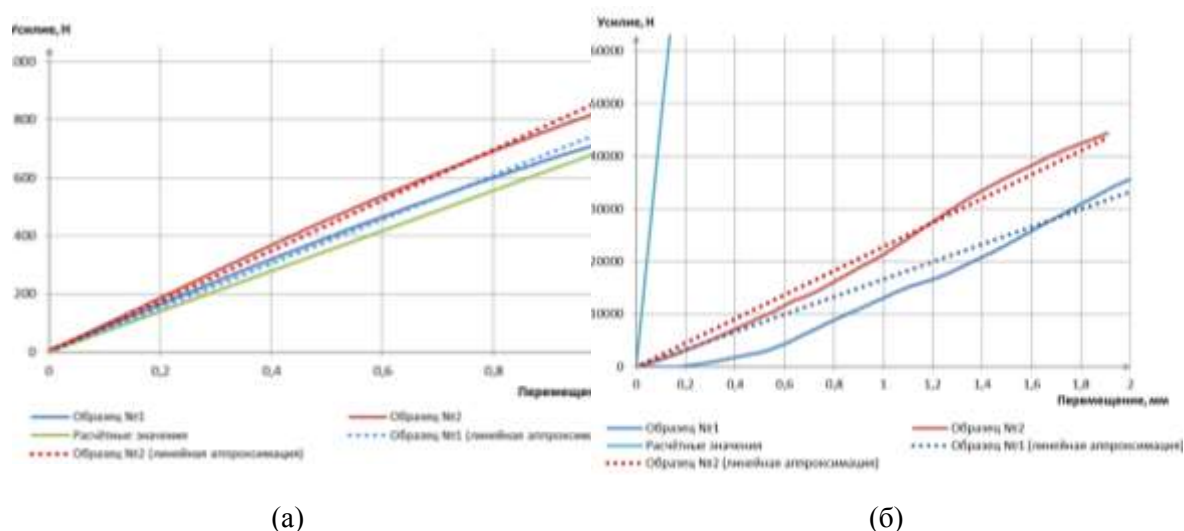


Рисунок 8 - Сравнение расчетных и экспериментальных данных при испытании на трехточечный изгиб (а) и поперечное сжатие (б)

Разработанная математическая модель деформирования панели с резонаторами конической формы на трехточечный изгиб в упругой постановке прошла верификацию по результатам экспериментальных данных (рисунок 8а). Стоит отметить, что результаты математического моделирования панели с резонаторами конической формы на поперечное сжатие имеют значительное расхождение с экспериментальными данными (Рисунок 8б). Вышеописанная ситуация может быть связана с тем, что в условиях мелкосерийного производства геометрия заполнителя имеет большой разброс геометрических параметров. К таким параметрам можно отнести как, толщину монослоя композиционного материала, толщину готовой панели, плоскостность обшивок, основные геометрические параметры резонатора, постоянство широт между резонаторами, радиус скругления между резонатором и площадкой клеевого соединения.

Заключение

В рамках данного исследования проведены экспериментальные и численные исследования механического поведения панелей с новыми резонаторами конической формы. Получены зависимости НДС панелей при трехточечном изгибе и сжатии, перпендикулярном плоскости обшивки.

По результатам проведенной работы были разработаны математические модели для оценки упругого механического поведения трёхслойных панелей с конусным наполнителем при растяжении, трёхточечном изгибе и сжатии. Разработанные модели позволяют проводить оценку деформаций и возникающих напряжений в слоистом анизотропном материале конусного наполнителя и несущих оболочек.

Стоит отметить, что необходимо усовершенствовать существующую математическую модель учетом материала пленочного клея, за счёт которого осуществляется соединение формообразующих лент наполнителя между собой и обшивками.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00746.

Литература

1. Захаров А.Г., Аношкин А.Н., Паньков А.А., Писарев П.В. Акустические резонансные характеристики двух- и трехслойных сотовых звукопоглощающих панелей // Вестник ПНИПУ. Аэрокосмическая техника. – 2016. – № 46.
2. Аношкин А.Н., Захаров А.Г., Шустова Е.Н. Ячеистые наполнители звукопоглощающего контура авиационного двигателя // Научно-технический вестник Поволжья. – 2011. – № 3. – С. 25 – 29.
3. Панин В. Ф., Гладков Ю.А. Конструкции с наполнителем: справ. М.: Машиностроение, 1991. 272 с.

УДК 629.783

Разработка прецизионного размеростабильного рефлектора бортовой антенны телекоммуникационного космического аппарата из полимерных композиционных материалов российского производства

Иванов А.В.¹; Белов О.А.¹; Гулиев Р.Ш.¹

ivs@iss-reshetnev.ru; bel@iss-reshetnev.ru; gulievrs@iss-reshetnev.ru

¹*Акционерное общество «Информационные спутниковые системы» имени академика М.Ф. Решетнева»*

Аннотация:

Представлены результаты разработки высокоточного рефлектора антенны космического аппарата, изготовленного из российских композиционных материалов, для решения задач импортозамещения и повышения доли российских компонентов в сфере высоких технологий.

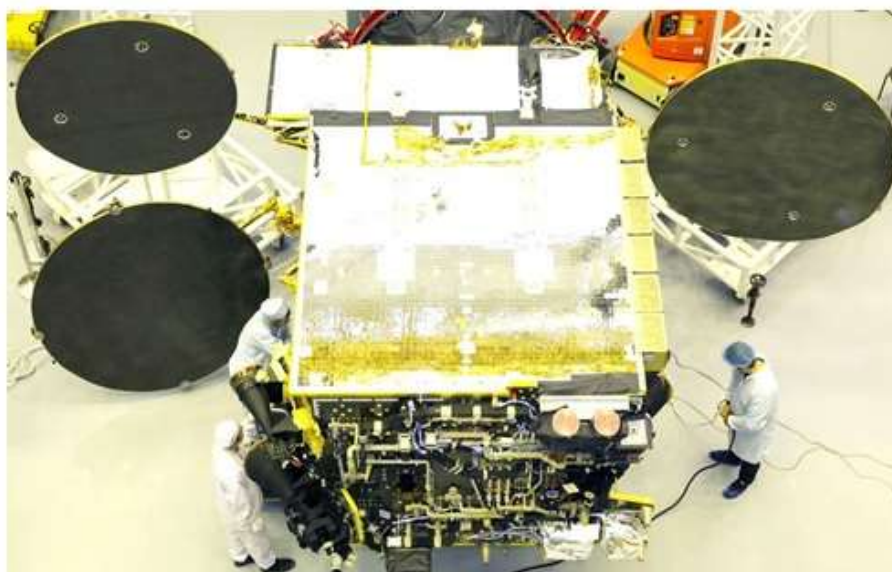
Ключевые слова:

космический аппарат, антенна, рефлектор, углепластиковый композиционный материал

1. Бортовые зеркальные антенны с различными диаметрами апертуры и формой отражающей поверхности рефлекторов входят в состав полезной нагрузки практически каждого коммерческого космического аппарата (КА) связи и телевидения (рисунок 1).



КА «ЭКСПРЕСС-AM5»

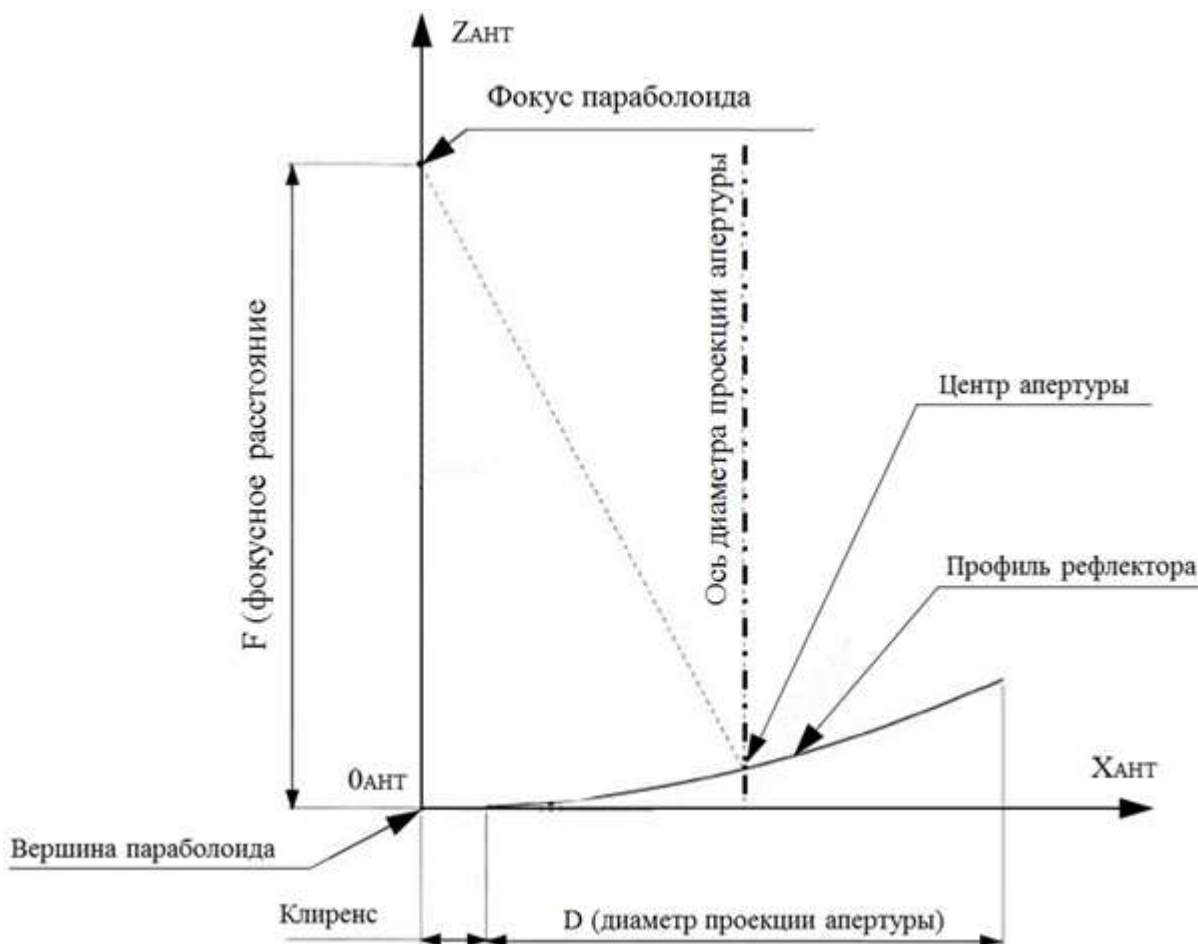


КА «ЭКСПРЕСС-AM8»

Рисунок 1 – Зеркальные антенны в составе коммерческих КА российского производства

Зеркальная антенна представляет офсетную однозеркальную систему «облучатель-рефлектор» со сложным механическим интерфейсом

(отсутствием автономной конструкции, соединяющей облучатель и рефлектор). Рефлектор имеет профиль поверхности, формирующий заданную диаграмму направленности. Основные геометрические параметры антенны представлены на рисунке 2.



$O_{АНТ}X_{АНТ}Y_{АНТ}Z_{АНТ}$ – система координат антенны

Рисунок 2 – Основные геометрические параметры зеркальной антенны

В случае применения профиля специальной формы, формирующего контурную диаграмму антенны, его поверхность близка к параболической с уравнением $X_{АНТ}^2 + Y_{АНТ}^2 = 4FZ_{АНТ}$ (к ней применимы параметры «диаметр и ось проекции апертуры», «фокусное расстояние», «клиренс»), однако представлена она в виде коэффициентов полинома сплайнов, либо в виде трехмерного массива координат точек поверхности в системе координат

антенны с локальными деформациями для повышения коэффициента усиления антенны в специфицированной зоне обслуживания.

Наиболее сложным элементом зеркальной антенны с точки зрения конструкции, технологии проектирования и изготовления, а также степени влияния на уровень радиотехнических характеристик антенны является рефлектор.

Основные технические требования к рефлектору представлены в Таблице 1.

Таблица 1

Характеристика рефлектора	Требования
Диаметр апертуры	2400 мм
Точность изготовления (среднеквадратичное отклонение фактического профиля от теоретического)	Не более 0,17 мм
Жесткость (собственная частота колебаний)	Не менее 45 Гц
Размеростабильность (изменение профиля в диапазоне температур от -140°C до +125°C)	Не более 0,24 мм
Масса	Не более 20 кг

2. Для реализации разработки рефлектора была разработана методология комплексного проектирования, основными ключевыми пунктами которой являются:

- Приемственность методов и технологий, использованных на предыдущем квалифицированном опыте разработки аналогов;
- Максимальный уровень унификации и квалификационного заимствования;
- Определение категории статуса квалификации и построение на ее основе плана разработки и валидации конструкции;
- Разделение общей разработки на независимые этапы;

- Проведение последовательных проектных инженерных рассмотрений конструкции с оценкой текущего статуса разработки и обоснованности перехода к следующей стадии проектных работ.

2.1 Основной целью при проектировании являлась гарантированное достижение уровня характеристик рефлектора антенны следующим показателям:

- оптимизация геометрических, механических и радиотехнических характеристик (погрешность ошибки наведения) рефлектора для соответствия требованиям контрактных приложений;

- подтверждение соответствия конструкции рефлектора техническим требованиям и условиям эксплуатации;

- гарантирование выполнения требований по интерфейсам и граничным условиям;

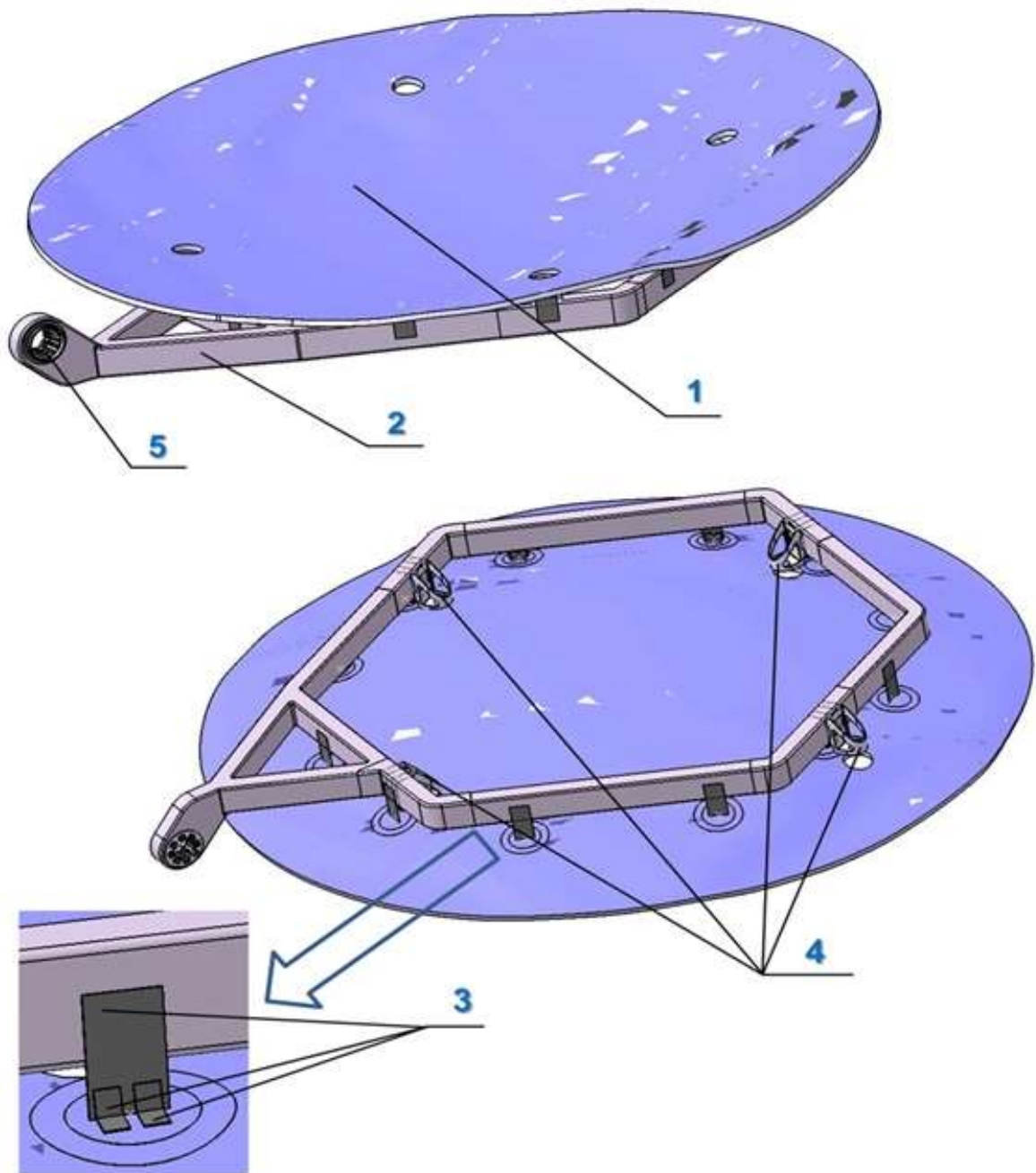
- выполнение заданных критериев сходимости расчетных прогнозов и экспериментальных значений результатов испытаний;

- обеспечение соответствия уровней наземной экспериментальной отработки конструкции условиям, максимально приближенным к летным;

- применение квалифицированных процессов, материалов и технологий при изготовлении рефлектора и его составных частей;

- использование при изготовлении современных перспективных методов контроля, испытательного оборудования и инструментов.

2.2 Для проектной разработки была предложена конструкция рефлектора антенны, защищенная патентом на изобретение Российской Федерации № 2655473 «Рефлектор», выданного авторам. Основными элементами рефлектора являются отражатель, штанга, и элементы ее крепления к отражателю (рисунок 3).



1 – отражатель; 2 – штанга; 3 – элементы крепления штанги;
4 – интерфейсные кронштейны; 5 – интерфейсный фланец

Рисунок 3 – Конструктивное исполнение рефлектора

Все основные элементы рефлектора выполнены из углепластикового композиционного материала (УКМ), представляющего собой гетерофазную систему из полимерной матрицы (связующего) и упрочняющих угольных волокон (наполнителя). Сочетание близкого к нулю коэффициента линейного теплового расширения с высокими удельными физико-механическими характеристиками и низкой плотностью углепластика позволили создать жесткую, легкую и температуростабильную конструкцию.

2.2.1 Отражатель с контурным профилем представляет собой трехслойную сотовую конструкцию из фронтальной, тыльной обшивок и сотозаполнителя. Фронтальная и тыльная обшивки рефлектора выполнены из однонаправленного препрега на основе высокомодульного угольного жгута и цианатэфирного связующего, методом послойной укладки четырех слоев материала по определенной схеме армирования и приклеиваются к алюминиевому сотозаполнителю с шестигранной ячейкой при помощи клеевой пленки.

2.2.2 Штанга является силовой конструкцией рефлектора в сборе и представляет собой монооболочную раму прямоугольного сечения, выполненную из препрега на основе равнопрочной углеродной ткани и эпоксифенольного связующего методом послойной укладки шести слоев материала по определенной схеме армирования. В штангу при помощи клеевого и механического соединения устанавливаются титановые интерфейсные кронштейны механизмов зачехловки и интерфейсный фланец механизма раскрытия и наведения рефлектора.

2.2.3 Штанга закреплена к отражателю при помощи комплекта пластин и уголков, обеспечивающих прочное, жесткое и размеростабильное в части восприятия деформаций соединение. Пластины и уголки выполнены из препрега на основе равнопрочной углеродной ткани и эпоксифенольного связующего методом послойной укладки от восьми до десяти слоев

материала по определенной схеме армирования и приклеиваются к отражателю и штанге при помощи клея холодного отверждения.

2.3 Конструкторская проработка в части определения геометрических размеров и массы, выбора сечений конструктивных элементов рефлектора, создания конструктивно-компоновочной схемы рефлектора с определением механических, тепловых, технологических и испытательных интерфейсов проводилась с использованием цифровой САД-модели, созданной в программном комплексе CATIA.

2.4 Проектный механический анализ на основе цифровой конечно-элементной модели, созданной с использованием программного комплекса NASTRAN, с расчетами прочности и жесткости конструкции и определением запасов при квазистатических и синусоидальных нагрузках, акустических воздействиях, а также расчет термоупругих деформаций, влияющих на наведения рефлектора в составе антенны, показал соответствие конструкции рефлектора заданным контрактным требованиям по стойкости к внешним воздействиям с гарантированными запасами.

2.5 Проектный тепловой анализ на основе цифровой тепловой математической модели, созданной в специализированном программном продукте, с построением тепловых полей (с учетом наихудших случаев) и определением минимальных и максимальных допустимых температур на элементах конструкции рефлектора, гарантировал способность конструкции рефлектора выдержать тепловые нагрузки этапа испытаний и орбитального функционирования без деградации в течение всего срока активного существования КА.

3. Для изготовления составных частей рефлектора использовались следующие углепластиковые материалы российского производства:

- для фронтальной и тыльной обшивок отражателя – однонаправленный препрег на основе высокомодульного углеродного волокна и цианатэфирного связующего;

- для монооболочки штанги, пластин и уголков - препрег на основе равнопрочной углеродной ткани и эпоксифенольного связующего.

Характеристики отечественных препрегов приведены в Таблице 2.

Таблица 2

ПРЕПРЕГ ОБШИВОК ОТРАЖАТЕЛЯ	
<i>Характеристика</i>	<i>Значение</i>
Прочность при изгибе, МПа	1200
Модуль упругости при изгибе, ГПа	290
Прочность при растяжении, МПа	1700
Модуль упругости при растяжении, ГПа	330
Прочность при сдвиге, МПа	35
Газовыделение: Потеря массы, %	0,36
Летучие конденсирующиеся вещества, %	0,01
ПРЕПРЕГ МОНООБОЛОЧКИ ШТАНГИ, ПЛАСТИН И УГОЛКОВ	
<i>Характеристика</i>	<i>Значение</i>
Прочность при изгибе, МПа	1000
Модуль упругости при изгибе, ГПа	85
Прочность при растяжении, МПа	850
Модуль упругости при растяжении, ГПа	85
Прочность при сдвиге, МПа	50
Газовыделение: Потеря массы, %	0,27
Летучие конденсирующиеся вещества, %	0,02

4. При изготовлении рефлектора были применены новые технологии производства конструкций из углепластиковых композиционных материалов.

4.1 Для производства отражателя, изготавливаемого методом автоклавного формования, была спроектирована и изготовлена крупногабаритная композитная формообразующая оправка диаметром 2600 мм. Максимальное отклонение формы рабочей поверхности оправки от

теоретической – не более 0,04 мм. Преимущество композитной оправки перед традиционной металлической (инваровой) (рисунок 4) состоит в отсутствии различий в термоупругом поведении материалов отражателя и оправки в условиях высоких температур процесса формования. Такое решение позволяет максимально снизить уровень внутренних напряжений в структуре углепластикового материала вследствие разнородности материалов оправки и отражателя, исключить деформации отражателя и, таким образом, увеличить точность изготовления отражателя примерно в 1,5 раза. Стоимость изготовления композитной оправки примерно в два раза меньше по сравнению с инваровой оправкой, трудоемкость изготовления - в 5 раз ниже.

Данная разработка защищена патентом на изобретение Российской Федерации № 2657913 «Композитная формообразующая оснастка и способ ее изготовления», выданного авторам.

4.2 Отработана и квалифицирована технология клеевого соединения углепластиковых пластин и уголков с тыльной обшивкой отражателя в виде поверхности двойной кривизны с выполнением клеевых «заклепок», «галтелей» и применения для минимизации клеевого шва селективного подбора уголков для каждой интерфейсной точки крепления отражателя к штанге, позволяющая повысить прочность данного соединения по сравнению с типовой технологией на 30%.



Инваровая формообразующая оснастка Ø 1900 мм



Композитная формообразующая оснастка Ø 2600 мм

Рисунок 4 – Формообразующие оправки для изготовления отражателей рефлекторов

5. Для проведения этапов изготовления и испытаний рефлектора был разработан план, основными фазами которого являются:

- Детальное планирование с выпуском сквозного графика работ;
- Определение подробного состава технологического, испытательного и контрольного оборудования;
- Определение матрицы испытаний и выпуск программ испытаний;
- Подготовка рабочих мест испытаний;
- Проведение инженерных рассмотрений по испытаниям;
- Пошаговое выполнение процедур с контрольными операциями;
- Выпуск отчетных документов по испытаниям

5.1 После успешного завершения проектных рассмотрений состояния разработки рефлектора в соответствии с сквозным графиком работ были изготовлены составные части и сам рефлектор (рисунок 5). При изготовлении применялись перспективные технологии:

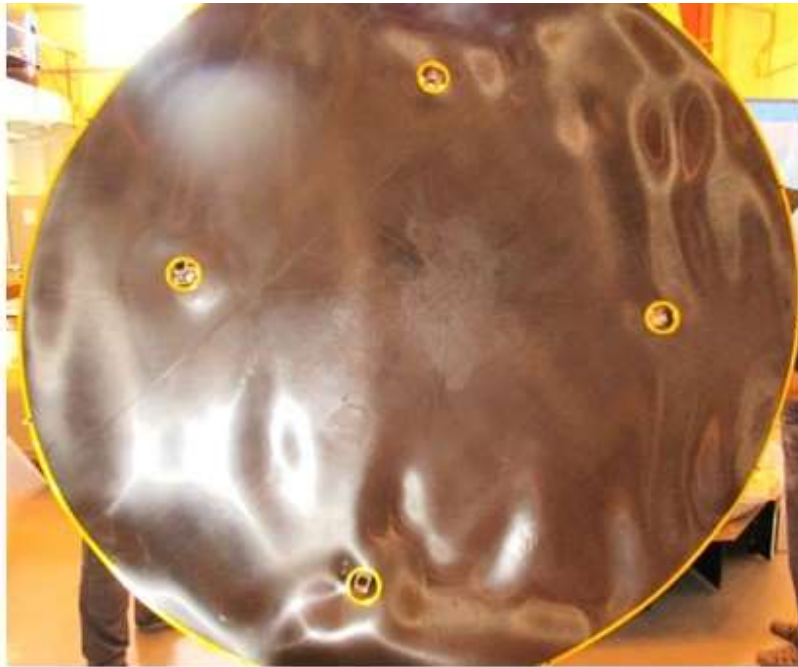
- подготовка заготовок лент однонаправленного препрега на плоттере по контурам, полученным из CAD- модели при помощи модуля Composite Design программы CATIA;

- выкладка заготовок на поверхность формообразующей оправки по трассам, формируемым лазерным проектором в соответствии с CAD- моделью, для максимального соответствия схеме армирования с учетом контурного профиля поверхности;

- контроль профиля на контрольно-измерительной машине с измерением координат 46000 точек поверхности (с точностью несколько микрон) и построением на основе измеренного массива диаграмм распределения отклонений профиля от теоретического для анализа диаграммы направленности антенны в программном комплексе GRASP.

5.2 После рассмотрения результатов измерений фактического профиля рефлектора после изготовления на соответствие заданным геометрическим параметрам, завершившегося с положительными

результатами, рефлектор был допущен к проведению испытаний в соответствии с матрицей испытаний, представленной в Таблице 3.



Вид на отражающую поверхность



Вид на тыльную поверхность

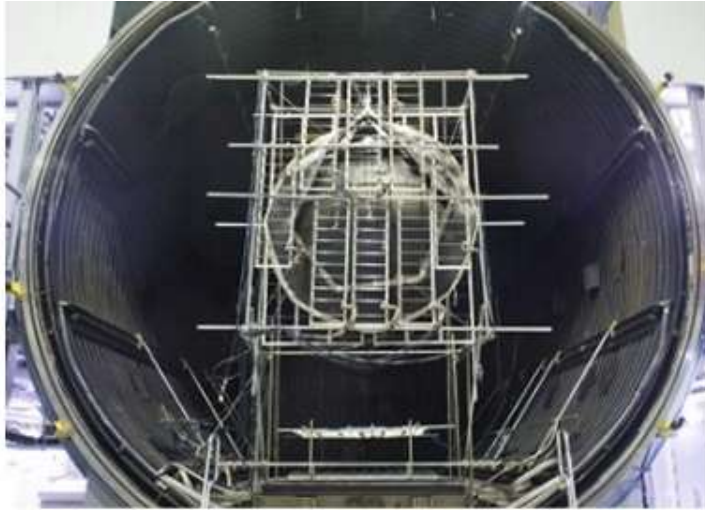
Рисунок 5 – Внешний вид изготовленного рефлектора

Таблица 3

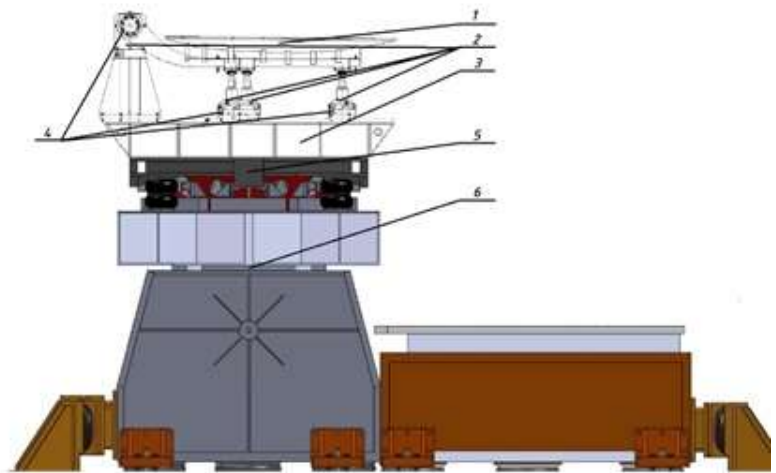
№	ПРОЦЕДУРА ИСПЫТАНИЙ	ДОКУМЕНТАЦИЯ
1	ТЕРМОВАКУУМНЫЕ ИСПЫТАНИЯ	ПРОГРАММА ИСПЫТАНИЙ
2	ИЗМЕРЕНИЕ ПРОФИЛЯ ПОВЕРХНОСТИ И КОНТРОЛЬ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	ТЕХПРОЦЕСС
3	ИСПЫТАНИЯ НА МЕХВОЗДЕЙСТВИЯ	ПРОГРАММА ИСПЫТАНИЙ
4	АКУСТИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ	ПРОГРАММА ИСПЫТАНИЙ
5	ИЗМЕРЕНИЕ ПРОФИЛЯ ПОВЕРХНОСТИ И КОНТРОЛЬ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	ТЕХПРОЦЕСС
6	ИСПЫТАНИЯ НА ТЕРМОУПРУГИЕ ДЕФОРМАЦИИ	ПРОГРАММА ИСПЫТАНИЙ
7	ИЗМЕРЕНИЕ ПРОФИЛЯ ПОВЕРХНОСТИ И КОНТРОЛЬ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	ТЕХПРОЦЕСС
8	ИСПЫТАНИЯ НА ПРОДУКТЫ ПАССИВНОЙ ИНТЕРМОДУЛЯЦИИ	ПРОГРАММА ИСПЫТАНИЙ
9	ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ПРОВЕРКИ	ТЕХПРОЦЕСС

Испытания проводились на рабочих местах, общий вид которых представлен на Рисунке 6. По завершении каждого вида проводились рассмотрения с анализами результатов испытаний, допуск к проведению следующих этапов выдавался в случае успешного выполнения критериев положительной оценки.

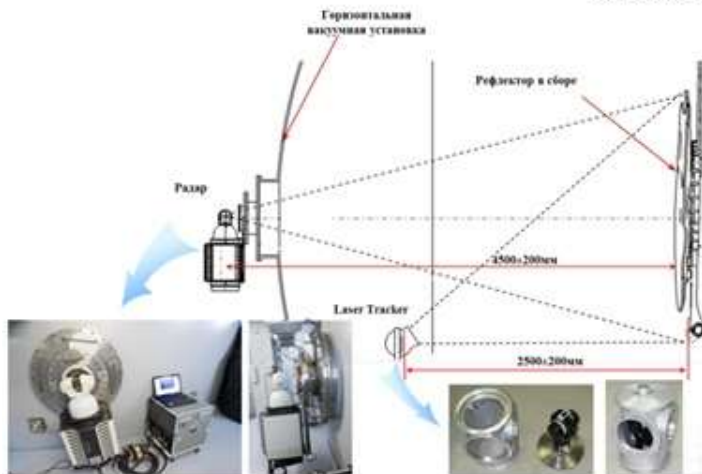
5.3 При испытаниях на термоупругие деформации применялась технология валидации, заключающая в обеспечении заданного критерия сходимости прогнозных (с использованием цифровой конечно-элементной модели) и экспериментально измеренных деформаций профиля отражающей поверхности рефлектора в равномерном тепловом поле и последующим использованием цифровой модели для расчета уровня термдеформаций в условиях реальных тепловых полей орбитального функционирования.



Термовакuumные испытания



1 – рефлектор; 2 – акселерометры, 3 – оснастка; 4 – жесткие имитаторы; 5, 6 – вибростенд
Испытания на мехвоздействие



Испытания на термоупругие деформации

Рисунок 6 – Рабочие места испытаний рефлектора

6. Фактические значения характеристик рефлектора после изготовления и испытаний представлены в Таблице 4. Сравнение значений Таблиц 1 и 4 приводит к выводу об успешном выполнении заданных технических требований.

Таблица 4

Характеристика рефлектора	Фактическая величина	Требование
Диаметр апертуры	соответствует	2400 мм
Точность изготовления (среднеквадратичное отклонение профиля от теоретического)	0,168 мм	Не более 0,17 мм
Жесткость (собственная частота колебаний)	58,16 Гц	Не менее 45 Гц
Размеростабильность (изменение профиля в диапазоне температур от -140°C до +125°C)	0,196 мм	Не более 0,24 мм
Масса	18,93 кг	Не более 20 кг

7. Достигнутые результаты работы:

- Успешно выполнено проектирование рефлектора с применением цифровых моделей с подтверждением выполнения заданного уровня технических характеристик;

- Успешно проведено изготовление и испытания рефлектора с применением перспективных технологий и углепластиковых композиционных материалов отечественного производства;

- Изготовленный рефлектор по характеристикам не уступает зарубежным аналогам.

УДК 678.06:621.434

Определение высокотемпературных теплофизических характеристик углепластиков

Каледин В.О.¹, к.т.н.; Страхов В.Л.¹, д.т.н.

strakhovvl@gmail.com

АО «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения», г. Хотьково Московской обл.

***Аннотация:** На основании анализа результатов теоретических и экспериментальных исследований основных закономерностей физико-химических превращений и тепломассопереноса в углепластиках при высокотемпературном нагреве, сформулирована обобщённая математическая модель кинетики, энергетики процесса пиролиза и теплофизических характеристик этих материалов. Отличительной особенностью модели является учет изменения состава и свойств материала в процессе нагрева до высоких температур. Результаты численных исследований находятся в удовлетворительном согласовании с экспериментальными данными.*

Ключевые слова:

углепластики, высокотемпературный нагрев, пиролиз, кинетика, энергетика, высокотемпературные теплофизические характеристики

ВВЕДЕНИЕ

Углепластики широко применяются в ответственных конструкциях авиационной и космической техники [1]. В том числе – в конструкциях, подвергающихся высокотемпературному нагреву при полете ЛА, например, в сетчатой конструкции межступенчатого отсека космической ракеты-носителя при горячем разделении ступеней. В этих условиях полимерные композиционные материалы подвергаются термическому разложению (пиролизу), сопровождающемуся поглощением теплоты и выделением газообразных продуктов. Параметры указанного процесса необходимо учитывать при проведении оценок эксплуатационных качеств конструкции и определении требуемых толщин жертвенного слоя [2]. Очевидно, что для этого необходима математическая модель, позволяющая учитывать физико-химические процессы, происходящие в углепластике при высокотемпературном нагреве, и их влияние на теплофизические характеристики материала в рабочем диапазоне температур.

Целью данной работы является построение обобщённой математической модели, алгоритма и компьютерной программы для расчета кинетики, энергетики процесса пиролиза и высокотемпературных теплофизических характеристик углепластиков.

Решение поставленной задачи проводилось с учетом опыта аналогичных разработок авторов в области теплозащиты из высоконаполненных эластомеров [3 – 6].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментальные исследования процесса пиролиза углепластиков проводили известными методами дифференциального термического анализа (ДТА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) в широком диапазоне температур (до 1500°С) и скоростей нагрева (до 50 К/мин). Характерные результаты

экспериментов¹ для типичного углепластика на основе эпоксидной смолы, армированного высокомодульным углеродом волокном приведены на рисунке 1.

С использованием интегральной и дифференциальной кривых изменения массы образца и дифференциальной кривой поглощения (выделения) теплоты оценивали стадийность реакции, а также находили соответствующие характерные значения измеряемых параметров.

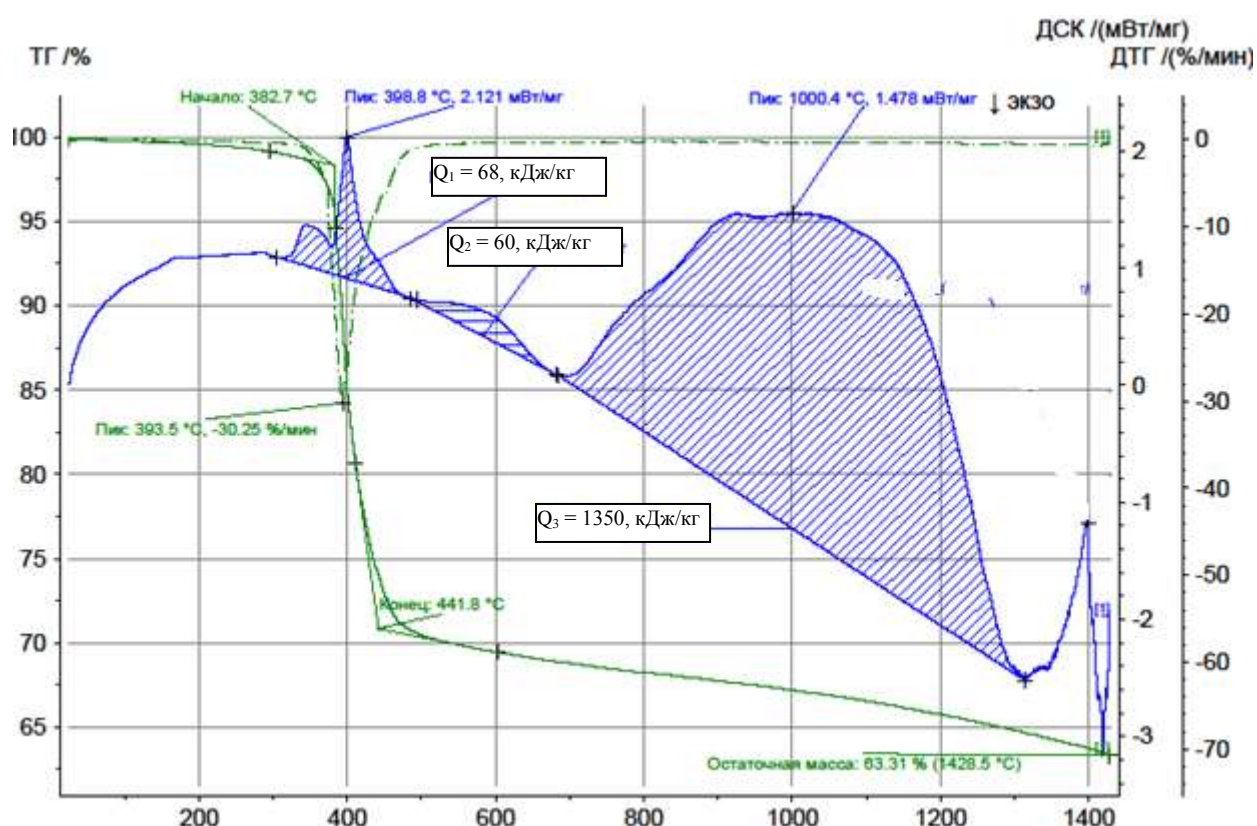


Рисунок 1 – Характерные результаты термогравиметрического (ТГА, ДТГ) анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), проведенного на дериватографе STA 449 F3 Jupiter® NETZSCH при нагреве образцов с постоянной скоростью: 50 К/мин, для типичного углепластика на основе углеродного волокна, пропитанного эпоксидным связующим (Q_1 , Q_2 , Q_3 – тепловые эффекты соответствующих стадий пиролиза)

В результате анализа полученных экспериментальных данных было установлено, что с увеличением скорости нагрева термогравиметрические кривые смещаются в область высоких температур. Однако это смещение

¹ В экспериментальных исследованиях процесса пиролиза принимали участие О.С. Водлазский, и Г.Г. Конкина.

практически прекращается при скоростях нагрева, превышающих 40 К/мин, и кинетика процесса перестает зависеть от скорости нагрева. Кроме того, с ростом скорости нагрева увеличивается доля конденсированного остатка в продуктах пиролиза рассматриваемого материала.

Анализ полученных результатов с учетом литературных данных [7, 8] показал, что процесс пиролиза данного материала начинается при температурах 150 – 240°C и протекает по свободно - радикальному механизму. Эксперименты на газовом хроматомасс-спектрометре показали, что продуктами термического разложения эпоксидной матрицы являются карбонизованный остаток и летучие продукты (оксид и диоксид углерода, метан, ацетон, формальдегид, ацетальдегид, акролеин, бензол). Обнаруженные в продуктах деструкции эпоксидных смол незначительные количества этана, этилена, пропана, пропилена могут образовываться как из алифатической части молекулы, так и при деструкции остатков молекул дифенилолпропана, входящего в состав полимерной цепи.

Судя по характеру ДСК-кривой, процесс пиролиза связующего происходит, в основном, в две стадии:

- а) первая стадия – в диапазоне температур 250 – 500°C;
- б) вторая стадия – в диапазоне температур 500 – 700°C.

Значительный эндотермический эффект в диапазоне температур 700 – 1300°C может быть объяснён протеканием (при наличии углекислого газа в составе продуктов термического разложения) вторичной реакции взаимодействия углерода с углекислым газом $C_{(т)} + CO_{2(г)} = 2CO_{(г)}$ [9].

Согласно закону Гесса тепловой эффект данной химической реакции равен +172,13 кДж/(моль). Следовательно, рассматривая реакция эндотермическая ее тепловой эффект соответствует тепловому эффекту, замеренному в эксперименте (с учетом содержания смолы в ПКМ и ее коксового числа).

Таким образом, для математического описания процесса пиролиза рассматриваемого углепластика можно использовать трехстадийную схему химических реакций.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Для математического описания кинетических закономерностей потери массы и поглощения теплоты при пиролизе полимерного композиционного материала (ПКМ) на каждой стадии процесса использован феноменологический подход, основанный на применении комбинации стандартных трехпараметрических зависимостей активационного (Аррениусовского) типа:

$$\frac{d\chi}{dT} = A_T \exp(-E/RT)f(\chi), \quad (1)$$

где $\chi(t)$ – степень завершенности процесса; $A_T = A/b_T$; $b_T = \frac{\partial T}{\partial t}$ – скорость нагрева; t – время; T – температура; A – предэкспонента (1/с); E – энергия активации (Дж/моль); R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль К)); $f(\chi)$ – модель реакции, представляющая собой набор параметров, которые позволяют описать протекание процесса на каждой стадии в зависимости от температуры и скорости нагрева.

В соответствии с принятым подходом выбор модели реакции осуществляется, исходя из имеющихся в литературе моделей кинетики различных физико-химических процессов (реакций), которые были получены при различных предположениях [10, 11].

В результате проведенных параметрических расчетов в качестве основной модели реакции $f(\chi)$ была выбрана известная модель Праута-Томкинса:

$$f(\chi_i) = [1 - \chi_i(T)]^{a_i} [\chi_i(T)]^{b_i}. \quad (2)$$

Температурная зависимость степени завершенности i -той стадии процессе пиролиза определяется из очевидного соотношения:

$$\chi_i = \frac{m_{0i} - m_i(T)}{m_{0i} - m_{ei}} = \frac{1 - \bar{m}_i(T)}{1 - K_i} \quad (3)$$

где $\bar{m}(T) = m(T)/m_0$ – относительное изменение (убыль) массы деструктирующего материала; K_i – массовые доли конденсированного остатка в продуктах пиролиза на i -той стадии процесса; индексы: 0, e – начальное и конечное значения.

Для расчета удельной мощности стоков теплоты в прогретом слое конструкции на i -той стадии пиролиза ее материала, входящей в уравнение сохранения энергии [6] используется формула вида:

$$\dot{Q}_i = Q_i \frac{d\chi_i}{dt}, \quad (4)$$

где $Q_i = \Delta H_i(1 - K_i)$ – значения тепловых эффектов термического разложения в зависимости от степени превращения исходных реагентов ($1 - K_i$); ΔH_i – тепловые эффекты реакций, отнесенные к единице массы выделившегося газа.

Из соотношения (2) следует выражения для относительной массы материала в процессе многостадийного пиролиза (вида ТГ-кривой):

$$\bar{m}_\Sigma(T) = 1 - \sum_i \chi_i(T)(1 - K_i). \quad (5)$$

При этом степень завершенности процесса пиролиза ПКМ рассчитывается по формуле:

$$\chi_\Sigma(T) = \frac{1 - \bar{m}_\Sigma(T)}{1 - K}, \quad (6)$$

где $K = K_c \bar{\mu}_c$ – коксовое число ПКМ; $\bar{\mu}_c$ – массовая доля связующего в составе композиционного материала.

При скоростях нагрева больше 50 К/мин термогравиметрические кривые практически перестают смещаться в область высоких температур, и на практике допустимо не учитывать влияние скорости нагрева на кинетику пиролиза ПКМ [9]. То есть при расчетах допустимо использовать

кинетические параметры процесса пиролиза, полученные при скорости нагрева 50 К/мин.

В результате анализа литературы по теории теплопереноса в неоднородных средах, по теплопроводности дисперсных материалов, смесей и композиционных материалов [12, 13] для эффективных теплофизических характеристик структурных элементов системы, показанной на рисунке 2, применены соответствующие формулы. Предполагалось, что композиционный материал состоит из пористой матрицы (связующего) и условно монолитных волокон² (армировки).

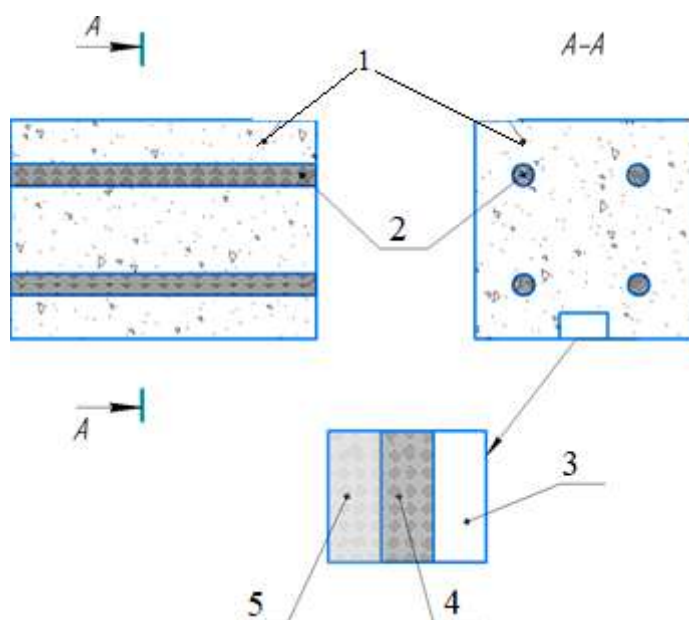


Рисунок 2 – Схема структуры однонаправленного ПКМ с разлагающимся при нагреве связующим: 1 – пористая матрица (связующее, разлагающееся на кокс и газ); 2 – армирующие элементы (волокна, жгуты); 3 – поры в связующем, заполненные газообразными продуктами термического разложения; 4 – конденсированные продукты пиролиза связующего; 5 – связующее.

На нижнем структурном уровне рассматривается пористая матрица, каркас которой (связующее) при нагреве разлагается с образованием конденсированного остатка (кокс) и выделением газообразных продуктов.

² В натуре волокна также имеют поры, но их характерный размер в сотни раз меньше характерного размера пор матрицы. Поэтому предлагаемая модель является «двухуровневой»: на верхнем структурном уровне находятся волокна с замкнутыми нано порами, а на нижнем – микропористая матрица.

Для расчета плотности и теплоемкости каркаса разлагающейся при нагреве матрицы применены формулы вида [9]:

$$\rho'_m(T) = 1 / \left(\frac{1 - \chi_\Sigma(T)}{\rho_c} + \frac{\chi_\Sigma(T)}{\rho_k} \right), c'_m(T) = c_c(1 - \chi_\Sigma(T)) + c_k \chi_\Sigma(T), \quad (7)$$

где индексы: m – матрица; c – связующее; k – кокс.

Если поры в матрице рассматривать как изолированные включения, то текущие значения ее эффективной теплопроводности можно определить из соотношения [13, 14]:

$$\lambda_m(T) = \lambda'_m(T)(1 - \phi_m)^{1,5} + \lambda''(T)\phi_m^{0,25}, \quad (8)$$

где ϕ_m – пористость матрицы; λ' – теплопроводность каркаса; λ'' – эффективная теплопроводность пор.

Теплопроводность каркаса пористой матрицы рассчитывается по известной формуле [12] для системы, состоящей из чередующихся слоев связующего и кокса (тепловой поток передается параллельно слоям):

$$\lambda'_m(T) = \lambda_c(T)\phi_c + \lambda_k(T)(1 - \phi_c), \quad (9)$$

где $\phi_c = \mu_c \rho_c / \rho'_m$ – объемная доля связующего в составе каркаса матрицы; $\mu_c(T) = 1 - \chi(T)$ – массовая доля связующего в составе матрицы; ρ_c – плотность связующего; ρ'_m – плотность каркаса матрицы.

Входящая в формулу (8) эффективная теплопроводность пор складывается из кондуктивной и лучистой составляющих. Кондуктивная составляющая определяется по результатам термодинамического расчета состава продуктов пиролиза [9], а лучистая – по обоснованной в работе [12] формуле вида:

$$\lambda''_l = 2\varepsilon^2 \sigma h T^3, \quad (10)$$

где ε – степень черноты поверхности пор; σ – постоянная Стефана-Больцмана; h – характерный размер пор.

Текущие значения пористости разлагающейся при нагреве матрицы, в зависимости от степени завершенности процесса разложения, определяются по формуле вида [9]:

$$\varphi_m(T) = 1 - (1 - \varphi_{m0}) [1 - \chi_\Sigma(T)(1 - K_c)] \rho_c / \rho'_m(T), \quad (11)$$

где φ_{m0} – начальное значение пористости матрицы; K_c – конечное значение массовой доли конденсированного остатка в продуктах пиролиза связующего.

На верхнем структурном уровне рассматривается система, состоящая из однородной матрицы с однонаправленными включениями волокнистой армировки. Теплопроводность композита, армированного волокнами, вдоль армирующих волокон является аддитивной величиной, складывающейся из теплопроводностей материала армировки и матрицы [12]:

$$\lambda_{||}(T) = \lambda_a(T)\varphi_a + \lambda_m(T)(1 - \varphi_a), \quad (12)$$

где λ_a, λ_m – теплопроводность материала армировки и матрицы, $\varphi_a = \mu_a \rho_o / \rho_a$ – объемная доля армирующего материала в ПКМ.

Для вычисления теплопроводности в поперечном направлении ПКМ необходимо использовать структурную геометрическую модель размещения армировки в матрице. В предположении о том, что армирующие волокна, расположенные в сплошной матрице, не соприкасаются между собой, эффективная теплопроводность композиционного материала может быть описана также моделью структур с изолированными включениями Максвелла-Эйкена-Оделевского. В этом случае для расчета текущих значений кондуктивной теплопроводности ПКМ справедлива формула для поперечной теплопроводности вида:

$$\lambda_{\perp}(T) = \lambda_m(T) M_k \left[1 + \frac{\varphi_a}{(1 - \varphi_a)/k + 1/(\lambda_a(T)/\lambda_m(T) - 1)} \right], \quad (13)$$

где k – коэффициент формы волокон армирующего наполнителя; M_k – параметр контактного термического сопротивления на границе между армировкой и матрицей.

РЕЗУЛЬТАТЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для численной реализации обобщенной математической модели кинетики, энергетики процесса пиролиза и теплофизических характеристик углепластиков (1) – (13) разработана компьютерная программа на языке Фортран стандарта 2000 в среде Windows 10. Указанная программа является модулем программной системы, реализующей метод конечных разностей и предназначенной для расчета температурных полей в композиционных материалах и конструкциях их них, подвергающихся высокотемпературному нагреву.

Кинетические параметры процесса пиролиза углепластиков определяли по результатам экспериментальных исследований методом обратных задач [14]. Значения кинетических параметров процесса высокотемпературного пиролиза типичного углепластика на основе эпоксидной смолы, армированного высокомодульным углеродом волокном приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Кинетические параметры процесса высокотемпературного пиролиза углепластика на основе углеродного волокна, пропитанного эпоксидным связующим

Параметры	Значения параметров для		
	стадии 1	стадии 2	стадии 3
Предэкспонента A_T , 1/К	$1 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^8$
Энергия активации E , кДж/моль	175	200	250
Показатель степени a_i	2	3	2
Показатель степени b_i	0	0,3	0
Коксовое число K_i	0,76	0,95	0,99

Суммарное коксовое число ПКМ $K = 0,7$. При содержании связующего 40 %- масс его коксовое число составит: $K_c = K - (1 - \bar{\mu}_c) = 0,1$, что согласуется с результатами ТГА отвержденного связующего (без наполнителя).

При температурах до начала термического разложения теплофизические характеристики материалов корпуса определены экспериментально: теплопроводность – по ГОСТ 23630.2-79; теплоемкость – по ГОСТ 23630.1-79; плотность – по ГОСТ 267-73.

В диапазоне температур, превышающих температуру начала пиролиза, теплофизические характеристики углепластика определялись расчетно-экспериментальным методом обратной задачи теплопроводности [14] с использованием результатов экспериментов на стенде лучистого нагрева [15] и рассмотренных выше результатов определения кинетических параметров процесса пиролиза.

Необходимая для проведения практических расчетов температурная зависимость теплоемкости углеродных материалов (армировки и кокса) приведены в таблице 2, заимствованной из работы [16].

Таблица 2 – Теплоемкость углеродных материалов

Температура, К	100	200	300	400	500	600	800	1000
Теплоемкость, кДж/(кг К)	0,134	0,397	0,678	1,002	1,223	1,397	1,534	1,800

Продолжение таблицы

1200	1400	1600	1800	2000	2200	2400	2600
1,907	1,982	2,036	2,077	2,108	2,132	2,152	2,168

Продолжение таблицы

2800	3000	3200	3400
2,181	2,192	2,201	2,208

Температурная зависимость теплопроводности углеродных материалов также принималась по данным работы [16]. Для аппроксимации температурной зависимости теплопроводности кокса (сажи) использовалась зависимость вида [5, 16]:

$$\lambda_k = 0,0651 \cdot 10^{-6} (T - 273)^2 - 0,2375 \cdot 10^{-3} (T - 273) + 0,8446. \quad (14)$$

Результаты расчетов теплоемкости и плотности каркаса типичного углепластика на основе эпоксидного связующего приведены на рисунках 3, 4.

На рисунке 5 приведена полученная расчетом по разработанной методике при $\varepsilon = 0,8$, $h = 0,05$ мм температурная зависимость теплопроводности рассматриваемого углепластика.

Из анализа этих рисунков следует:

а) при нормальной температуре теплопроводность указанного материала соответствует экспериментальным данным, приведенным в работе [17];

б) по мере роста температуры степень анизотропии теплопроводности данного материала уменьшается;

в) при высоких температурах теплопроводность ПКМ вдоль волокон приближается к теплопроводности поперёк волокон, что объясняется преобразованием полимерной матрицы связующего в углеродную и преобладающим влиянием лучистого теплопереноса в порах при высоких температурах.

На рисунке 6 дано сравнение результатов расчета по методике работы [6] температуры на наружной (обогреваемой) и внутренней поверхностях пластины из рассматриваемого углепластика применительно к условиям эксперимента на стенде лучистого нагрева. Расчет проведен с использованием полученных результатов математического моделирования кинетики, энергетики и высокотемпературных теплофизических характеристик углепластика. Можно видеть, что результаты численных

исследований находятся в удовлетворительном согласовании с экспериментальными данными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы кинетика, энергетика процесса пиролиза и высокотемпературные теплофизические характеристики углепластиков на эпоксидном связующем. Полученные результаты содержат новую информацию, которая не только характеризует индивидуальный материал, но и служит основой для построения и развития моделей целого класса ПКМ. Удовлетворительное согласие результатов теоретического моделирования и опытных данных подтверждает справедливость принципов и гипотез, использованных при построении описанных в данной работе моделей. Установленная связь математической модели кинетики пиролиза с математической моделью высокотемпературных теплофизических характеристик ПКМ позволяет учесть в явной форме влияние изменения состава материала в процессе нагрева до высоких температур и скорости нагрева на его теплофизические характеристики. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности развиваемого подхода для описания поведения теплозащиты в условиях интенсивного теплового воздействия.

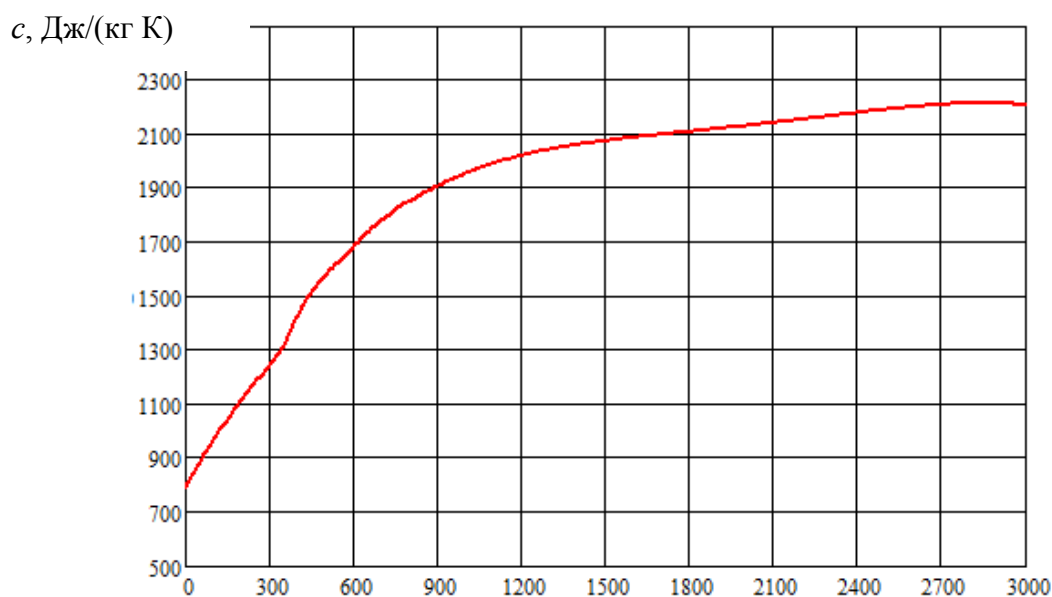


Рисунок 3 – Зависимость от температуры теплоемкости каркаса углепластика на основе эпоксидного связующего

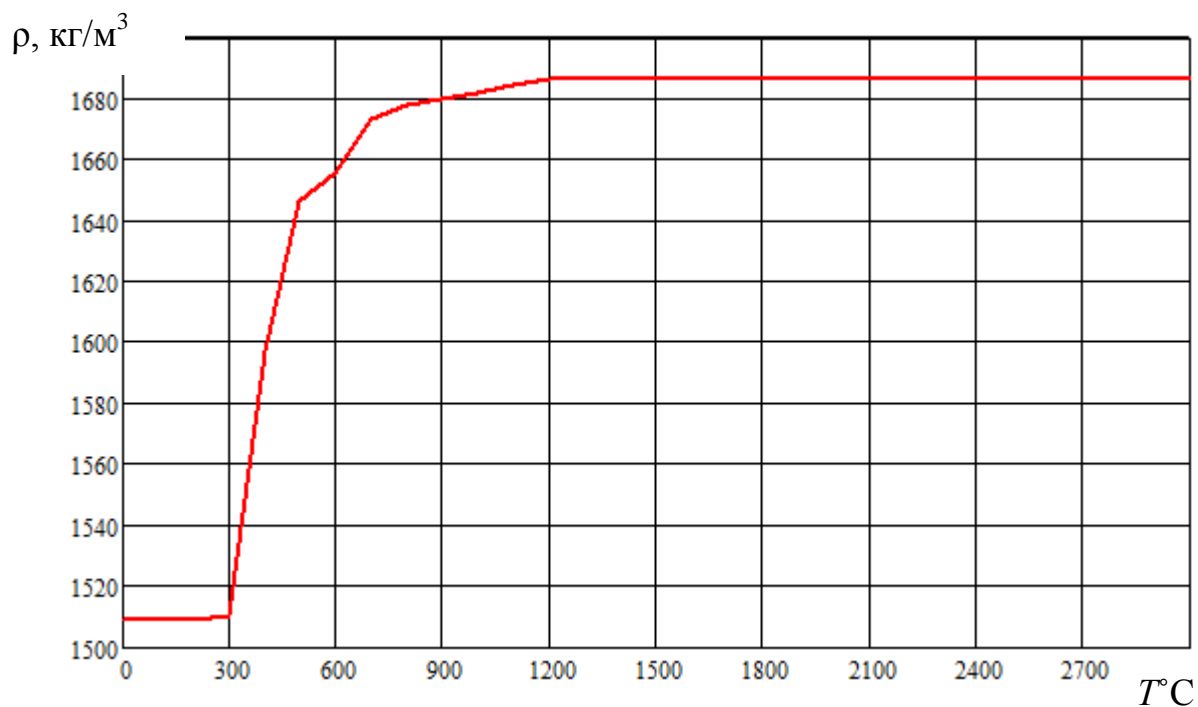


Рисунок 4 – Зависимость от температуры плотности каркаса углепластика на основе эпоксидного связующего

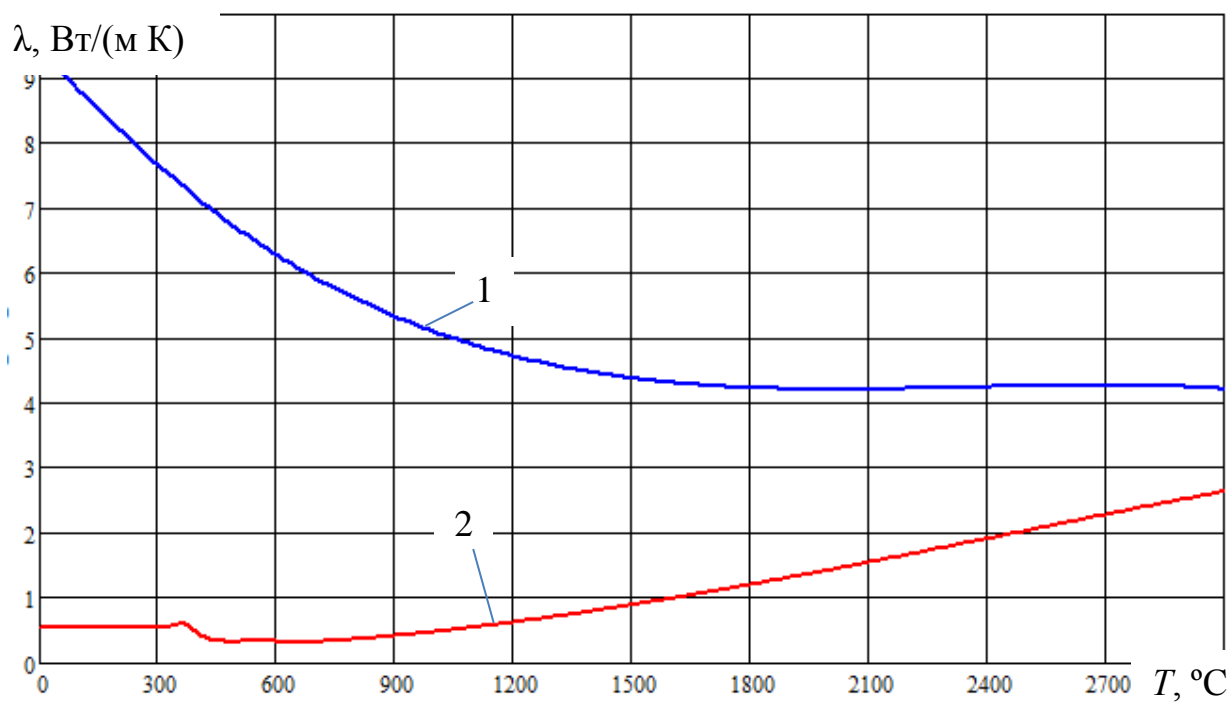


Рисунок 5 – Зависимость от температуры теплопроводности углепластика на основе эпоксидного связующего: 1 – вдоль волокнистой армировки; 2 – поперек армировки

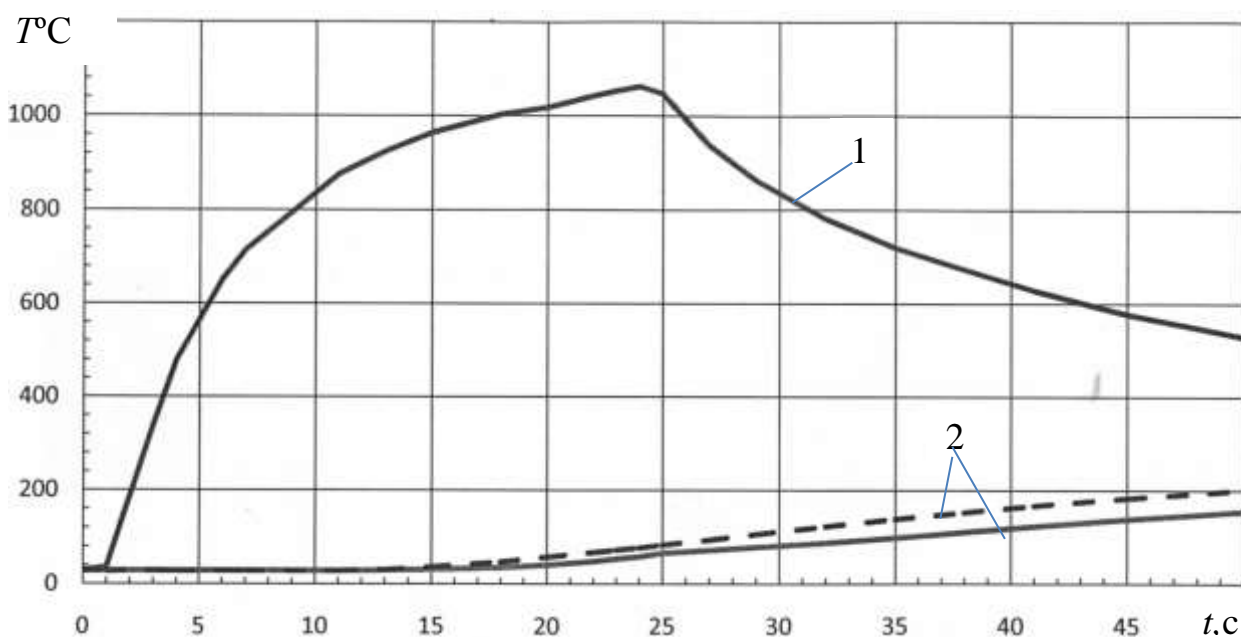


Рисунок 6 – Зависимость от времени температуры на наружной (обогреваемой) (1) и внутренней (2) поверхностях пластины из углепластика на основе эпоксидного связующего: — эксперимент на стенде лучистого нагрева; - - расчет

Литература

1. Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы. – СПб.: Научные основы и технологии. 2008. – 660 с.
2. Полежаев Ю.В., Юревич Ф.Б. Тепловая защита. М.: Энергия, 1976. 392 с.
3. Страхов В.Л., Кузьмин И.А. Математическое моделирование физико-химических свойств внутренней теплозащиты // Механика и процессы управления. Т. 1. Материалы XXXXIV Всероссийского симпозиума по механике и процессам управления. М.: РАН, 2014. С. 87 – 97.
4. Страхов В.Л., Кульков А.А., Кузьмин И.А. Система компьютерного моделирования работы внутренней теплозащиты // Новые технологии. Т. 1. Материалы XII Всероссийской конференции, посвященной 70-летию Победы. М.: РАН, 2015. С. 3 – 11.
5. Страхов В.Л., Атаманов Ю.М., Кузьмин И.А., Бакулин В.Н. Математическое моделирование высокотемпературных теплофизических

характеристик резиноподобных теплозащитных материалов // ТВТ, 2017, том 55, № 4, с. 528.

6. *Страхов В.Л., Кузьмин И.А., Бакулин В.Н.* Комплексное математическое моделирование теплозащиты из высоконаполненных эластомеров // ТВТ, 2019, том 57, № 2, с. 278.

7. Термический и окислительный пиролиз топлив и высокополимерных материалов / Под ред. И.Л. Фраберова, И.Ф. Богданова. – М.: Наука, 1966. 216 с.

8. *Мадорский С.Л.* Термическое разложение органических полимеров / Под ред. С.Р. Рафикова – М.: Мир, 1967. 328 с.

9. Экспериментальное исследование процесса пиролиза высоконаполненных эластомеров / В.Л. Страхов, Ю.М. Атаманов, О.С. Водолазский, Г.Г. Конкина, И.А. Кузьмин, Г.В.Малков // Вопр. оборон. техники. Сер. 15. Композиционные неметаллические материалы в машиностроении. 2019. Вып. 2(193). С. 63 – 70.

10. *Vyazovkin S., Linert W.* False isokinetic relationships found in the nonisothermal decomposition of solids. Chem. Phys. 1995. pp.109 – 118.8.

11. *Khawam A., Flanagan D.R.* Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals. J Phys. Chem. 2006. В 110. pp.17315 – 17328.

12. Чудновский А.Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. М.: ГФМЛ, 1962. 456 с.

13. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974. 264 с.

14. *Алифанов О.М., Артюхин Е.А., Румянцев С.В.* Экстремальные методы решения некорректных задач и их приложения к обратным задачам теплообмена. – М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1988. — 288 с.

15. *Страхов В.Л., Крутов А.М., Давыдкин Н.Ф.* Огнезащита строительных конструкций / Под ред. Ю.А. Кошмарова. М.: Информационно-издательский центр «ТИМР», 2000 – 433 с.

16. *Нагорный В.Г., Котосонов А.С., Островский В. С.* и др. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник под ред. В.П. Соседова. – М.: Металлургия, 1975. – 336 с.

17. *Страхов В.Л., Кепман А.В., Макаренко И.В.* Математическое моделирование термохимических и теплофизических процессов при отверждении полимерных композиционных материалов / Вопросы оборонной техники, серия 15, вып. 3 -4 (182 – 183), 2016. С. 3 – 10).

УДК 678

Полимерный наполнитель – сферопластик с регулируемой вязкостью для заполнения участков сотовых конструкций

Коваленко А.В.¹; Сидельников Н.К.¹; Соколов И.И.¹, к.т.н.; Тундайкин К.О.¹

¹ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ (ФГУП «ВИАМ»)

Аннотация

Проведены исследования, направленные на получение наполнителя-сферопластика с регулируемой вязкостью для заполнения участков многослойных сотовых конструкций на основе эпоксидного олигомера, совместимого по химической природе и режимам переработки с материалами обшивки из полимерных композиционных материалов. Исследованы реологические характеристики полимерной основы сферопластика в зависимости от содержания модифицирующей добавки – толуилендиизоцианата. Установлено влияние содержания и характеристик дисперсных наполнителей на реологические и физико-механические свойства сферопластика. Показано, что разработанные материалы соответствуют по уровню свойств зарубежным материалам-аналогам.

Ключевые слова:

сферопластик, полимерный наполнитель, полимерный композиционный материал, сотовый наполнитель, регулируемая вязкость, сотовые конструкции

Введение

Применение полимерных материалов в авиастроении обусловлено их низкой плотностью, сохранением высоких механических и специальных характеристик в различных условиях эксплуатации, вариабельностью состава и строения, что позволило расширить диапазон технических свойств. Существенный вклад в области полимерных материалов внесли работы ФГУП «ВИАМ» [1-4]

Перед современной авиационной промышленностью стоят важные задачи по повышению качества изготовления конструкций изделий авиационной техники, улучшению их эксплуатационных характеристик, а также повышение их весовой эффективности [5].

В настоящее время эффективным методом снижения массы авиационных изделий является замена традиционных конструкций сотовыми. При этом возникает необходимость упрочнения сотовых конструкций, установки в них различного крепежа и т.п. Широкое распространение получило заполнение полостей и торцов сотовых конструкций, крепления закладных элементов (втулок, фитингов и др.) полимерными сферопластиками [6]. Сферопластики – легкие полимерные композиции на основе, как правило, эпоксидных или фенольных связующих, где в роли основного наполнителя используются полые микросферы (в основном стеклянные). Также в составе сферопластиков используют целевые добавки – высокодисперсные порошкообразные наполнители, пигменты, антипирены и т.п. [7].

Разработкой и производством полимерных сферопластиков для авиастроения занимаются как в России, так и за рубежом. Композиции сферопластиков отверждаются либо при комнатной, либо при повышенных температурах и отличаются по ряду физико-механических и специальных свойств.

Сферопластик, помимо обеспечения процесса соединения элементов сотовых конструкций, участвует в восприятии и передаче действующих нагрузок, сохраняя заданный уровень прочности и долговечности соединения [8, 9].

Широкие перспективы открывает использование полимерных сферопластиков на основе новых высокопрочных связующих в составе многослойных конструкций с обшивками из угле- или стеклопластика, обладающих высоким уровнем физико-механических, диэлектрических и теплофизических характеристик в различных условиях эксплуатации, в том числе при воздействии высоких температур и в условиях повышенной влажности [10-12].

Все большее распространение приобретает технология совмещенного формования обшивок из полимерных композиционных материалов с сотовым наполнителем со сферопластиком за один технологический цикл, что позволяет существенно повысить энергоэффективность и снизить трудоемкость процесса изготовления конструкций [12].

В зависимости от конкретных особенностей конструкций, требуется применение сферопластика с регулируемыми характеристиками. В связи с этим, возникает необходимость разработки новых сферопластиков с повышенным комплексом технологических и физико-механических характеристик, регулируемых с учётом конкретных особенностей применения.

Анализ отечественных сферопластиков показал, что существует необходимость создания материала, который будет обладать комплексом заданных технологических и физико-механических свойств, обеспечивать высокую энергоэффективность и низкую трудоемкость процесса изготовления, возможность регулирования реологических свойств материала,

совместимость по режимам переработки с препрегами ПКМ [13,14], и не уступать по своим характеристикам применяемым зарубежным аналогам.

В ФГУП «ВИАМ» разработан полимерный сферопластик марки ВПЗ-21 с регулируемой вязкостью, совместимый по химической природе и режимам переработки с материалами обшивки из ПКМ [15] для заполнения участков многослойных сотовых конструкций, например, конструкций механизации крыла самолета.

Материалы и методы

Для изготовления сферопластика применялись следующие компоненты: эпоксидный олигомер – полимерная основа сферопластика; толуилендиизоцианат (ТДИ) и изофорондиамин – для придания полимерной основе требуемых реологических параметров; отвердитель – дициандиамид (ДЦДА); катализатор; дисперсные наполнители: полые стеклянные микросферы и аэросил для получения сферопластика с регулируемыми реологическими и физико-механическими характеристиками.

Исследованы реологические свойства эпоксидного олигомера в зависимости от температуры синтеза, содержания ТДИ и температуры определения показателей вязкости (таблица 1).

Таблица 1 - Зависимость вязкости эпоксидного олигомера от содержания толуилендиизоцианата

Содержание ТДИ	Температура синтеза	Вязкость при температуре, Па*с		
		60°С	70°С	100°С
ТДИ 6%	120	7,2	2,8	0,8
ТДИ 6,5%	120	29,5	8,9	0,8
ТДИ 7%	120	36,1	11,3	0,9
ТДИ 7,5%	120	41,9	11,9	1,1
ТДИ 8%	120	48,7	12,3	1,2

Установлено, что при температуре проведения синтеза 120°C и увеличении содержания ТДИ от 6 до 8% масс. ч. вязкость связующего при 60 и 70°C увеличивается, при повышении температуры определения вязкости до 100°C, показатели вязкости становятся близкими по значению.

Поскольку одной из основных задач при изготовлении сферопластика является повышение энергоэффективности и снижение трудоемкости процесса его производства, были определены оптимальные параметры изготовления полимерной основы, установленные в ходе исследования: температура синтеза связующего 120°C, содержание ТДИ 6%. Полученные результаты позволяют добиться необходимых реологических характеристик при динамическом нагревании полимерной основы (вязкость менее 5 Па*с), что обеспечивает возможность дальнейшего введения необходимого количества дисперсных наполнителей.

Сферопластик с регулируемой вязкостью можно получить путем варьирования в его составе содержания дисперсного наполнителя аэросила (неорганического модификатора реологических характеристик). Данный наполнитель позволяет получить композицию с требуемыми свойствами различной консистенции: заливочный и пастообразный (таблица 2).

Таблица 2 - Зависимость вязкости сферопластика от концентрации аэросила

Свойства	Тип 1 (заливочный)	Тип 2 (пастообразный)
Плотность, г/см ³	0,70	0,67
Вязкость при 25°C, Па*с	70 (содержание аэросила 1%)	1200 (содержание аэросила 5,0%)

В результате проведенных исследований установлено, что условным переходом от вязкотекучего в пастообразное состояние сферопластика является вязкость порядка 600 Па·с при 25°С.

В качестве дисперсного наполнителя использованы полые стеклянные микросферы. Применение полых стеклянных микросфер обусловлено их доступностью и комплексом высоких физико-механических свойств. С помощью данного наполнителя также возможно регулирование реологических параметров сферопластика (таблица 3) [16].

Таблица 3 - Свойства сферопластика с различным содержанием полых стеклянных микросфер

№ образца	Состав сферопластика		Вязкость при 80°С, Па*с	Плотность, г/см ³	Прочность при сжатии, МПа	Температура стеклования, °С
	Связующее, %	Сферы стеклянные, %				
1	90	10	183	0,86	63,7	138,5
2	80	20	385	0,63	54,0	139,3
3	75	25	1430	0,50	50,4	138,9

Исследование свойств образцов сферопластика показало, что вязкость сферопластика можно регулировать в зависимости от содержания в его составе микросфер (изменение вязкости в диапазоне от 183 до 1430 Па*с). Увеличение содержания микросфер от 10 до 25% масс. приводит к значительному уменьшению плотности материала с 0,86 до 0,50 г/см³, при одновременном уменьшении прочностных характеристик на сжатие с 63,7 до 50,4 МПа.

Экспериментальным путем установлено, что использование системы содержащей 20-25% стеклянных микросфер и аэросила до 5% масс.ч. позволяет получить сферопластик с регулируемой вязкостью, низкой плотностью и высокими прочностными характеристиками.

В работе проводились исследования реологических и термомеханических свойств сферопластика в зависимости от температуры и времени синтеза (таблица 4).

Таблица 4 - Реологические и термомеханические свойства сферопластика

№ образца	Температура синтеза, °С	Время синтеза, мин	Вязкость сферопластика при 80°С, Па*с	Температура стеклования сферопластика, °С
1	70	30	390	139,2
2	80	30	382	137,8
4	90	30	385	139,3
6	100	30	890	137,6

Установлено, что при температуре смешения компонентов сферопластика до 90°С температура и время синтеза, не оказывают существенного влияния на вязкость сферопластика и его температуру стеклования (137 - 139°С), так как происходит физико-химический процесс гомогенизации компонентов без протекания химической реакции в массе. Изготовление сферопластика при температуре 100°С приводит к значительному увеличению вязкости системы (890 Па*с при 100°С), что значительно усложняет процесс его изготовления. При температуре 90°С смешение компонентов происходит при меньших нагрузках на оборудование вследствие более низкой вязкости композиции.

С целью оптимизации характеристик материала произведена замена толуолдиизоцианата на циклоалифатический амин (изофорондиамин), что позволило не только увеличить срок хранения готового сферопластика, но и существенно повысить прочность при сжатии отвержденного сферопластика (таблица 5).

Таблица 5 - Сравнение свойств сферопластика с применением изофорондиамина и толуолдиизоцианата

Наименование свойств	Сферопластик с применением изофорондиамина		Сферопластик с применением толуолдиизоцианата	
	Тип 1 (заливочный)	Тип 2 (пастообразный)	Тип 1 (заливочный)	Тип 2 (пастообразный)
Плотность, г/см ³	0,65	0,62	0,70	0,67
Прочность при сжатии при температуре 20°C, МПа	82	71	65	54
Температура стеклования отвержденного сферопластика, °C	134	133	139	137

Обсуждение и заключение

В результате проведенной работы был осуществлен выбор параметров и определены соотношения компонентов заполнителя-сферопластика марки ВПЗ-21. Разработанный сферопластик представляет собой двухкомпонентную систему: эпоксидная основа и отверждающая система; изготавливается двух типов: заливочный и пастообразный.

Физико-механические свойства сферопластика марки ВПЗ-21 представлены в таблице 6.

Таблица 6 - Физико-механические свойства сферопластика марки ВПЗ-21

Наименование свойств	Сферопластик марки ВПЗ-21		Сферопластик Epopcast 1656-A/B (Huntsman)	Сферопластик Epopcast 1661 (Huntsman)
	Тип 1 (заливочный)	Тип 2 (пастообразный)		
Температура отверждения сферопластика, °С	130	130	120	180
Плотность, г/см ³	0,64-0,65	0,61-0,63	0,80	0,60
Прочность при сжатии при 20°С, МПа	74-84	67-76	55	60

Сферопластик марки ВПЗ-21 применен при изготовлении конструктивно-подобного образца многослойной (сотовой) конструкции (рис. 1) с наполнителем АМг2-Н-2.5-30 и обшивками на основе препрега углепластика марки ВКУ-45/УМТ-3К.РТН и препрега стеклопластика марки ВПС-53/120. Совмещение обшивок из ПКМ и сотового наполнителя проводилось с использованием клея на основе клеевого связующего марки ВСК-48 [17].

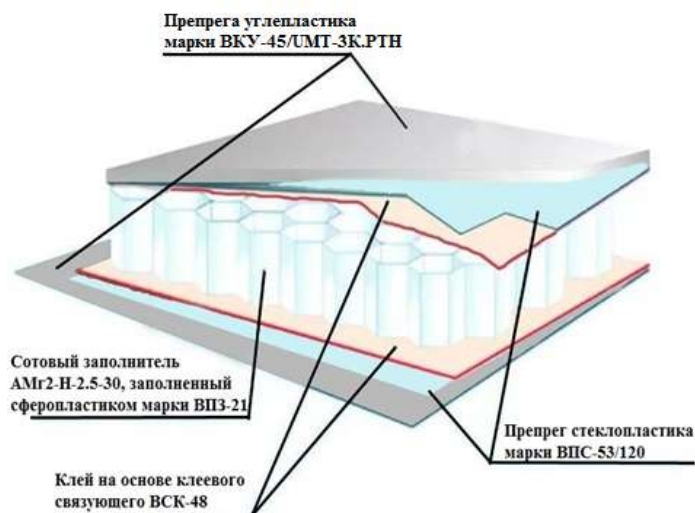


Рисунок 1 - Схема изготовления конструктивно-подобных образцов многослойных (сотовых) конструкций из ПКМ, заполненных сферопластиком марки ВПЗ-21

Установлено, что при изготовлении конструктивно-подобных образцов наблюдается однородность заполнения сот сферопластиком ВПЗ-21. Прочность на сжатие образцов, вырезанных из КПО, составила:

- для незаполненных участков – 24 МПа (среднее значение);
- для участков, заполненных сферопластиком – 115 МПа (среднее значение).

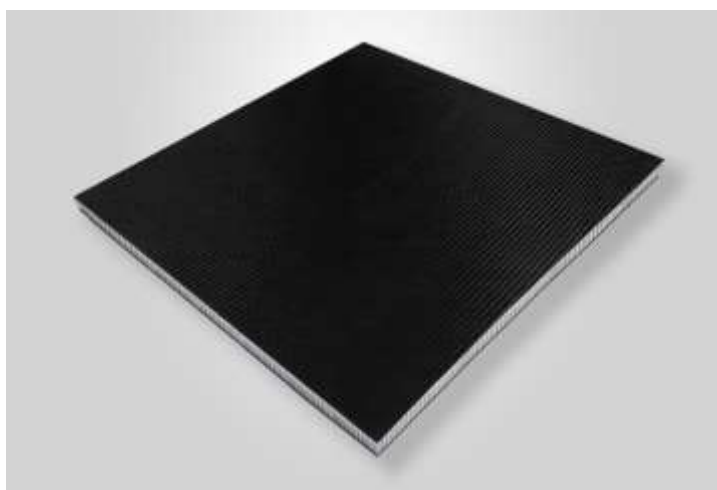


Рисунок 2 - Образец сотовой конструкции со сферопластиком

Выводы

1. Установлено, что температура синтеза 120°C , содержание ТДИ 6% масс.ч. и вязкость полимерной основы сферопластика до $5 \text{ Па}\cdot\text{с}$ в диапазоне температур $70\text{-}100^{\circ}\text{C}$ позволяют получить требуемые реологические характеристики полимерной основы сферопластика для введения дисперсных наполнителей.

2. Установлена зависимость вязкости сферопластика от содержания высокодисперсного наполнителя – аэросила, которое варьируется от 1 % масс. (для заливочного сферопластика) до 5 % масс. (для пастообразного сферопластика).

3. Установлено, что содержание полых стеклянных микросфер 10-25% в системе позволяет получить сферопластик с регулируемой вязкостью от 183 до $1430 \text{ Па}\cdot\text{с}$, плотностью $0,86\text{-}0,50 \text{ г/см}^3$ и прочностью при сжатии $63,7\text{-}50,4 \text{ МПа}$.

4. Разработан состав и технология изготовления сферопластика марки ВПЗ-21 с регулируемой вязкостью для совместного формования с препрегами полимерных композиционных материалов разработки ФГУП «ВИАМ», предназначенный для заполнения участков многослойных сотовых конструкций изделий авиационной техники.

Литература

1. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра //Металлы Евразии. 2015. № 1. С. 36-39.
2. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки - основа инноваций // Крылья Родины, 2016. №5. С.8-18.
3. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1. С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
4. Каблов Е.Н. Материалы - основа любого дела// Деловая слава России, 2013. №2. С.4-9.
5. Костюков В.И. Применение конструкционных пластмасс в производстве летательных аппаратов, под ред. А. Л. Абибова, М., 1971. С. 192-196.
6. А.Г. Захаров, А.Н. Аношкин, В.Ф. Копьев. Исследование новых видов наполнителей из полимерных композиционных материалов для многослойных звукопоглощающих конструкций. Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Аэрокосмическая техника. 2017. № 51. С. 95-103.
7. Берлин А.А., Шутов Ф.А. Стеклопластики на основе капиллярных волокон и микросфер// В сб.: Авиационные материалы на рубеже XX – XXI веков/ ОНТИ ГП ВИАМ. 1994. С. 197-204.
8. Б.Ф. Павлюк. Основные направления в области разработки полимерных функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии, 2017. №S. С. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.

9. Петрова А.П., Мухаметов Р.Р., Шишимиров М.В., Павлюк Б.Ф., Старостина И.В. Методы испытаний и исследований терморезистивных связующих для полимерных композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №12. Ст.07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 25.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-62-70
10. Соколов, И.И. Сферопластики на основе терморезистивных связующих для изделий авиационной техники: дис. ...канд. техн. наук: 15.06.09/ Соколов Игорь Ильиодорович. – М., 2013. – 127 с.
11. Кириллов В.Н., Вапиров Ю.М., Дрозд Е.А. Исследование атмосферной стойкости полимерных композиционных материалов в условиях атмосферы теплого влажного и умеренно теплого климата //Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 31-38
12. Соколов И.И., Минаков В.Т. Сферопластики авиационного назначения на основе эпоксидных клеев и дисперсных наполнителей. Клеи. Герметики, Технологии. 2012. №5. С. 22-26.
13. Соколов И.И., Коган Д.И., Раскутин А.Е., Бабин А.Н., Филатов А.А., Морозов Б.Б. Многослойные конструкции со сферопластиком для изделий авиационной техники. Конструкции из композиционных материалов. 2014. №1 (133). С. 37-42.
14. Берлин А.А., Шутов Ф.А. Упрочненные газонаполненные пластмассы. Синтактные пенопласты. М.: Химия, 1980. С. 158 – 215.
15. Панин В.Ф., Гладких Ю.А. Конструкции с наполнителем: Справочник. – М.: Машиностроение, 1991. – 272 с.: ил.
16. 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: 10.18577/2071-9140-2017-0-4057-55.

17. И.Д. Симонов-Емельянов, А.Н. Трофимов, В.И. Соколов, А.Ю. Зарубина, С.И. Синегаяева, Д.А. Трофимов. Обобщенные параметры структуры и реологические свойства дисперсно-наполненных эпоксидных олигомеров с инертным растворителем. Клеи. Герметики, Технологии. 2018, № 5. С. 11-17.

18. Петрова А.П., Малышева Г.В. Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги //под науч. ред. Е.Н. Каблова; М.: ФГУП "ВИАМ" 2017. 472 с.

УДК 678.012

Стойкость арамидных органоластиков к воздействию условий природной среды

Колобков А.С.¹, к.т.н.; Кулагина Г.С.¹, к.х.н.; Железина Г.Ф.¹, к.т.н.

admin@viam.ru; gskulagina@gmail.com; jelezina@yandex.ru

¹ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ (ФГУП «ВИАМ»)»

***Аннотация:** Исследовано влияние факторов внешней среды на климатическую стойкость арамидных органоластиков различного состава. Показано, что, несмотря на повышенное влагопоглощение, арамидные органоластики не уступают угле- и стеклопластикам по стойкости к климатическому старению. Наибольшую стойкость к воздействию условий природной среды проявляют органоластики на основе новых арамидных волокон типа Русар НТ и эпоксидных модифицированных связующих расплавленного типа.*

Ключевые слова:

aramидные волокна, органоластик, полимерные композиты, климатическое старение

Срок службы элементов авиационных конструкций из полимерных композитов зависит от интенсивности климатического старения материалов – совокупности физико-химических процессов, протекающих под действием факторов внешней среды и приводящих к снижению их механических и эксплуатационных свойств. [1]. Важным направлением является совершенствование состава и структуры полимерных композиционных материалов с позиций обеспечения устойчивости к воздействию факторов природной среды. Эта проблема особенно актуальна для арамидных органопластиков, которые благодаря своему составу, имеют ряд особенностей взаимодействия с внешней средой [2]. Недостатком органопластиков является то, что по сравнению с полимерными композитами, армированными стеклянными и углеродными волокнами, органопластики в большей степени сорбируют воду, поскольку в процессе сорбции участвует не только полимерная матрица, но и сами армирующие полимерные волокна. В тоже время органопластикам свойственны и положительные качества (однородность структуры, отсутствие резкого градиента плотностей между матрицей и армирующим волокном [3]), которые положительно влияют на стойкость арамидных органопластиков к старению.

В своем развитии органопластики прошли несколько этапов. Первый этап – это органопластики на основе высокопрочных арамидных волокон СВМ и растворных эпоксидных связующих. Волокна СВМ – первое поколение российских высокопрочных арамидных волокон, которые не имели такой устойчивости к поглощению влаги, как разработанные впоследствии арамидные волокна второго и третьего поколения (Руслан, Русар-С, Русар НТ). Для органопластиков на основе волокон СВМ характерно высокое водопоглощение (до 3,0%-4,0%). До 2005 г. во ФГУП «ВИАМ» основе волокон СВМ разработано несколько марок органопластиков (Органит 7Т, Органит 7ТЛ, Органит 11 ТЛ, Органит 18Т, и

др.), которые были внедрены в ряд авиационных конструкций (Ту-204, Ту-214, Ту-334, Ан-140 и др.) и успешно прошли эксплуатацию в их составе [4].

Второй этап совершенствования органопластиков – это использование для их армирования арамидных волокон второго поколения типа Руслан (производитель АО «Каменскволокно»), более стойких к поглощению влаги, чем волокна СВМ. На основе тканей из нитей Русар и эпоксидных растворных связующих ЭДТ-69Н(М), ЭНФБ-2М, ВС-2526К разработаны органопластики марок Органит 12Т(М)-Рус, Органит 18Т-Рус, Органит 16Т-Рус с повышенными на 20-30% механическими и эксплуатационными характеристиками по сравнению с органопластиковыми на основе волокон СВМ и повышенной стойкостью к поглощению влаги (влагопоглощение не более 2,0%). [5].

В настоящее время работы по совершенствованию органопластиков ведутся за счет использования армирующих наполнителей из новых влагостойких арамидных волокон типа Русар НТ (производитель АО НПО «Термотекс») и современных технологий их пропитки расплавленными полимерными связующими. По сравнению с волокнами СВМ и Руслан, арамидные волокна Русар-НТ содержат в химической структуре меньшее количество активных групп, способных адсорбировать молекулы воды, и более совершенную с точки зрения устойчивости к поглощению влаги надмолекулярную структуру [5, 6].

В данном докладе представлены результаты исследования климатической стойкости органопластиков на основе арамидных волокон первого, второго и третьего поколения при испытаниях в различных климатических условиях. Сведения об исследуемых органопластиках представлены в табл. 1.

Влияние условий природной среды на стойкость арамидных органопластиков к старению. Известно, что основными факторами, провоцирующими старение полимерных композиционных материалов

являются влага, повышенная температура, солнечная радиация [7-9]. На рисунке 1 показано, как изменяется прочность при изгибе серийного органопластика первого поколения Органит 12Т при экспозиции в различных условиях природной среды: в зоне теплого влажного климата, зоне холодного климата и т.д. (Экспонирование на открытом стенде без защитного лакокрасочного покрытия). Под влиянием климатических условий происходит монотонное снижение прочности органопластика, и после 5 лет экспозиции уровень сохранения прочности при изгибе составило 55-57% от исходного значения. Наибольшее снижение прочности органопластика наблюдается в зоне теплого влажного климата, наименьшее – в зоне холодного климата.

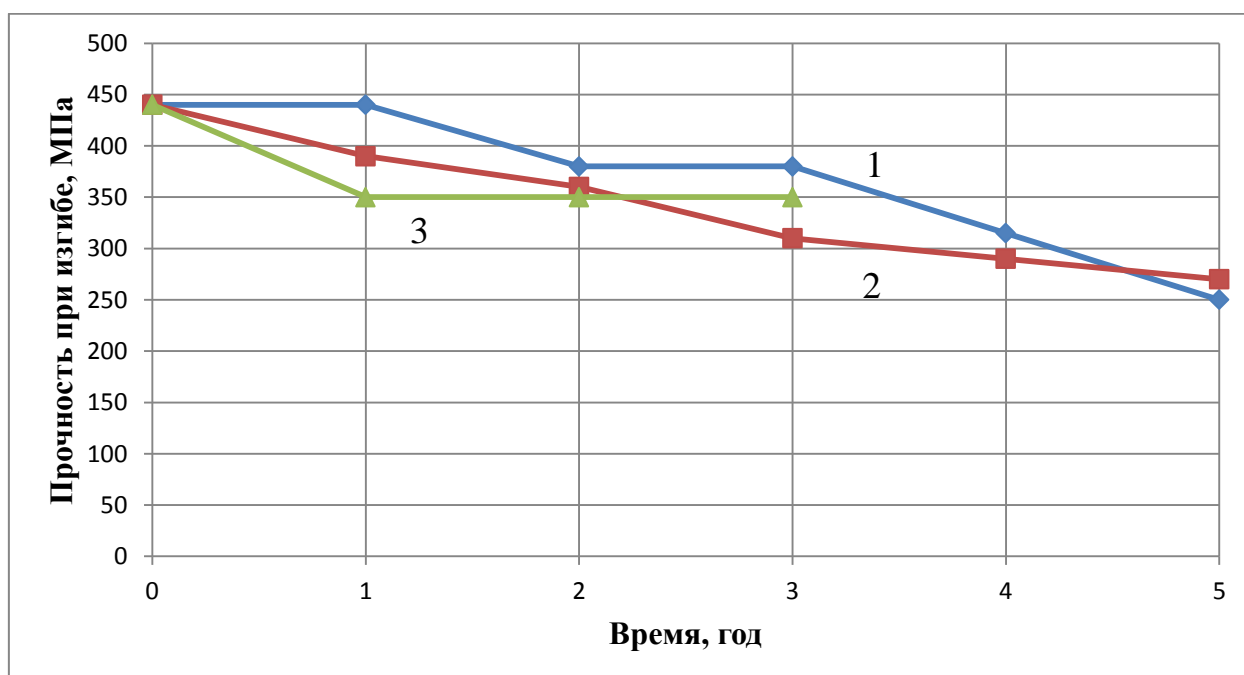


Рис. 1 - Прочность при изгибе органопластика Органит 12Т после экспозиции на открытой площадке в различных климатических зонах:

1 – умеренно холодный климат; 2 – теплый влажный климат; 3 – холодный климат.

На рисунке 2 показано изменение прочности при растяжении органопластиков Органит 10Т и Органит 12Т после длительной экспозиции в зоне теплого влажного климата г. Батуми. Уровень сохранения прочности при растяжении органопластика Органит 10Т после 18 лет экспозиции на

открытом стенде без защиты лакокрасочным покрытием составляет 71 %. Органопластик Органит 12Т сохраняет 51 % прочности при растяжении после 12 лет экспозиции в незащищенном состоянии при воздействии атмосферных условий теплого влажного климата. Представленные данные свидетельствуют о высокой климатической стойкости арамидных органопластиков. В процессе старения органопластиков наблюдаются типичные для полимерных композитов изменения поверхности листов: эрозионные поражения полимерной матрицы, оголение и разрушение армирующих волокон, влияющие на прочность материала [10]. Однако, следует отметить, что в реальных условиях эксплуатации изделий эти явления отсутствуют благодаря наличию лакокрасочных покрытий, обеспечивающих защиту поверхности элементов авиационных конструкций от внешних факторов.

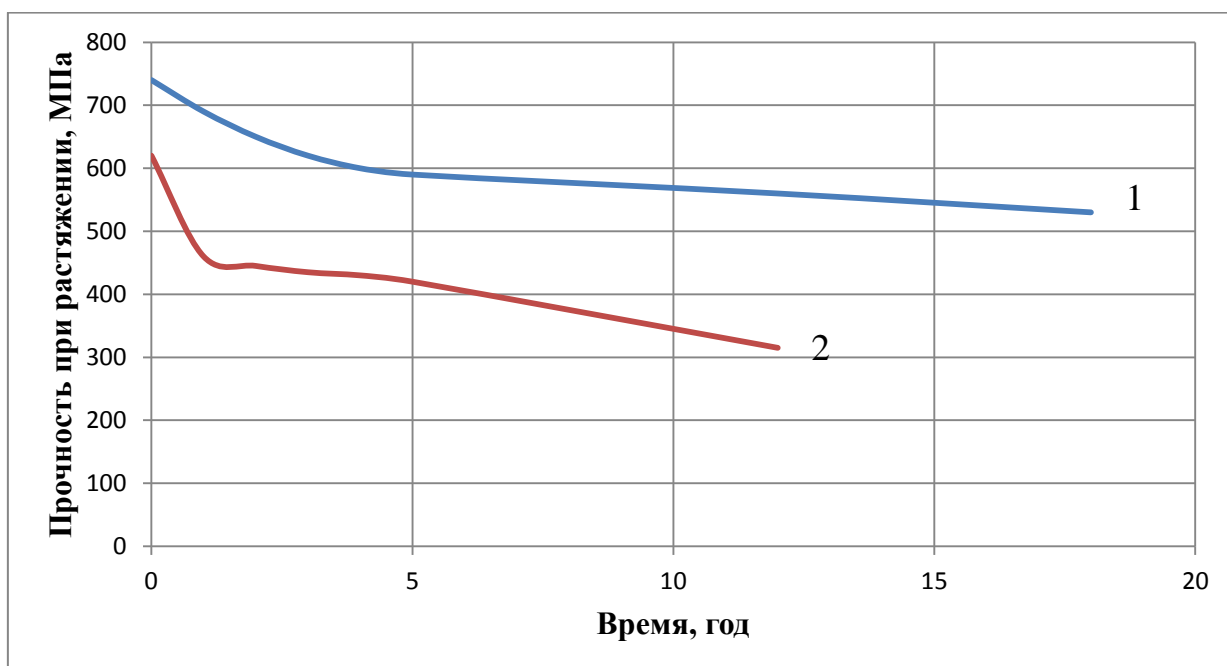


Рис. 2 - Прочность при растяжении органопластиков после экспозиции на открытой площадке в условиях теплого влажного климата:
1 – Органит 10Т; 2 – Органит 12Т.

В таблице 1 приведены результаты лабораторных исследований тропической стойкости арамидных органопластиков различного состава. Уровень сохранения прочностных свойств органопластиков составляет не менее 74% после экспозиции в течение трех месяцев в камере тропического климата. Наибольшую стойкость к старению в тропических условиях проявляют органопластики с меньшим влагопоглощением: Органит 16Т-Рус, Органит 18НЖ-Рус. Уровень сохранения прочности стекло- и углепластиков [11], в аналогичных условиях составляет 70 – 85 %. Таким образом, по устойчивости к тропическим условиям органопластики не уступают другим полимерным композиционным материалам, несмотря на большее по сравнению со стекло- и углепластиковыми влагопоглощение.

Таблица 1 - Тропическая стойкость органопластиков (в лабораторных условиях)

Марка материала	Свойства, МПа	Продолжительность выдержки, мес.				Уровень сохранения свойств, %	Водопоглощение за 120 сут., %
		0	1	2	3		
Органит 10Т	Прочность при изгибе	470	420	450	450	93	2,00
Органит 11Т	Прочность при изгибе	445	450	400	-	89	2,01
	Прочность при растяжении	640	590	565	560	87	
	Прочность при сжатии	195	185	180	145	74	
Органит 12Т	Прочность при изгибе	440	390	365	-	83	2,40
Органит 16Т-Рус	Прочность при изгибе	520	525	515	520	100	1,10
Органит 18НЖ-Рус	Прочность при изгибе	710	710	710	710	100	1,45

Для обеспечения эксплуатационной надежности полимерных композитов важно, чтобы поглощенная атмосферная влага не приводила к необратимым изменениям их структуры и свойств. При эксплуатации авиационной техники материалы могут подвергаться нагреву или

воздействию пониженных температур, в том числе после увлажнения в природной среде. Исследовали, как изменяются свойства органопластика Органит 7ТЛ, если сорбированную влагу удалить путем нагрева, или подвергнуть длительному замораживанию в составе влагонасыщенных образцов. В таблице 2 приведены свойства образцов органопластика Органит 7ТЛ после длительной выдержки в тепловлажностных условиях и затем подвергнутых сушке для удаления сорбированной влаги, а также приведены свойства образцов, подвергнутых длительному замораживанию при температуре -30°C после тепловлажностного старения.

Таблица 2. Влияние тепло влажностного старения с последующей сушкой или охлаждением на свойства органопластика Органит 7ТЛ.

Свойства	Воздействие	Продолжительность старения, мес.			
		0	2	4	10
Прочность при растяжении, МПа:	Тепло-влажностное старение	820	770	703	522
	Сушка после старения	-	890	840	755
	Охлаждение после старения	-	790	704	544
Прочность при изгибе, МПа	Тепло-влажностное старение	510	525	423	383
	Сушка после старения	-	572	-	567
	Охлаждение после старения		476	416	358
Прочность при сжатии, МПа	Тепло-влажностное старение	300	293	275	225
	Сушка после старения		368	328	314
	Охлаждение после старения		290	270	223

Примечание: условия тепло влажностного старения – влажность 100%, температура 60°C ; условия охлаждения – температура минус 30°C , продолжительность 1 мес.

Как следует из табл. 2, после удаления сорбированной влаги происходит восстановление прочности органопластика Органит 7ТЛ на 92 % при растяжении, до исходных значений (100%) при изгибе и сжатии от уровня прочности образцов, не подвергнутых тепло-влажностному старению. Способность к восстановлению механических свойств после удаления сорбированной влаги – важное качество арамилных органопластиков, положительно влияющее на стойкость к старению.

Из приведенных в таблице 2 данных также следует, что при замерзании сорбированной влаги не происходит дальнейшего снижения прочности органопластика. Уровень сохранения прочности «замороженных» после тепло-влажностного старения образцов органопластика Органит 7Т практически такой же, как до замораживания. Таким образом, органопластикам свойственна не только высокая стабильность механических свойств во влажном состоянии, но и практически полное восстановление этих свойств при десорбции воды.

Значимым фактором, влияющим на изменение механических свойств полимерных материалов в природной среде, является присутствие механических нагрузок [12]. На рис. 3 показано, как изменяется прочность при растяжении органопластика Органит 7Т после длительной экспозиции в условиях теплого влажного климата в свободном состоянии и в случае приложения растягивающей нагрузки двух уровней: 136 МПа и 272 МПа. Снижение прочности органопластика, экспонированного в нагруженном состоянии, проявляется в большей степени, чем в ненагруженном. Прочность при растяжении органопластика после экспонирования в теплом влажном климате в течение пяти лет под нагрузкой составляет 70-75 % (в зависимости от уровня нагружения) прочности органопластика, экспонированного в свободном состоянии. При этом следует отметить, что значение прочности органопластика после 5 лет климатического старения под растягивающей нагрузкой остается достаточно высоким и составляет 58% от прочности материала, не подвергнутого старению. По уровню устойчивости к одновременному воздействию климата и механических нагрузок арамидные органопластики не уступают композитам на основе стеклянных и углеродных волокон, описанным в работах [13-14].

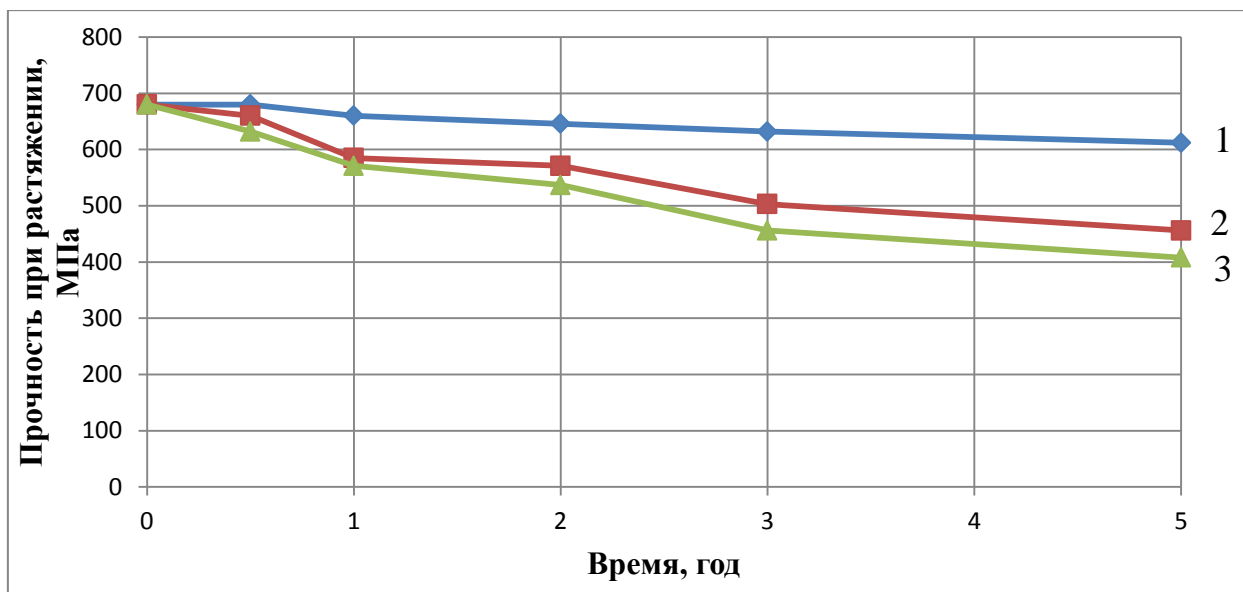


Рис. 3 - Прочность при растяжении органопластика Органит 7Т после экспозиции на открытой площадке в условиях теплого влажного климата в свободном и нагруженном состоянии:

1 – свободное состояние; 2 – под растягивающей нагрузкой 136 МПа (20% от прочности при растяжении); 3 – под растягивающей нагрузкой 272 МПа (40% от прочности при растяжении)

Таким образом, анализ изменения свойств органопластиков под влиянием природных условий различных климатических зон показывает, что арамидные органопластики имеют высокую стойкость к старению, в том числе в условиях теплого-влажного климата (сохранение прочности не менее 70 % после 5 лет экспозиции) и не уступают в этом отношении композитам на основе стеклянных и углеродных волокон, несмотря на повышенное по сравнению с ними поглощение влаги.

Влияние состава арамидных органопластиков на стойкость к старению. Одним из преимуществ полимерных композиционных материалов является возможность широкого варьирования состава и структуры для достижения в конструкции требуемого уровня свойств и реализации тем самым современной концепции единства разработки «материал – технология – конструкция» [15-17]. При разработке стойких к старению полимерных композиционных материалов важным является выбор армирующего

наполнителя и полимерной матрицы - компонентов, ответственных за уровень влагопоглощения и стабильность свойств материала в тепло-влажностных условиях.

На рисунке 4 показано влияние типа армирующего арамидного волокна (СВМ и Руслан) на устойчивость к старению армированного ими органопластиков в условиях умеренно холодного климата. Уровень сохранения прочности при изгибе органопластика Органит 18Т-Рус на основе ткани из нити Руслан после 5 лет экспозиции составляет 90 %, что на 24% выше, чем у органопластика Органит 18Т на основе ткани из нити СВМ. Использование волокна Руслан взамен менее устойчивого к поглощению влаги волокна СВМ позволило существенно повысить стойкость органопластика к старению.

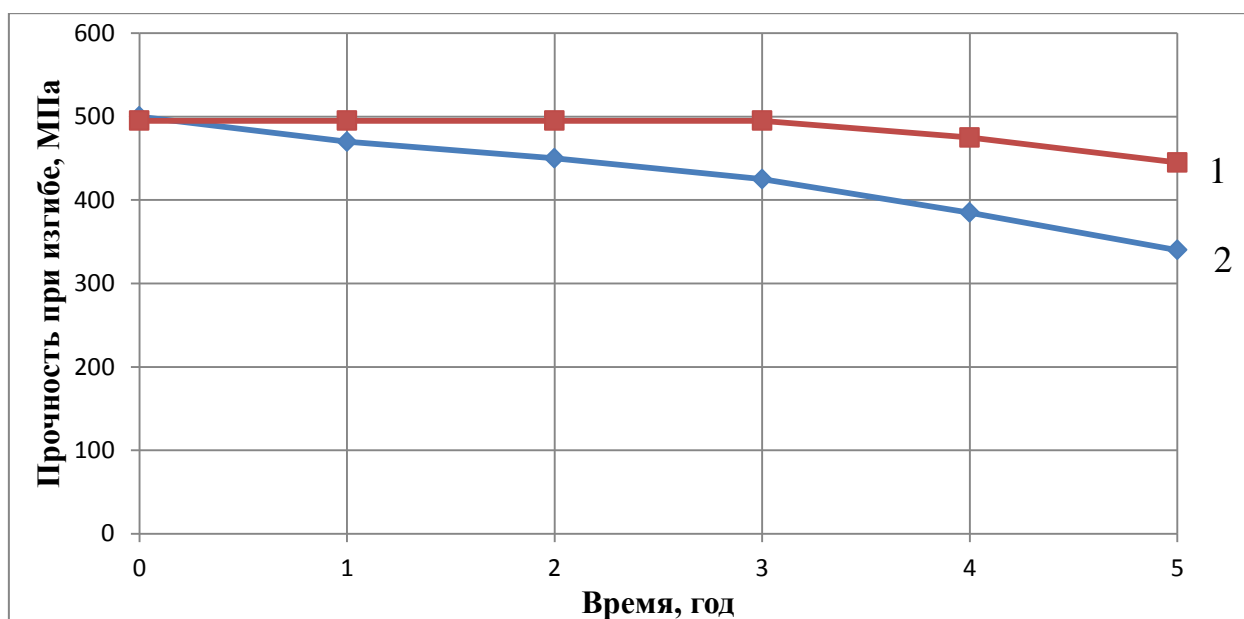


Рис. 4 - Прочность при изгибе органопластиков после экспозиции на открытой площадке в условиях умеренно холодного климата:

1 – Органит 18Т-Рус на основе ткани из нитей Русар; 2 – Органит 18Т на основе ткани из нитей СВМ

В таблице 3 представлены результаты исследования влияние типа полимерной матрицы на стойкость органопластиков к тепло-влажностному старению. Для изготовления органопластиков использовали ткань из нитей Руслан оксидные связующие марок ЭДТ-69Н(М), ЭНФБ-2М (растворные),

ВК-36, ВСК-14-3 (расплавные). Установлено, что органопластики на основе расплавных эпоксиполисульфоновых связующих проявляют более высокую стойкость к старению. Полимерная матрица на основе расплавных эпоксиполисульфоновых связующих отличается повышенной герметичностью и монолитностью, благодаря высокомолекулярному модификатору – полисульфону, и применению без растворной технологии получения препрега, исключая образование пор из-за остатков растворителя [18].

Таблица 3 - Влияние типа связующего на тепло-влажностное старение органопластика

Марка органопластика	Тип и марка связующего	Прочность при изгибе органопластика, МПа после термовлажностного старения, мес.					
		0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
Органит 12Т(М)-Рус	Эпоксидное растворное связующее ЭДТ-69Н(М)	455	-	445	445	450	440
Органит 18Т-Рус	Эпоксидное растворное связующее ЭНФБ-2М	500	505	500	-	500	485
ВКО-19	Эпоксипосульфоновое пленочное связующее ВК-36	510	-	500	-	520	500
Опытный Руслан/ВСК-14-3	Эпоксипосульфоновое Расплавное связующее ВСК-14-3	500	-	475	-	530	510

Примечание: условия тепло влажностного старения – температура 70⁰С, влажность 98%

Уровни влагопоглощения авиационных органопластиков различных марок значительно отличаются между собой, что видно на рисунке 5, где представлены кривые сорбции органопластиков во влажной среде. Влагопоглощение органопластиков первого поколения на основе волокон СВМ и растворных связующих составляет 2,0-2,1%. Органопластики второго поколения на основе волокон Руслан имеют уровень влагопоглощения 1,6-1,8%. Наибольшей стойкостью к поглощению влаги (влагопоглощение 1,1%) обладают органопластики третьего поколения на основе волокна Русар НТ и эпоксидных модифицированных связующих расплавного типа.

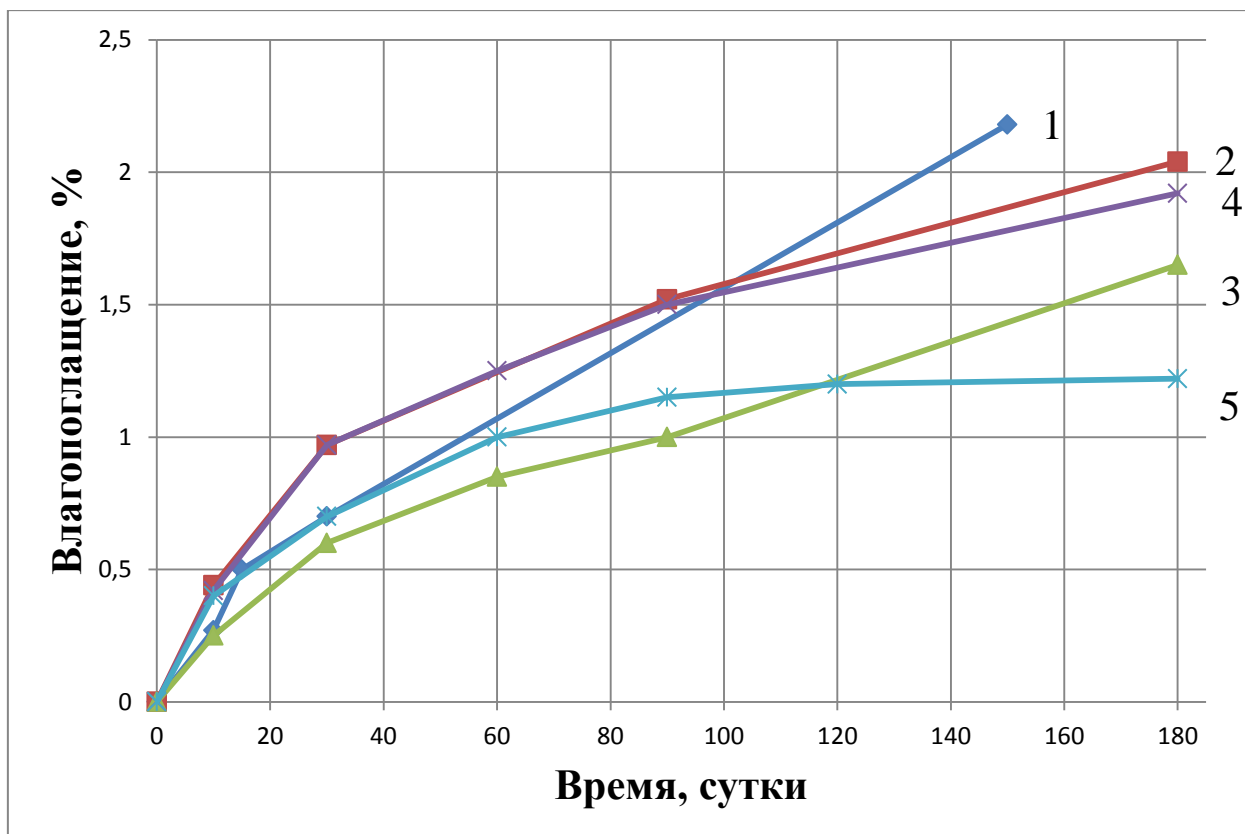


Рис. 5 - Водопоглощение органопластиков:
 1 – Органит 10Т; 2 – Органит 18Т; 3 – Органит 16Т-Рус 4 – Органит 18Т-Рус;
 5 – Органит Русар НТ/ВСК-14-3;

На основании проведенных исследований установлено, что стойкость к старению органопластиков в значительной мере зависит от типа арамидных волокон и связующего. Перспективными в этом отношении являются армирующие наполнители на основе новых арамидных волокон типа Русар НТ в сочетании с полимерными матрицами на основе эпоксидных модифицированных связующих расплавного типа.

Заключение

Показано, что климатическая стойкость арамидных органопластиков находится на уровне климатической стойкости угле- и стеклопластиков, несмотря на повышенную, по сравнению с ними сорбцию влаги. Сохранение прочности при растяжении органопластика Органит 10Т после 18 лет экспозиции на открытом стенде без защиты лакокрасочным покрытием составило 71 %.

Установлено, что отличительной особенностью органопластиков является способность к восстановлению свойств после удаления влаги (сушки), сорбированной материалом при длительной экспозиции в условиях тепло-влажностной среды. Показано, что арамидные органопластики не уступают стекло- и углепластикам по уровню устойчивости к одновременному воздействию природной среды и механических нагрузок.

Исследования показали, что стойкость органопластиков к климатическому старению зависит от типа арамидных волокон и эпоксидного связующего. Наибольшую стойкость к старению проявляют органопластики на основе арамидных волокон третьего поколения типа Русар НТ и эпоксидных модифицированных связующих расплавленного типа. Применение новых арамидных органопластиков с повышенной стойкостью к воздействию природно-климатических условий позволит повысить надежность работы авиационной техники при ее базировании в различных районах земного шара.

Литература

1. Каблов Е.Н., Старцев О.В. Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях (обзор) // Авиационные материалы и технологии, 2015. №4.(37). С.38-52.
2. Железина Г.Ф., Гуляев И.Н., Соловьева Н.А. Арамидные органопластики нового поколения для авиационных конструкций // Авиационные материалы и технологии, 2017. №5. С. 368–378. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-368-378.
3. Шульдешова П.М., Железина Г.Ф. Влияние атмосферных условий и запыленности среды на свойства конструкционных органопластиков // Авиационные материалы и технологии, 2014. №1. С. 64–68. DOI 10.18577/2071-9140-2014-0-1-64-68.
4. Железина Г.Ф., Войнов С.И., Плетинь П.И., Вешкин Е.А., Сатдинов Р.А. Разработка и производство конструкционных органопластиков для

авиационной техники // Известия самарского научного центра РАН, 2012. Т. 14. №4. С. 411-416

5. Железина Г.Ф., Войнов С.И., Черных Т.Е., Черных К.Ю. Новые арамидные волокна Русар НТ для армирования конструкционных органических полимеров // Вопросы материаловедения, 2015. №1 (81). С. 60-72.

6. Железина Г.Ф., Тихонов И.В., Черных Т.Е., Бова В.Г., Войнов С.И. Арамидные волокна третьего поколения Русар НТ для армирования органических полимеров авиационного назначения // Научно-технический журнал «Пластические массы» 2019 г. №3-4, стр. 43-47

7. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическая сое старение композиционных материалов авиационного назначения. I. Механизмы старения. // Деформация и разрушение материалов, 2010. №11.С. 19-27

8. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии, 2018. №2. С. 47 - 58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.

9. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагоднасыщение конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов. // Авиационные материалы и технологии. 2017. №2. С. 56-68. DOI 10.18577-2071-9140-2017-0-2-56-68.

10. Деев И.С., Курышев Е.В., Лонский С.Л., Железина Г.Ф. Влияние длительного климатического старения на микроструктуру поверхности эпоксидных органических полимеров и характер ее разрушения в условиях изгиба // Вопросы материаловедения 2016; №3 (87). С. 104-114

11. Авиационные материалы: справочник в 13 т. / под ред. Е.Н. Каблова. 7-е изд., доп. и перераб. М.: ВИАМ, 2015. Т. 13: Климатическая и микробиологическая стойкость неметаллических материалов. 270 с.

12. 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.

13. Ткаченко В.Н., Гуняев Г.М. Климатическая стойкость углепластиков под нагрузкой // Авиационные материалы. Коррозия и старение материалов в морских субтропиках / под. ред. Б.В. Перова, В.А. Засыпкина. М., ВИАМ, 1983. С. 18-31.

14. Панферов К.В., Романенков И.Г., Абашидзе Г.С. Атмосферостойкость стеклопластиков, находящихся под нагрузкой // Пластические массы 1968, №6. С 32-33.

15. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // Металлы Евразии, 2012. №3. С. 10–15.

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

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

18. Деев И.С., Железина Г.Ф., Лонский С.Л, Куршев Е.В. Особенности формирования микроструктуры полимерной матрицы в органопластике на основе многокомпонентного связующего // Труды ВИАМ, электрон. науч.-технич. журнал 2019 №5 (77) URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 12.08.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-22-31

УДК 678

Испытания углепластиков на основе альтернативных углеродных наполнителей

Морозов Б.Б.¹; Филатов А.А.¹, к.т.н.

elk.okb@sukhoi.org

Филиал ПАО «Компания «Сухой» «ОКБ Сухого»

Аннотация: В работе показано, что углепластики ВКУ-30К.УМТ49 и ВКУ-30КР14535 являются идентичными и могут быть взаимозаменяемыми в деталях из ПКМ.

Ключевые слова:

полимерные композиционные материалы, препрег

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) заняли существенное место в различных отраслях промышленности благодаря своим специфичным свойствам: коррозионной стойкости, низкой плотности, высоким удельным упруго-прочностным характеристикам и высокой технологичности. Все возрастающую долю полимерные композиционные материалы занимают в современных изделиях авиационной техники. Прогресс в этой области неразрывно связан с успехами разработчиков материалов. Начало текущего тысячелетия отечественное авиастроение встретило с материалами, разработанными еще во времена Советского союза. По объективным причинам, прогресс в области создания новых материалов существенно замедлился.

Недостаточные на современном уровне упруго-прочностные характеристики материалов приходилось компенсировать конструктивными решениями. В частности - широким применением изделий трехслойной конструкции с сотовым наполнителем. Для изготовления изделий подобной конструкции наиболее полно подходит углепластик на основе так называемого клеевого препрега. В связи с тем, что содержащееся в клеевом препреге связующее не только формирует матрицу будущего пластика, но также обеспечивает его склейку с сотовым наполнителем, трехслойные агрегаты могут быть изготовлены за один цикл формования, что упрощает подгонку сотового наполнителя, сокращает трудоемкость и цикл изготовления. В качестве основного материала для изготовления обшивок панелей трехслойной конструкции в ОКБ Сухого был принят углепластик на основе клеевого препрега марки КМКУ-3.150.Э01.

Следует отметить, что внедрение нового материала происходило в условиях жестких временных рамок проекта. Значительное количество экспериментальных работ выполнялось параллельно. ФГУП «ВИАМ» была завершена паспортизация углепластика ВКУ-17КЭ01, определены характеристики монослоя как в исходном состоянии, так и после воздействия

климатических факторов. Основные механические характеристики приведены в Таблице 1.

Таблица 1

Марка материала	δ моно слоя, мм	σ_1 , МПа	E_1 , ГПа	σ_2 , МПа	E_2 , ГПа	μ_1	σ_{-1} , МПа	E_{-1} , ГПа	σ_{-2} , МПа	τ_{13} , МПа	τ_{12} , МПа
ВКУ-17КЭ01	$0,14 \pm 0,01$	900	120	46	8	0,33	1025	110	156	82	92

При изготовлении натуральных деталей и агрегатов, потребовавших существенного увеличения объемов потребляемого материала, была выявлена нестабильность механических характеристик углепластика на основе клеевого препрега КМКУ-3.150.Э01. Например, в 2008 году по одной из партий поставки были выявлены следующие отклонения показателя прочности при растяжении: 10 партий материала обладали прочностью в интервале $80 \dots 90$ кгс/мм², 14 партий – в интервале $70 \dots 80$ кгс/мм².

Для преодоления выявленных отклонений были разработаны мероприятия по повышению стабильности характеристик указанного материала: разработаны и внедрены новые технические условия на углеродную ленту марки ЭЛУР-П-КП, введен покатушечный контроль препрега. В результате предпринятых шагов удалось стабилизировать состояние с качеством поставляемого материала, но привело к существенному удорожанию как полуфабриката, так и изделий из него. Так, с момента начала использования в качестве наполнителя углеродной ленты ЭЛУР-П-КП 70...75% материала имеют показатель прочности при растяжении не менее 90 кгс/мм².

В 2009 году в связи с резким сокращением спроса на ПАН-нить с линейной плотностью 33,3 текс, остро встал вопрос стабильности производства углеродной ленты ЭЛУР-П-А

В июле-августе 2009 года, по результатам проработки различных вариантов альтернативных наполнителей для изготовления деталей из ПКМ

изделия Т-50, с учетом минимизации вносимых в документацию изменений, принято решение о переходе к использованию углепластиков на основе специальной модификации углеродной ленты УОЛ-300-Р на основе жгута УКН-М 2,5К. ФГУП «ВИАМ» был разработан углепластик ВКУ-17КУОЛ (препрег КМКУ-3м.150.УОЛ), обладающий сходными технологическими свойствами и одинаковой толщиной монослоя с углепластиком ВКУ-17КЭ01. Модификация материала происходила путем замены марки углеродного наполнителя. Полимерное связующее, производитель препрегов и изготовитель изделий из ПКМ оставались прежними, что предопределяло высокую степень совместимости применяемых материалов. В целях подтверждения эквивалентности материалов, помимо процедуры паспортизации нового углепластика, был проведен комплекс работ по изготовлению образцов со специфической укладкой, аналогичных ранее испытывавшимся. В результате проведенных работ было показано, что углепластик ВКУ-17КУОЛ обладает характеристиками, превосходящими характеристики углепластика ВКУ-17КЭ01, а его технологические свойства и идентичность толщины отвержденного монослоя позволили внедрить новый материал в изделия без их перепроектирования – путем замены марки применяемого полуфабриката.

В 2010 году, в связи с развитием кооперационных связей с зарубежными партнерами, а также локализации производства ряда продуктов на территории РФ, возникла возможность провести оценку возможности внедрения в изделия Компании современных материалов. Совместно с ФГУП «ВИАМ» и российским представительством компании «Porcher» была выбрана однонаправленная углеродная ткань на основе углеродного жгута HTS45. Для сохранения отработанных конструктивно-технологических решений была предпринята попытка дальнейшей модификации клеевого углепластика, в котором углеродный наполнитель УОЛ-300Р замещался углеродной однонаправленной тканью арт.14535.

Сравнительные характеристики материалов приведены в Таблице 2.

Таблица 2

Марка материала	δ монослоя, мм	σ_1 , МПа	E_1 , ГПа	σ_2 , МПа	E_2 , ГПа	σ_{-1} , МПа	E_{-1} , ГПа	σ_{-2} , МПа	τ_{13} , МПа	τ_{12} , МПа
ВКУ-17КУОЛ	0,14 ± 0,01	1360	132	40	7,8	1000	100	290	90	97
ВКУ-30КР14535	0,14 ± 0,01	1720	121	71	10	1135	103	320	105	98

В связи с существенно возросшими характеристиками углепластика применение ВКУ-30КР14535 взамен ВКУ-17КУОЛ с сохранением прежней схемы армирования деталей является не рациональной. Перепроектирование деталей потребовало проведения полного комплекса испытаний как конструктивно-подобных образцов типовых зон, так и статических испытаний деталей и агрегатов.

Наряду с использованием углепластика на основе зарубежного углеродного наполнителя не прекращался мониторинг состояния дел с созданием его отечественных аналогов, прежде всего, проекта «Алабуга».

В связи с ограничениями на поставки зарубежных углеродных наполнителей, а также созданием отечественного углеродного жгута марки УМТ-49S, обладающего характеристиками, близкими к HTS-45, была проведена работа поочередной модификации углепластика – созданию углепластика марки ВКУ-30К.УМТ49.

По результатам паспортизации материала в ФГУП «ВИАМ» была подтверждена идентичность характеристик монослоя. Испытания образцов типовых зон показали близкие результаты для углепластиков ВКУ-30К.УМТ49 и ВКУ-30КР14535. Эти результаты также показали высокую сходимость со статистическими данными по испытаниям образцов-свидетелей натуральных деталей. Дополнительно были проведены испытания конструктивно-подобных образцов, нагруженных сжимающей,

растягивающей нагрузками, а также внутренним давлением. Оценка результатов испытаний приведена в Таблице 3.

Таблица 3

	P14535	UMT-49	
Сжатие, кгс	16160	15936	99%
Растяжение, кгс	5646	5624	100%
Давление, атм.	4,7	4,7	100%

Таким образом, было показано, что углепластики ВКУ-30К.UMT49 и ВКУ-30КР14535 являются идентичными и могут быть взаимозаменяемыми в деталях из ПКМ.

Подход, при котором новый материал создавался за счет модификации предыдущего путем перехода к использованию более прочного (менее дефицитного, более дешевого и т.п.) углеродного наполнителя показал свою эффективность.

УДК 546, 547, 544

Влияние условий микрофазового разделения в системах на основе фенолформальдегидных смол на реакционную способность и параметры массопереноса пиролизатов

Хасков М.А.¹; Синяков С.Д.¹; Гуляев А.И.¹; Шестаков А.М.¹; Сорокин О.Ю.¹;
Давыдова Е.А.¹; Валуева М.И.¹; Зеленина И.В.¹; Сульянова Е.А.¹

khaskov@mail.ru

¹ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ (ФГУП «ВИАМ»)»

Аннотация:

Исследованы условия синтеза углеродной матрицы с различным распределением открытых пор по размеру, а также с различной реакционной способностью, как к окислителям (кислород), так и восстановителям (кремний-цирконий).

Ключевые слова:

фенолформальдегидные смолы; микрофазовое разделение, индуцируемое полимеризацией; пиролиз; распределение пор по размерам; реакционная способность.

Введение

Высокомолекулярные соединения находят широчайшее применение в авиакосмической промышленности, в том числе и как прекурсоры к различным классам конструкционных композиционных материалов, например, полимерным (ПКМ), углерод-углеродным (УУКМ) и керамоматричным (ККМ) [1]. И если температуры эксплуатации конструкционных ПКМ определяются теплостойкостью полимерной матрицы и, в зависимости от типа полимера, обычно лежат в диапазоне от 60 до 400°C, то температуры эксплуатации УУКМ могут быть выше 2000°C в инертной атмосфере, а ККМ – выше 2000°C уже в агрессивных и окислительных средах. Многие методы получения УУКМ и ККМ включают в себя получение полимерного композиционного материала с полимерной матрицей, обладающей высоким коксовым остатком, например, на основе фенолформальдегидных смол. Модификация УУКМ для повышения их термоокислительной устойчивости методом газофазной инфильтрации или получение ККМ методом реактивной инфильтрации расплавом предъявляет к пиролизованной полимерной матрице определённые требования, как по параметрам массопереноса, в частности проницаемости, так и к реакционной способности по отношению к инфильтратам. Например, согласно [2], глубина инфильтрации (h) прямо пропорционально зависит от проницаемости матрицы и определяется по уравнению (1):

$$h^2 = \frac{2 \cdot K \cdot t}{\eta \cdot \Phi} \cdot \Delta P \quad (1),$$

где K – проницаемость матрицы, t – время инфильтрации, η – динамическая вязкость инфильтрата, Φ – пористость матрицы и ΔP – разность давления.

В свою очередь, проницаемость (K), согласно, например, модели с переменным диаметром пор [3], можно выразить уравнением (2):

$$K = C_s \cdot \Phi \cdot \sum_{i=0}^{i=1} f(d_i) \cdot d_i^2 \quad (2),$$

где C_s – геометрической фактор поры (для цилиндрической поры равен $1/32$), d – диаметр поры, $f(d_i)$ – математический вклад поры с радиусом d_i в общее распределение пор по размерам, причём $\sum f(d_i)=1$.

Более того, в случае инфильтрации без использования внешнего давления, основной движущей силой процесса является капиллярное давление (P_c), которое, также зависит от распределения пор по размерам и, согласно [2], может быть выражено уравнением (3):

$$P_c = \frac{2 \cdot \lambda \cdot \gamma_{LV} \cdot \cos \Theta \cdot (1 - \Phi)}{r \cdot \Phi} \quad (3),$$

где λ - геометрический фактор, γ_{LV} – поверхностное натяжение жидкого инфильтрата, Θ - краевой угол смачивания инфильтратом матрицы, r – радиус поры, Φ - пористость.

Исходя из формул (1), (2) и (3) можно резюмировать, что глубина инфильтрации, особенно при отсутствии избыточного внешнего давления напрямую определяется распределением пор по размерам в инфильтруемой углеродной матрице.

Процессы химической инфильтрации характеризуются, как параметрами массопереноса инфильтрата к реагирующей матрице, так и скоростью их химического взаимодействия с образованием требуемого соединения. В этой связи, возможность тонкого управляемого регулирования реакционной способности матрицы по отношению к инфильтрату, является важным критерием для получения композитов с равномерным распределением физико-химических и физико-механических свойств.

Таким образом, для газофазной модификации УУКМ или получения ККМ методом реактивной инфильтрации расплавом необходимо иметь возможность получения углеродных структур на основе полимерных матриц, как с контролируемым распределением пор по размерам, так и с контролируемой реакционной способностью.

Материалы и методы

В качестве исходных реагентов использовали фенол, мета-крезол, пара-крезол, параформальдегид, этиленгликоль, пара-толуолсульфохлорид, эвтектическую смесь состава $ZrSi_9$ и порошок отожжённого Al_2O_3 . Синтез резольных смол проводили при $65^\circ C$ до достижения коэффициента преломления смолы равного 1,58. Резольные смолы на основе фенола, частичной замены фенола мета-крезолом и пара-крезолом обозначали как ФС, мКС и пКС, соответственно. Для формирования углеродной матрицы с развитой пористой структурой в качестве порообразователя использовали этиленгликоль, а в качестве катализатора поликонденсации пара-толуолсульфохлорид. Порообразующие композиции на основе чистой фенолформальдегидной смолы и с частичным замещением фенола на мета-крезол или пара-крезол обозначали как ФЭТ, мКЭТ и пКЭТ, соответственно. Формирование пористой структуры проводили при различных температурах стадии микрофазового разделения, с последующим доотверждением при $180^\circ C$ в атмосфере воздуха и пиролизом в атмосфере аргона по температурно-временному режиму, рассчитанному на основании термокинетических исследований [4].

Дифференциальную сканирующую калориметрию проводили на приборе DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия) в динамической атмосфере азота (150 мл/мин) или аргона (150 мл/мин). Дифференциальную сканирующую калориметрию при температурах выше $600^\circ C$ и в тиглях высокого давления, а также термогравиметрию проводили на приборе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия) в динамической атмосфере аргона (150 мл/мин) или синтетического воздуха (150 мл/мин). Время гелеобразования определяли с использованием гель-таймера GelNorm (Gel Instruments, Швейцария). Изменение линейных размеров при усадке измеряли с использованием термомеханического анализатора TMA 402 F1 Hyperion.

Микроструктуру образцов исследовали на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA 10 (Carl Zeiss, Великобритания).

Результаты

На начальном этапе были синтезированы и охарактеризованы резольные смолы. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Свойства резольных смол

Маркировка смолы	Мольное соотношение ароматических спиртов			Время синтеза, часы	Вязкость, Па*с	Время гелеобразования при 90°C, мин
	Фенол	м-Крезол	п-Крезол			
ФС	1	-	-	19	7,5±0,1	120±2
мКС	0,66	0,33	-	8	12,5±0,1	75±2
пКС	0,66	-	0,33	20	6,7±0,1	138±2

Как видно из таблицы 1, при меньшем времени синтеза резольной смолы на основе частичной замены фенола мета-крезолом, вязкость её выше, а время гелеобразования ниже по сравнению с другими резольными смолами. Данный факт указывает на ускорение реакции поликонденсации резольной смолы в случае наличия в системе мета-крезола. Наблюдаемое явление может быть обусловлено положительным индуктивным эффектом метильной группы. Нахождение метильной группы в пара-положении крезолола замедляет реакцию поликонденсации, что видно, как из наименьшей вязкости, так и из наибольшего значения времени гелеобразования при максимальном времени синтеза смолы пКС.

Реакционная способность порообразующих композиций на основе соответствующих смол сохраняет такую же тенденцию. Так, время гелеобразования при 70°C порообразующих композиций на основе смол ФС, мКС и пКС равны 20±2, 11±2 и 64±2 минутам, соответственно.

В порообразующих композициях, за счёт наличия условно инертного низкомолекулярного компонента (этиленгликоля) и термореактивного компонента, в качестве которого выступает резольная смола, могут наблюдаться процессы микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией (МРИП) [5]. Морфология продуктов МРИП будет определяться в первую очередь такими факторами, как изменение энтальпии смешения компонентов и изменение их динамической симметрии. В этой связи, изменение скорости реакции отверждения термореактивного компонента, обусловленное либо изменением температуры, либо реакционной способностью резольной смолы, будет иметь существенное влияние на продукты МРИП и распределение этиленгликоля в отверждённой полимерной матрице. Вследствие того, что этиленгликоль при доотверждении и последующем пиролизе удаляется из системы, оставляя за собой поры, скорость отверждения резольной составляющей будет определять и пористую структуру пиролизатов.

Стоит отметить, что пористая структура, сформированная на стадии МРИП, сохраняется после пиролиза только при достаточной степени отверждения полимерного остова. Так, пиролиз сразу после достижения основного изменения структурной морфологии вследствие микрофазового разделения, т.е. после достижения полимерной основой времени гелеобразования, приводит к «схлопыванию» образованных пор [4].

В таблице 2 представлены данные по совокупному объёму пор пиролизатов, полученные на основе порообразующих композиций с различными резольными смолами и при различных температурах МРИП.

Таблица 2

Совокупный объем пор по радиусу пиролизатов

Маркировка образца	T _{ONSET} ¹ , °C	T _{МРИП} ² , °C	Совокупный объем пор для радиуса пор ³ , см ³ /г		
			<10 нм	<50 нм	<250 нм
МКЭТ	74±1	60	0,017	0,337	0,451
ФЭТ	76±1	50	0,000	0,072	0,118
		60	0,006	0,118	0,181
		70	0,024	0,320	0,414
пКЭТ	77±1	60	0,000	0,137	0,223

¹Экстраполированная температура начала отверждения, полученная методом ДСК в тиглях высокого давления, ²Температура микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией, ³Данные получены с использованием метода термопорометрии [6]

Как видно из таблицы 2, повышение температуры МРИП приводит к увеличению совокупного объема мезо- и макропор с радиусом до 250 нм. С другой стороны размеры макропор с радиусом выше 250 нм, фиксируемые растровой электронной микроскопией, наоборот, увеличиваются с уменьшением температуры МРИП [5]. Стоит отметить, что при изменении реакционной способности резольной составляющей посредством частичной замены фенола крезолами, на микрофотографиях РЭМ также фиксируется увеличение размера пор выше 250 нм с уменьшением реакционной способности резольной смолы при одинаковой температуре МРИП [7]. Однако, как видно из таблицы 2, совокупный размер мезо- и макропор с радиусом от 10 до 250 нм увеличивается при частичной замене фенола крезолами, при этом для мета-крезола характерно более существенное увеличение пор, чем для паракрезолола. Наблюдаемое явление может быть связано с различным вкладом в энтальпию смешения крезолов по сравнению с фенолом, что отражается на процессе микрофазового разделение и, как следствие, на продуктах пиролиза. Так, разница в параметрах растворимости, рассчитанных на основании аддитивных вкладов групп [8], составляет порядка 5%.

Полученные пиролизаты были исследованы методом термического анализа в окислительной атмосфере (Oxyreactive thermal analysis). Данный метод позволяет идентифицировать различные углеродные структуры и проследивать степень их дефектности [9]. На рисунке 1 представлены кривые ДСК сгорания порообразующих композиций на основе резольной смолы ФС, полученные после стадий МРИП при различных температурах, и, для сравнения, образца пиролизованной смолы ФС.

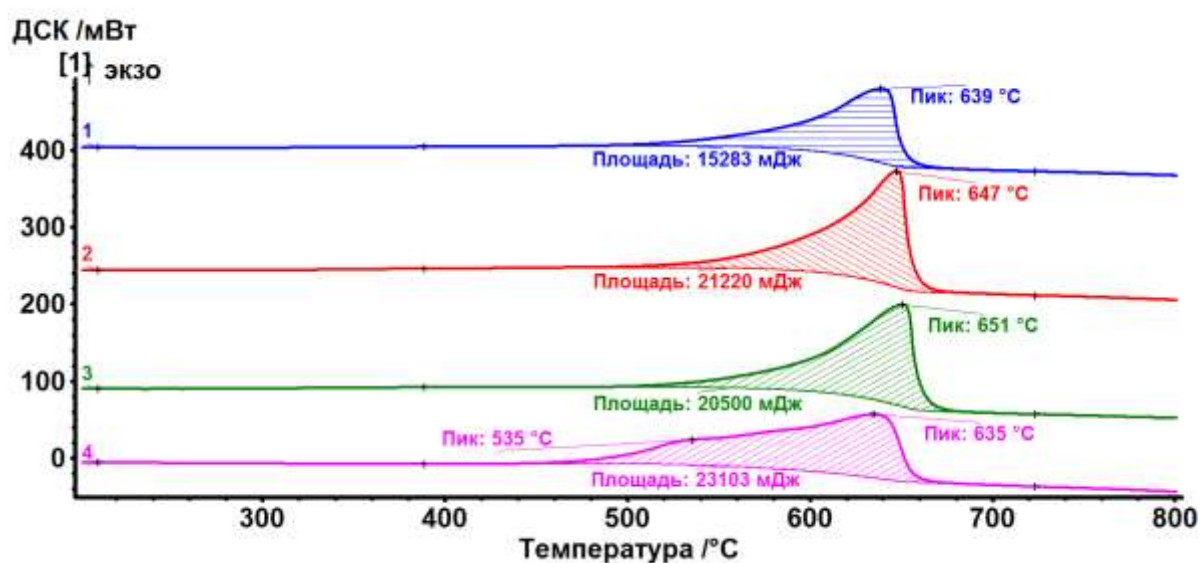


Рис.1 - ДСК-кривые сгорания образцов пиролизатов порообразующих композиций (ФЭТ) при температурах МРИП: 1) 50°C, 2) 60°C, 3) 70°C. 4) - образец пиролизованной смолы ФС.

Как видно из рис.1, ДСК-кривые сгорания пиролизатов порообразующих композиций характеризуются одним эффектом с одним ярковыраженным максимумом при температурах от 639 до 651°C, причём увеличение температуры МРИП приводит к его увеличению. Повышение температуры максимума пика сгорания может говорить об уменьшении степени дефектности графитовой матрицы [10]. Стоит отметить, что сгорание пиролизованной смолы характеризуется суперпозицией эффектов, как минимум с двумя максимумами пиков. Наблюдаемые закономерности могут быть связаны с возникновением дополнительных дефектов при пиролизе

резольной смолы вследствие её существенной усадки и уменьшения плотности. Так, на рисунке 2 представлены температурные зависимости относительной плотности образцов порообразующих композиций и исходных резольных смол при нагреве в инертной атмосфере.

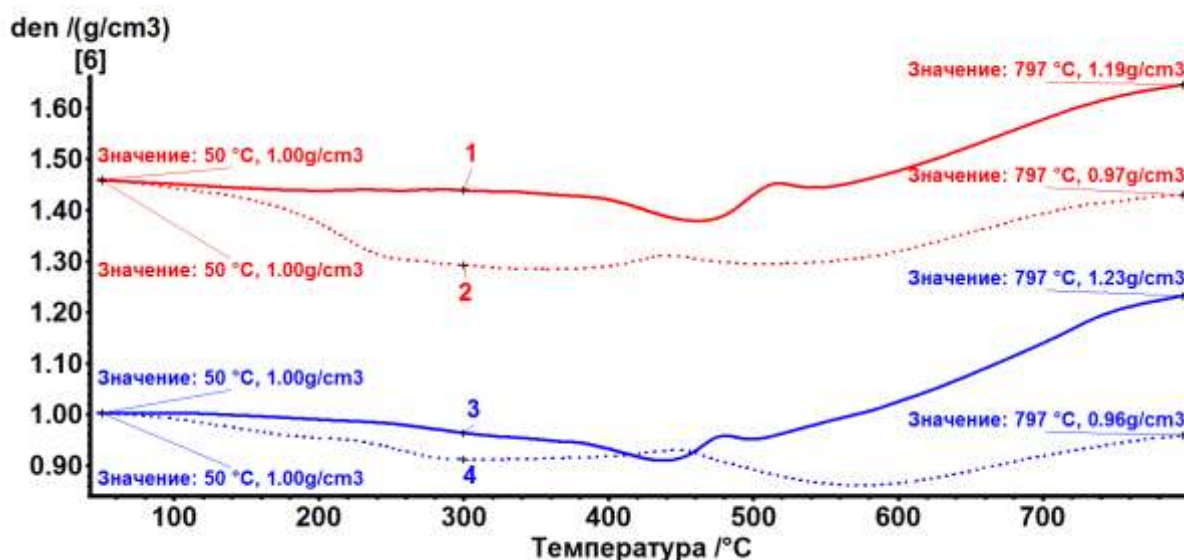


Рис.2 - Зависимости относительной плотности при нагреве в инертной атмосфере образцов: 1) смола ФС, 2) порообразующая композиция ФЭТ с температурой $t_{\text{МРИП}}=60^{\circ}\text{C}$, 3) смола мКС, 4) порообразующая композиция мКЭТ с температурой $t_{\text{МРИП}}=60^{\circ}\text{C}$

Как видно из рис.2, пиролиз резольных смол приводит к увеличению исходной плотности, тогда как флуктуация значений плотности в процессе пиролиза обусловлена несинхронным уменьшением массы за счёт выделения низкомолекулярных продуктов и химической усадки. В случае порообразующих композиций, плотность при 797°C остаётся практически равной плотности при комнатной температуре, даже с незначительным уменьшением.

Можно предположить, что наличие в порообразующих композициях «мобильного» этиленгликоля не приводит к существенному изменению

плотности в процессе пиролиза и, как следствие, возникновению дополнительных дефектов вследствие внутренних напряжений из-за усадки.

Полученные пиролизаты порообразующих композиций были исследованы на реакцию по отношению к карбидообразующей эвтектической смеси состава $ZrSi_9$. Результаты представлены на рис.3.

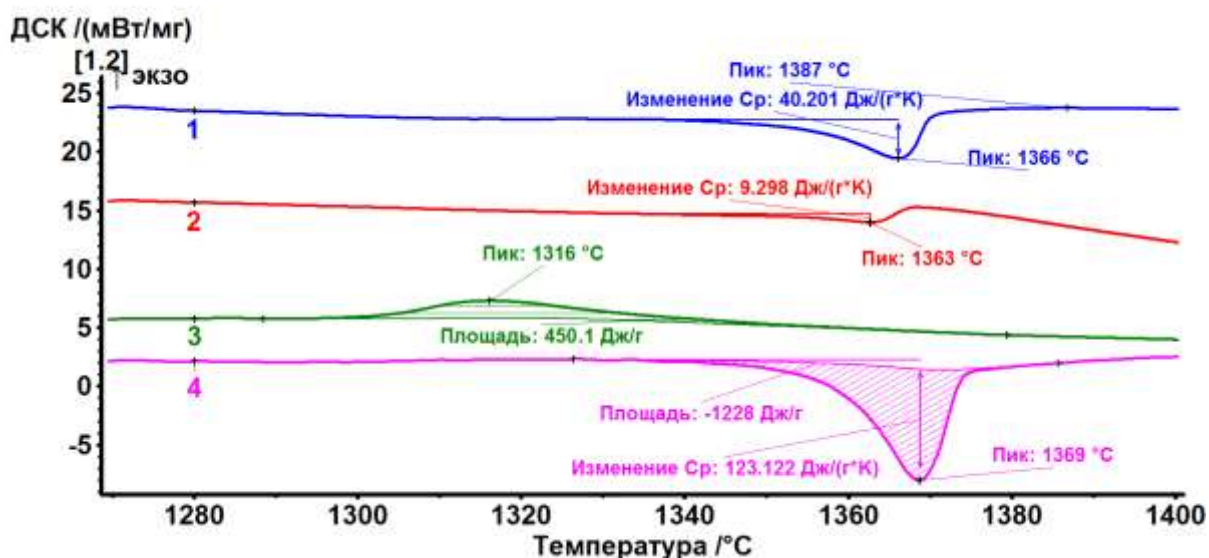


Рис.3 – ДСК-кривые взаимодействия эвтектического состава $ZrSi_9$ с пиролизатами: 1) ФС, 2) ФЭТ с $t_{МРИП}=60^{\circ}C$, 3) МКЭТ с $t_{МРИП}=70^{\circ}C$. 4) – плавление $ZrSi_9$.

Как видно из рис.3 взаимодействие эвтектической смеси состава $ZrSi_9$ с пиролизатами в основном сопровождается суперпозицией двух эффектов – эндотермического эффекта плавления $ZrSi_9$ и экзотермического эффекта реакции карбидообразования. Наличие суперпозиций различных по знаку тепловых эффектов не позволяет использовать значения их площадей, поэтому для косвенной оценки параметров взаимодействия использовали значения повышения теплоёмкости (ΔC_p) при плавлении $ZrSi_9$.

Как видно из рис.3, ΔC_p порообразующей композиции (кривая 2), меньше, чем ΔC_p соответствующей резольной смолы (кривая 1). Данный факт, возможно, указывает на возрастание реакционной способности

углеродной матрицы в пиролизате порообразующей композиции по сравнению с пиролизатом исходной резольной смолы. Наблюдаемые явления могут быть обусловлены наличием развитой пористой структуры в пиролизате порообразующей композиции и, как следствие, повышенному капиллярному давлению, являющегося ключевым фактором массопереноса при реакции жидкого расплава эвтектики с углеродной матрицей пиролизата. Ещё более развитая пористая структура в случае пиролизатов на основе состава мКЭТ (таблица 2), возможно, приводит к полному исчезновению пика плавления эвтектики и смещению экзотермического эффекта в низкотемпературную область с максимумом при 1316°C.

Выводы

В работе исследована возможность получения углеродных матриц с различными параметрами массопереноса и реакционной способностью, как к окислителям (кислород воздуха), так и к восстановителям (карбидообразующий эвтектический расплав). Показано, что увеличение реакционной способности термореактивной составляющей порообразующей композиции, в которой наблюдаются процессы микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией, приводит к уменьшению размеров макропор выше 250 нм, фиксируемых методом растровой электронной микроскопии. С другой стороны, в случае увеличения реакционной способности термореактивной составляющей посредством повышения температуры МРИП, совокупный объем пор с радиусом от 10 до 250 нм увеличивается. Частичная замена фенола крезолами, независимо от влияния на реакционную способность, также приводит к повышению совокупного объема пор с радиусом от 10 до 250 нм. Наличие в порообразующих композициях этиленгликоля приводит к образованию менее дефектных структур, вероятно, вследствие отсутствия при пиролизе существенного изменения плотности из-за усадки. Пористая структура пиролизатов порообразующих композиций приводит к увеличению реакционной

способности по отношению к карбидообразующей эвтектической смеси, что, вероятно, обусловлено, увеличением капиллярного давления, являющегося основной движущей силой процессов массопереноса при взаимодействии жидкой смеси и углеродной матрицы.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-01163.

Литература

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

2. Caccia M., Narciso J. Key Parameters in the Manufacture of SiC-Based Composite Materials by Reactive Melt Infiltration //Materials, 2019, v.12, 2425;

3. Garcia-Bengochea I., Lovell C.W., Wood L.E., Altschaeffl A.G. The relation between permeability and pore size distribution of compacted clayey silts //Interim Report, Purdue University, West Lafayette, Indiana, April 4, 1978, 179 p.

4. Хасков М.А., Шестаков А.М., Синяков С.Д., Сорокин О.Ю., Гуляев А.И., Зеленина И.В. Термокинетические исследования формирования углеродной матрицы - прекурсора для реактивной инфильтрации расплавом //Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2018. Т. 61. № 11. С. 31-37.

5. Хасков М.А. , Сульянова Е.А., Гуляев А.И., Зеленина И.В. Влияние условий стадии микрофазового разделения в системе резольная смола/этиленгликоль на свойства пиролизатов //Неорганические материалы, 2020, №4, Принята к печати.

6. Khaskov M.A., Gulyaev A.I., Sinyakov S.D., Ponomarenko S.A. The using of thermal analysis methods for study of pore formation in the system resol phenol-formaldehyde resin – Ethylene glycol –p-toluenesulfonyl chloride // Materials Chemistry and Physics.2019. V.233. P.236–241.

7. Хасков М.А., Давыдова Е.А., Валуева М.И., Синяков С.Д. Влияние реакционной способности терморезактивной составляющей в системе резольная смола/этиленгликоль на свойства пиролизатов //Журнал прикладной химии, 2020, Принята к печати

8. Properties of polymers their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions / by D. W. van Krevelen and K. te Nijenhuis. – 4th edition, 1031 p.

9. Хасков М.А. Реакции внедрения и карбидообразования в системах графит - литий и фуллерит (C₆₀; C₇₀) – литий: автореф. дис. канд.хим.наук. М.: МГУ, 2008. 23 с.

10. Cebulak S., Gawęda A., Langier-Kuźniarowa A. Oxyreactive Thermal Analysis of Dispersed Organic Matter, Kerogen and Carbonization Products A Tool for Investigation of the Heated Rock Masses // Journal of Thermal Analysis, 1999, V.56, v.917-924

УДК 678

Полимерный композиционный материал-конструкция для снижения шума авиационных двигателей на местности

Шульдешов Е.М.¹, к.т.н.; Краев И.Д.¹; Петрова А.П.¹, д.т.н.;

Сорокин А.Е.¹, к.т.н.

¹ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ (ФГУП «ВИАМ»)»

Аннотация: Статья посвящена проблеме снижения шума воздушных судов на местности. В качестве одного из возможных решений предложен вариант применения разработанного во ФГУП «ВИАМ» полимерного композиционного материала-конструкции, сочетающего резонансный и диссипативный вид поглощения акустических волн. Это позволяет повысить эффективность системы шумоглушения, а также проводить настройку акустических характеристик материала-конструкции без изменений габаритных и прочностных параметров конструкции.

Ключевые слова:

звукопоглощающий материал, коэффициент звукопоглощения, частотный диапазон, прочность на сжатие, гигроскопичность, поверхностная плотность

Нормы по уровню шума на местности, принимаемые комитетом охраны окружающей среды от воздействия авиации (КАЕП) международной организации гражданской авиации (ИКАО), формально носят рекомендательный характер. Однако местные законодательные акты большинства развитых стран гармонизированы с требованиями КАЕП ИКАО. В случае эксплуатации не соответствующих этим требованиям воздушных судов (ВС), как правило, либо взимают дополнительный экологический налог, что делает экономически не целесообразным использование таких судов, либо вовсе запрещают их применение. Таким образом, развитие гражданской авиации неразрывно связано со снижением шума ВС.

В современных ВС с турбовентиляторными двигателями одним из основных источников шума является вентилятор двигательной установки как в задней так и в передней полусфере. Одним из наиболее эффективных способов снижения шума вентилятора двигательной установки (ДУ) является использование в газоздушных каналах звукопоглощающих конструкций (ЗПК), структура которых оптимизирована таким образом, чтобы распространяемый шум экспоненциально затухал при прохождении в канале, облицованном ЗПК.

В России в настоящее время используют различные модификации резонансных ЗПК, включающих в себя перфорированную обшивку, наполнитель (сотовый, трубчатый и т.д.) и сплошную заднюю обшивку. Недостатком данных ЗПК является узкий частотный диапазон эффективного звукопоглощения. Постоянное ужесточение требований КАЕП ИКАО привели к необходимости создания сначала двухслойных, а затем и трехслойных ЗПК для расширения частотного диапазона. Однако увеличение количества слоев сопровождается увеличением массы и трудоемкости изготовления ЗПК.

ЗПК, и как следствие материалам, из которых их изготавливают, необходим следующий комплекс свойств: высокие акустические и прочностные характеристики, низкая плотность, устойчивость материала к воздействию загрязнения, влаги, агрессивных жидкостей. Важными преимуществами являются возможность изменения акустических характеристик при сохранении габаритных параметров, а также прочностных характеристик ЗПК на стадиях доводки двигателей.

За рубежом для решения описанной задачи фирмой Hexcel (США) был разработан материал, представляющий собой сотовый наполнитель с расположенной в каждой его ячейке воздухопроницаемой мембраной, выступающей в качестве акустической сетки, получившей название Acousti-Cap. Данное решение позволило значительно расширить частотный диапазон эффективного звукопоглощения однослойных ЗПК, снизив массу и трудоемкость изготовления по сравнению с двухслойными и трехслойными резонансными ЗПК. При этом имеется возможность настройки акустических характеристик в процессе создания двигателя без существенного изменения прочностных и габаритных характеристик за счет изменения параметров акустической сетки, а также высоты её расположения.

Во ФГУП ВИАМ был разработан полимерный композиционный звукопоглощающий материал-конструкция предназначенный для применения в ЗПК двигательной установки ВС, состоящий из сотового наполнителя марки ССП-1-8Т и пористой вставки, пропитанной гидрофобизирующим составом, расположенным внутри каждой ячейки наполнителя таким образом, чтобы достичь максимальных акустических характеристик при минимальной поверхностной плотности. Материалу присвоена марка ВЗМК-1.

Структура ВЗМК-1 представлена на рисунке 1 (изометрическая проекция) и рисунке 2 (вид сбоку). Цифры на фигурах обозначают:

1 – сотовый наполнитель;

2 – пористая вставка;

3, 4 – воздушные полости.

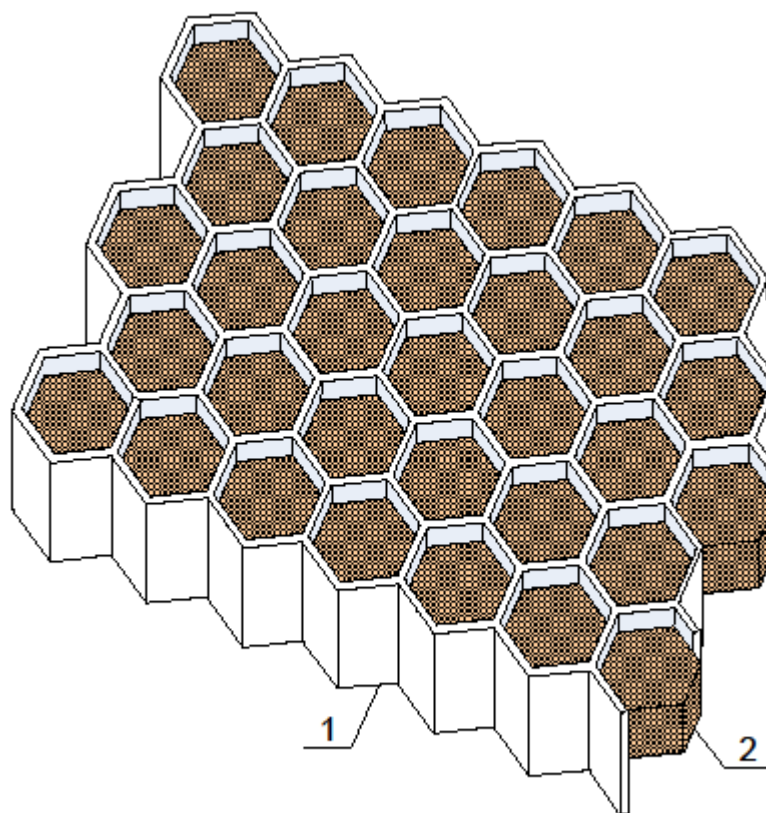


Рисунок 1 - Изометрическая проекция звукопоглощающего материала

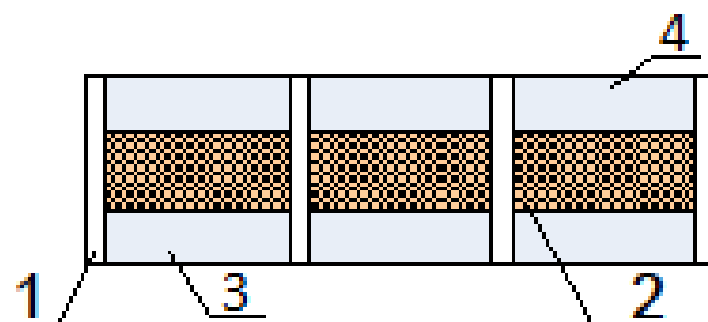


Рисунок 2 - Звукопоглощающий материал вид сбоку

ВЗМК-1 имеет рабочую температуру 150 °С, среднюю поверхностную плотность 3800 г/м², объемную плотность 0,12-0,14 г/см³, влагопоглощение

при $\phi=98\%$ (в течение трех суток) в среднем 0,86% и является самозатухающим.

Коэффициент звукопоглощения материала ВЗМК-1 представлен в таблице 1.

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

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

В настоящее время во ФГУП «ВИАМ» налажен серийный выпуск ВЗМК-1. Процесс изготовления включает разрезание и размещение звукопоглощающего наполнителя, размеры которого выбираются заказчиком внутри слоя ячеистой структуры и приклеивание указанного наполнителя к стенкам ячеек, при этом разрезают и размещают внутри слоя ячеистой структуры звукопоглощающий наполнитель не отдельной ячейки, а всей панели за одну операцию. Звукопоглощающий наполнитель располагают на заданной высоте посредством вдавливания поверх него второго слоя из полимерного материала, с последующим его удалением, после чего проводят гидрофобизацию звукопоглощающего наполнителя и его приклеивание к стенкам ячеек посредством пропитки гидрофобизирующего состава, который не только повышает стойкость к воздействию окружающей среды и агрессивных сред, но также позволяет повысить акустические характеристики и приклеить пористую вставку к стенкам ячеек.

Применение серийно производимого сотового наполнителя и предложенной компоновки материала (со свободными от наполнителя торцами ребер) позволяют сохранить существующую технологию изготовления ЗПК, а также заложенную в них прочность, что значительно снижает стоимость внедрения материала.

В процессе создания двигательной установки, как правило, происходит изменение характеристик (например, площади размещения ЗПК, изменение оборотов двигателя на определенных режимах и т.д.), что требует, в том числе, акустической доводки изделия с утвержденными прочностными и габаритными характеристиками. Применяемые на данный момент резонансные ЗПК характеризуются четырьмя основными геометрическими параметрами: диаметром отверстий, толщиной перфорированного листа, процентом перфорации (отношение площади отверстий к площади перфорированного листа) и высотой сотового заполнителя. Таким образом, настройка ЗПК резонансного типа зачастую приводит к изменению прочностных показателей, что затрудняет дальнейший процесс доводки изделия.

Иная картина наблюдается при использовании ЗПК с применением ВЗМК-1 - за счет наличия внутри ячеек сотопласта наполнителя гомогенного типа, присутствует как поглощение диссипативного, так и резонансного типа, что дает, во-первых, широкий рабочий диапазон, а также позволяют проводить настройку акустических характеристик материала без изменения параметров, влияющих на прочность, таких как толщина и пористость наполнителя, а также его расположение в ячейке.

Таким образом можно сделать вывод, что ЗПК с применением ВЗМК-1 обладает преимуществами как традиционных резонансных ЗПК (высокая прочность и стойкость к эксплуатационным воздействиям) так и зарубежного аналога (возможность настройки акустических характеристик без изменения габаритных и прочностных свойств).

Системные требования: Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/Vista/7; Adobe Reader; дисковод CD-ROM; 10 Мб; Загл. с экрана.

Использованное программное обеспечение: Microsoft Office Word 2010

Статьи представлены в авторской редакции

За содержание статей, точность приведенных фактов и цитирование
несут ответственность авторы публикаций

Объем издания: 10 Мб.

Тираж 100 экз.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,
Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»
ГНЦ РФ)

Изд-во ФГУП «ВИАМ»

admin@viam.ru

МИНИСТЕРСТВО СВЯЗИ И МАССОВЫХ
КОММУНИКАЦИЙ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ СВЯЗИ, ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
И МАССОВЫХ КОММУНИКАЦИЙ

ФГУП НТЦ "ИНФОРМРЕГИСТР"

РЕГИСТРАЦИОННОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО
обязательного федерального экземпляра
электронного издания

№ 61546

Электронное издание на 1 CD-R
«Полимерные композиционные материалы
для авиакосмической отрасли: Всероссийская научно-
техническая конференция, 6 декабря 2019 г.: материалы
конференции: электронное издание. Москва, 2019.
ISBN 978-5-905217-55-5» (© 2019 ФГУП "ВИАМ")

зарегистрировано 27 января 2020 г. и ему присвоен
номер государственной регистрации 0322000225.

Производитель: ФГУП "Всероссийский научно-
исследовательский институт авиационных материалов".



И. о. директора ФГУП НТЦ "Информрегистр"

Т.В. Плещачева

Дата выдачи: 27 января 2020 г.